

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

BRUNNO CESAR PEREIRA ROCHA

**EFEITOS DE MACRONUTRIENTES NA PRODUÇÃO, COMPOSIÇÃO
QUÍMICA E QUALIDADE DA BEBIDA DE GRÃOS DE *Coffea arabica* L.**

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2024

BRUNNO CESAR PEREIRA ROCHA

**EFEITOS DE MACRONUTRIENTES NA PRODUÇÃO, COMPOSIÇÃO
QUÍMICA E QUALIDADE DA BEBIDA DE GRÃOS DE *Coffea arabica* L.**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, para obtenção do título de Doctor *Scientiae*.

Orientador: Hermínia Emília Prieto Martinez

Coorientadores: Renata Cássia Campos

Paulo Roberto Cecon

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2024

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

R672e
2024
Rocha, Brunno Cesar Pereira, 1995-
Efeitos de macronutrientes na produção, composição
química e qualidade da bebida de grãos de *Coffea arabica* L. /
Brunno Cesar Pereira Rocha. – Viçosa, MG, 2024.
1 tese eletrônica (156 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Hermínia Emília Prieto Martinez.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Agronomia, 2024.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.629>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Café - Nutrição. 2. Nutrição mineral. 3. Café -
Crescimento. 4. Grãos - Qualidade. 5. Absorção. 6. Nutrientes.
7. Café - Composição. I. Martinez, Hermínia Emília Prieto,
1956-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia.
III. Título.

CDD 22. ed. 633.73

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552


BRUNNO CESAR PEREIRA ROCHA

**EFEITOS DE MACRONUTRIENTES NA PRODUÇÃO, COMPOSIÇÃO
QUÍMICA E QUALIDADE DA BEBIDA DE GRÃOS DE *Coffea arabica***

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, para obtenção do título de Doctor Scientiae.


APROVADA: 29 de maio de 2024.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 **BRUNNO CESAR PEREIRA ROCHA**
Data: 02/10/2024 19:07:08-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Brunno Cesar Pereira Rocha

Autor

Documento assinado digitalmente
 **HERMINIA EMILIA PRIETO MARTINEZ**
Data: 02/10/2024 20:47:42-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Hermínia Emília Prieto Martinez

Orientador

Aos meus pais, Antônio Carlos e Vanda, por toda confiança e incentivo. Aos meus irmãos Alexander e Matheus, por quem tenho grande orgulho e admiração.

Para meu amor Ana Luísa, por ter me apoiado e incentivado durante todo o período.

Ofereço e dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, Senhor de todas as coisas, por me fazer lembrar de sua palavra todos os dias, por ter me salvado e por estar comigo. Sou grato pelo que Ele tem feito em minha vida e por estar presente em todos os momentos difíceis e importantes da minha vida, me dando confiança e tranquilidade para superar os obstáculos.

Aos meus pais Antônio Carlos e Vanda por terem me proporcionado educação, amor, ética, perseverança e a compreensão do valor do trabalho para o homem e para a sociedade. Agradeço pelos inúmeros ensinamentos.

Agradeço ao meu amor, Ana Luísa Saraiva, por ter me encorajado, apoiado e dedicado tempo, carinho e companheirismo durante todo o período do doutorado.

À Universidade Federal de Viçosa e ao e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia pela oportunidade de realizar a pós-graduação junto à instituição, proporcionando grandes oportunidades de crescimento profissional.

A minha orientadora, professora Hermínia Emília Prieto Martinez pela orientação, ensinamento, confiança, paciência e compreensão que serviram de estímulo para minha formação profissional. Por ter acreditado em minha capacidade desde o primeiro encontro, ainda no mestrado, e por me apoiar a continuar o doutorado. Aos professores Coorientadores, Renata Cássia Campos e Paulo Roberto Cecon, pela orientação, sugestão e ajuda durante a condução desse trabalho.

Agradeço à também aos amigos Klever Silveira, Marcos Castro, Paulo Henrique, Daniel Ferreira e aos meus estagiários Daniel Pereira e Lucas do Valle por terem sempre me apoiado e me auxiliado em todas as fases da minha pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“O único lugar aonde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário”.

(Albert Einstein)

BIOGRAFIA

Brunno Cesar Pereira Rocha, filho de Antônio Carlos Rocha e Vanda Batista Pereira Rocha, nasceu em 21 de novembro de 1995 em Monte Carmelo-MG.

Graduou-se em agronomia pela Universidade Federal de Uberlândia – Campus Monte Carmelo (UFU) em 2017.

Em 2017, ingressou no programa de pós-graduação em Fitotecnia na Universidade Federal de Viçosa (UFV), oportunidade em que obteve, em 2019, o título de Magister Scientiae.

Em agosto de 2019, iniciou o curso de Doutorado no Programa de Pós-graduação em Fitotecnia, na Universidade Federal de Viçosa (UFV), submetendo-se à defesa de tese em 29 de maio de 2024.

RESUMO

ROCHA, Brunno Cesar Pereira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2024. **Efeitos de macronutrientes na produção, composição química e qualidade da bebida de grãos de *Coffea arabica* L.** Orientador: Hermínia Emília Prieto Martinez. Coorientadores: Renata Cássia Campos e Paulo Roberto Cecon.

A nutrição mineral é essencial para o crescimento vegetativo e produção de grãos de alta qualidade em cafeeiros, sendo que desequilíbrios nutricionais afetam diretamente a qualidade do café. Tanto deficiências quanto excessos de nutrientes podem comprometer a produtividade e a qualidade do grão. No entanto, são escassas as pesquisas sobre o impacto dos nutrientes P, Ca, Mg e S na cultura do café. Dois experimentos foram conduzidos em casa de vegetação com variedades de café (Oeiras, Paraíso, Aranãs e Catuaí) para investigar a relação entre a nutrição mineral desses nutrientes, a composição química, a qualidade da bebida e a produção de grãos (*Coffea arabica* L.). No experimento 1, avaliou-se a restrição de Ca e Mg, e no experimento 2, a restrição de P e S. Foram medidos parâmetros como concentração de nutrientes nas folhas, produção por planta, atividade da polifenoloxidase (PPO), potássio lixiviado (Klix), condutividade elétrica (CE), acidez total titulável (ATT), pH, índice de coloração (IC), açúcares solúveis totais (AST), redutores (AR), não redutores (ANR), fenóis totais, lipídios totais e frações lipídicas, além de avaliação sensorial. Os resultados mostraram que as variedades responderam de maneira diferente à disponibilidade de Ca e Mg. A Aranãs destacou-se como a mais produtiva, com redução na produção de grãos e na concentração de Ca e Mg nas folhas nos tratamentos sob restrição desses nutrientes. A restrição de Ca aumentou CE e Klix e reduziu a atividade da PPO. Já a restrição de Mg reduziu AST, ANR, lipídios totais e triacilgliceróis, e aumentou a atividade da PPO. No caso das restrições de P e S, não houve alterações significativas na produção por planta, com uma pequena redução na concentração foliar desses nutrientes (em média 14,7% para P e 9,6% para S). A restrição de P reduziu ANR, AST, lipídios totais e triacilgliceróis, enquanto os pequenos níveis de restrição de S não resultaram em alterações químicas relevantes. A atividade da PPO variou entre as variedades, dificultando generalizações. No entanto, os escores

sensoriais foram bons, sem relação direta com a composição química. No tratamento com deficiência de P e S, verificou-se uma tendência para cafés com maiores valores de CE e Klix, além de menores índices de coloração, açúcares e notas sensoriais. A Paraíso se destacou nos tratamentos com restrição de P e S, apresentando notas sensoriais superiores e altos níveis de ANR, sugerindo uma resposta positiva ao estresse nutricional devido à sua genética. No experimento 2, a Oeiras obteve a maior pontuação sensorial no tratamento completo, embora tenha sido superada por outras variedades sob restrição de P e S. Oeiras e Aranãs, sob restrição de Ca, e Aranãs, sob restrição de Mg, apresentaram os maiores escores sensoriais, indicando que cada variedade responde de forma única às condições nutricionais. Esses resultados sugerem que a seleção cuidadosa de variedades, combinada com práticas nutricionais adequadas, pode otimizar a experiência sensorial do café. O efeito dos componentes químicos no sabor da bebida depende do equilíbrio entre as quantidades e proporções desses compostos, variando conforme a situação e as condições nutricionais impostas.

Palavras-chave: Absorção de nutrientes; Características químicas; Macronutrientes; Nutrição vegetal.

ABSTRACT

ROCHA, Brunno Cesar Pereira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May 2024. **Effects of macronutrients on the production, chemical composition and beverage quality of arabica coffee beans.** Adviser: Hermínia Emília Prieto Martinez. Co-advisers: Renata Cássia Campos and Paulo Roberto Cecon.

Mineral nutrition is essential for vegetative growth and production of high-quality coffee beans, and nutritional imbalances directly affect coffee quality. Both nutrient deficiencies and excesses can compromise productivity and bean quality. However, there is little research on the impact of the nutrients P, Ca, Mg and S on coffee crops. Two experiments were conducted in a greenhouse with coffee varieties (Oeiras, Paraíso, Aranãs and Catuaí) to investigate the relationship between the mineral nutrition of these nutrients, chemical composition, beverage quality and bean production (*Coffea arabica* L.). In experiment 1, Ca and Mg restriction was evaluated, and in experiment 2, P and S restriction. Parameters such as nutrient concentration in leaves, production per plant, polyphenol oxidase (PPO) activity, leached potassium (Klix), electrical conductivity (EC), total titratable acidity (TTA), pH, color index (CI), total soluble sugars (AST), reducing sugars (AR), non-reducing sugars (ANR), total phenols, total lipids and lipid fractions, in addition to sensory evaluation, were measured. The results showed that the varieties responded differently to Ca and Mg availability. Aranãs stood out as the most productive, with reduced grain production and Ca and Mg concentration in leaves in treatments under restriction of these nutrients. Ca restriction increased EC and Klix and reduced PPO activity. Mg restriction reduced AST, ANR, total lipids and triacylglycerols and increased PPO activity. In the case of P and S restrictions, there were no significant changes in production per plant, with a small reduction in the foliar concentration of these nutrients (on average 14.7% for P and 9.6% for S). P restriction reduced ANR, AST, total lipids and triacylglycerols, while low levels of S restriction did not result in relevant chemical changes. PPO activity varied among varieties, making generalizations difficult. However, sensory scores were good, with no direct relationship to chemical composition. In the treatment with P and S deficiency, there was a tendency for coffees with higher CE and Klix values, in addition to lower color,

sugar and sensory scores. The Paraíso variety stood out in the treatments with P and S restriction, presenting higher sensory scores and high levels of ANR, suggesting a positive response to nutritional stress due to its genetics. In experiment 2, Oeiras obtained the highest sensory score in the complete treatment, although it was surpassed by other varieties under P and S restriction. Oeiras and Aranãs, under Ca restriction, and Aranãs, under Mg restriction, presented the highest sensory scores, indicating that each variety responds uniquely to nutritional conditions. These results suggest that careful selection of varieties, combined with appropriate nutritional practices, can optimize the sensory experience of coffee. The effect of chemical components on the flavor of the beverage depends on the balance between the quantities and proportions of these compounds, varying according to the situation and the imposed nutritional conditions.

Keywords: Nutrient absorption; Chemical characteristics; Macronutrients; Plant nutrition.

Sumário

INTRODUÇÃO GERAL	14
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17
CAPÍTULO 1 - EFEITOS DO CÁLCIO E MAGNÉSIO NA PRODUÇÃO, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E QUALIDADE DA BEBIDA DE GRÃOS DE <i>Coffea arabica</i>.....	20
RESUMO	21
ABSTRACT.....	23
1. INTRODUÇÃO	25
2. MATERIAIS E MÉTODOS	28
2.1. Variedades empregadas.....	28
2.2. Sistema de cultivo e condução do experimento.....	28
2.3. Estado nutricional das plantas e avaliação nutricional dos grãos	32
2.4. Produção	33
2.5. Análise Sensorial	34
2.6. Atividade da Polifenoloxidase	35
2.7. Potássio lixiviado e condutividade elétrica.....	35
2.8. Acidez Titulável e Potencial hidrogeniônico (pH).....	36
2.9. Índice de coloração.....	36
2.10. Açúcares solúveis totais, redutores e não-redutores	37
2.11. Fenóis Totais	38
2.12. Lipídeos	38
2.13. Análise estatística.....	40
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1. Estado nutricional das plantas e avaliação nutricional dos frutos	40
3.2. Produção	47
3.3. Análise sensorial.....	50
3.4. Atividade da Polifenoloxidase	52
3.5. Potássio lixiviado e condutividade elétrica.....	55
3.6. Acidez Titulável e potencial hidrogeniônico (pH)	58
3.7. Açúcares solúveis totais, redutores e não-redutores	60
3.8. Fenóis Totais	63

3.9.	Análise Qualitativa dos componentes lipídicos do café	66
3.10.	Fração Lipídica	67
4.	CONCLUSÕES	71
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
CAPÍTULO 2 - EFEITOS DO FOSFÓRO E ENXOFRE NA PRODUÇÃO, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E QUALIDADE DA BEBIDA DE GRÃOS DE <i>Coffea arabica</i>.....		85
	RESUMO	86
	ABSTRACT.....	88
1.	INTRODUÇÃO	90
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	91
2.1.	Variedades empregadas	91
2.2.	Sistema de cultivo e condução do experimento	92
2.3.	Estado nutricional das plantas e avaliação nutricional dos grãos	95
2.4.	Produção.....	97
2.5.	Análise Sensorial	98
2.6.	Atividade da Polifenoloxidase	98
2.7.	Potássio lixiviado e condutividade elétrica	99
2.8.	Acidez Titulável e Potencial hidrogeniônico (pH)	99
2.9.	Índice de coloração	100
2.10.	Açúcares solúveis totais, redutores e não-redutores	100
2.11.	Fenóis Totais	102
2.12.	Lipídeos	102
2.13.	Análise estatística.....	104
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
3.1.	Estado nutricional das plantas e avaliação nutricional dos grãos	104
3.2.	Produção.....	111
3.3.	Análise sensorial	114
3.4.	Atividade da Polifenoloxidase	117
3.5.	Condutividade elétrica e lixiviação de potássio	118
3.6.	Acidez Titulável e potencial hidrogeniônico (pH).....	122
3.7.	Índice de coloração	125

3.8.	Açúcares solúveis totais, redutores e não-redutores	126
3.9.	Fenóis Totais.....	131
3.10.	Análise Qualitativa dos componentes lipídicos do café	132
3.11.	Fração Lipídica	133
4.	CONCLUSÕES.....	139
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140

INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é o maior produtor mundial de café, com uma produção que corresponde a aproximadamente um terço da produção mundial, o Brasil se destaca como um pilar na produção cafeeira em todo mundo (CONAB, 2022). O país também é considerado o maior exportador de café e o segundo maior consumidor da bebida (CONAB, 2022), demonstrando a importância econômica, social e cultural que essa cultura traz para o país.

Contudo, diante de uma população crescente, informada e que exige cada vez mais produtos de alta qualidade, é indispensável que, para permanecer nesse mercado competitivo, o país atenda às necessidades quanto a qualidade e a sustentabilidade empregadas na produção cafeeira, buscando satisfazer os distintos e exigentes mercados produtivos (CLEMENTE et al., 2018). Para produções de cafés de boa qualidade, é necessário levar em consideração características físicas dos grãos (cor e tamanho do grão), características geográficas (latitude e altitude dos plantios) e edafoclimáticas do local de cultivo, características de qualidade da bebida e aspectos socioambientais relacionados aos sistemas de produção, buscando sempre uma produção sustentável (SILVA et al., 2016).

Nesse sentido, pesquisadores têm realizado diversos estudos com a cultura do café, visando aperfeiçoar os atributos ligados direta ou indiretamente à qualidade da bebida, como o aroma, a doçura, o amargor, a acidez, o corpo, o sabor, o sabor residual e a adstringência (FERREIRA et al., 2021A; GOMES et al., 2022; MARTINEZ et al., 2018). Esses atributos de avaliação da qualidade são manifestados devido ao acúmulo de componentes químicos nos grãos de café, influenciados pelas variedades, fatores do ambiente (local de produção, solo, condições climáticas, altitude), condições de manejo, época e forma de colheita, condições do processamento pós-colheita utilizados (secagem, armazenamento, torra e moagem), entre outros (MARTINEZ et al., 2014; ZAIDAN et al., 2017, FERREIRA et al., 2021; GOMES et al., 2022).

As características consideradas para classificar a qualidade dos grãos de café são: o tamanho, cor, forma, potencial de torra, sabor e aroma ou teste de xícara e presença de defeitos (BOTELHO, 2012). A caracterização da qualidade da bebida definida de acordo com o sabor e aroma (teste de xícara) é dependente da presença dos componentes químicos existentes no grão (SIMÕES et al., 2020). Com isso, o sabor e o aroma característicos da bebida são resultados da influência desses constituintes químicos voláteis e não voláteis, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, cetonas, aldeídos, carboidratos, compostos fenólicos, cafeína e trigonelina e da atividade de enzimas sobre alguns destes componentes, intervindo diretamente na qualidade final da bebida (CLEMENTE et al., 2015).

O manejo nutricional é um dos fatores que afetam a qualidade do café, visto que as adubações e o estado nutricional podem influenciar diretamente a composição do grão cru devido à produção e acúmulo de diversos constituintes químicos, responsáveis pela aparência do grão torrado, pelo sabor e aroma característicos da bebida (MARTINEZ et al., 2014; CLEMENTE et al., 2015). Com isso, os nutrientes devem ser fornecidos em quantidades adequadas, visto que tanto a deficiência como o excesso podem provocar desequilíbrios nutricionais, acarretando prejuízos à produtividade e à qualidade do café.

A nutrição mineral é um fator indispensável tanto para o crescimento vegetativo quanto para a produção de grãos de alta qualidade, por isso um desequilíbrio nutricional poderá influenciar diretamente na qualidade do café (YADESSA et al., 2019). Os nutrientes são exigidos e acumulados pelo cafeeiro na seguinte ordem: nitrogênio (N), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), enxofre (S), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu), boro (B), zinco (Zn), respectivamente (LAVIOLA et al., 2008; PARTELLI et al., 2014; DUBBERSTEIN et al., 2016). Porém, as exigências nutricionais do cafeeiro variam entre as variedades e fases de desenvolvimento da cultura. Na frutificação, as maiores taxas de acúmulo (N, P e K) são encontradas no estágio de expansão rápida, formação e maturação dos grãos de café. E as maiores taxas de acúmulo de Ca, Mg e S acontecem nas fases de formação e

maturação dos frutos. Contudo, quanto maior a produção de frutos, maiores serão as exigências nutricionais do cafeeiro (LAVIOLA et al., 2008; PARTELLI et al., 2014; DUBBERSTEIN et al., 2016).

Segundo Lacerda (2018), em relação às condições de manejo, as adubações e o estado nutricional do cafeeiro, podem influenciar, tanto na produção final, quanto na qualidade da bebida, visto que, influenciam na produção e proporção de compostos químicos nos grãos. Ainda que os nutrientes ajam em várias vias metabólicas associadas à formação dos compostos químicos nos grãos, os estudos que correlacionam a nutrição do cafeeiro e a qualidade da sua bebida são escassos. Portanto, se torna imprescindível estudar a relação entre a influência dos nutrientes sobre a qualidade dos grãos e da bebida do café (MARTINEZ et al., 2018).

Existem poucas informações científicas sobre os efeitos dos macronutrientes na qualidade do grão de café, limitando-se a referências com doses de potássio e qualidade na produção de grãos de café (SILVA et al., 1999; SILVA et al., 2002), efeitos de fontes e doses de nitrogênio sobre a produção e qualidade do café (MALTA et al. 2003), nutrição nitrogenada e potássica afetando a qualidade da bebida (CLEMENTE et al, 2015). No entanto, a pesquisa sobre os outros macronutrientes P, Ca, Mg e S é escassa.

Mediante o exposto, percebe-se a necessidade de se pesquisar a relação entre a nutrição mineral com P, Ca, Mg e S na produção, composição química e qualidade da bebida de grãos de café arábica (*Coffea arabica* L.).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOTELHO, F. M. Cinética de secagem, propriedades físicas e higroscópicas dos frutos e caracterização do processo de torrefação dos grãos de *Coffea canephora*. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Levantamentos de safra. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe>. Acesso em: 21 maio 2022.

CLEMENTE, J. M.; MARTINEZ, H. E. P.; ALVES, L. C.; FINGER, F. L.; CECON, P. R. Effects of nitrogen and potassium on the chemical composition of coffee beans and on beverage quality. *Acta Scientiarum. Agronomy*, v. 37, n. 3, p. 297-305, 2015.

CLEMENTE, J. M.; MARTINEZ, H. E. P.; PEDROSA, A. W.; NEVES, Y. P.; CECON, P. R.; JIFON, J. F. Boron, copper, and zinc affect the productivity, cup quality, and chemical compounds in coffee beans. *Journal of Food Quality*, v. 2018, 7960231, 2018.

DUBBERSTEIN, D.; PARTELLI, F. L.; DIAS, J. R. M.; ESPINDOLA, M. C. Concentration and accumulation of macronutrients in leaf of coffee berries in the Amazon, Brazil. *Australian Journal of Crop Science*, v. 10, n. 5, p. 701-710, 2016.

FERREIRA, D. S.; CANAL, G. B.; NASCIMENTO, M.; NASCIMENTO, A. C. C.; FERREIRA, J. M. S.; AMARAL, J. F. T.; TOMAZ, M. A. Exploring the multivariate technique in the discrimination of *Coffea arabica* L. cultivars regarding the production and quality of grains under the effect of water management. *Euphytica*, v. 217, n. 6, p. 118, 2021.

GOMES, W. S.; PEREIRA, L. L.; FILETE, C. A.; MOREIRA, T. R.; GUARÇONI, R. C.; OLIVEIRA, E. C. S.; MORELI, A. P.; GUIMARÃES, C. V.; SIMMER, M. M. B.; LACERDA JUNIOR, V.; RAMÃO, W.; CASTRO, E. V. R.;

PARTELLI, F. L. Changes in the chemical and sensory profile of *Coffea canephora* var. Conilon promoted by carbonic maceration. *Agronomy*, v. 12, n. 10, p. 2265, 2022.

LACERDA, J. S.; MARTINEZ, H. E.; PEDROSA, A. W.; CLEMENTE, J. M.; SANTOS, R. H.; OLIVEIRA, G. L.; JIFON, J. L. Importance of zinc for arabica coffee and its effects on the chemical composition of raw grain and beverage quality. *Crop Science*, v. 58, n. 3, p. 1360-1370, 2018.

LAVIOLA, B. G.; MARTINEZ, H. E. P.; SALOMÃO, L. C. C.; CRUZ, C. D.; MENDONÇA, S. M.; ROSADO, L. S. Acúmulo em frutos e variação na concentração foliar de NPK em cafeeiro cultivado em quatro altitudes. *Bio Journal*, v. 24, p. 19-31, 2008.

MARTINEZ, H. E. P.; CLEMENTE, J. M.; LACERDA, J. S. D.; NEVES, Y. P.; PEDROSA, A. W. Nutrição mineral do cafeeiro e qualidade da bebida. *Revista Ceres*, v. 61, p. 838-848, 2014.

MARTINEZ, H. E. P.; LACERDA, J. S. D.; CLEMENTE, J. M.; SILVA FILHO, J. B. D.; PEDROSA, A. W.; SANTOS, R. H. S.; CECON, P. R. Production, chemical composition, and quality of arabica coffee subjected to copper doses. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 53, n. 4, p. 443-452, 2018.

PARTELLI, F. L.; ESPINDULA, M. C.; MARRÉ, W. B.; VIEIRA, H. D. Dry matter and macronutrient accumulation in fruits of conilon coffee with different ripening cycles. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, n. 1, p. 214-222, 2014.

SILVA, E. B.; NOGUEIRA, F. D.; GUIMARÃES, P. T. G.; CHAGAS, S. J. R.; COSTA, L.; FONTES, E. Doses de potássio na produção e qualidade do grão de café beneficiado. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 34, p. 335-345, 1999.

SILVA, E. B.; NOGUEIRA, F. D.; GUIMARÃES, P. T. G. Qualidade dos grãos de café em função de doses de potássio. *Acta Scientiarum*, v. 24, p. 1291-1297, 2002.

SILVA, S. A.; QUEIROZ, D. M.; FERREIRA, W. P. M.; CORREA, P. C.; RUFINO, J. L. S. Mapping the potential beverage quality of coffee produced in the Zona da Mata, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Science of Food and Agriculture*, v. 96, p. 3098-3108, 2016.

SIMÕES, R. O.; SILVA, G. N.; DA SILVA, A. S. L.; FARONI, L. R. D. A.; DE LACERDA FILHO, A. F.; DOS SANTOS, M. M.; MONTEIRO, R. P. Sensory characterization of coffee (*Coffea arabica* L.) harvested in different percentages of the cherry maturation stage. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 4, p. 19825-19836, 2020.

YADESSA, A.; BURKHARDT, J.; BEKELE, E.; HUNDERA, K.; GOLDBACH, H. The role of soil nutrient ratios in coffee quality: their influence on bean size and cup quality in the natural coffee forest ecosystems of Ethiopia. *African Journal of Agricultural Research*, v. 14, p. 2090-2103, 2019.

ZAIDAN, Ú. R.; CORRÊA, P. C.; FERREIRA, W. P. M.; CECON, P. R. Ambiente e variedades influenciam a qualidade de cafés das matas de Minas. *Coffee Science*, v. 12, p. 240-247, 2017.

**CAPÍTULO 1 - EFEITOS DO CÁLCIO E MAGNÉSIO NA PRODUÇÃO,
COMPOSIÇÃO QUÍMICA E QUALIDADE DA BEBIDA DE GRÃOS DE *Coffea*
*arabica***

RESUMO

ROCHA, Brunno Cesar Pereira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2024. **Efeitos do cálcio e do magnésio na produção, composição química e qualidade da bebida de grãos de *Coffea arabica* L.** Orientador: Hermínia Emília Prieto Martinez. Coorientadores: Renata Cássia Campos e Paulo Roberto Cecon.

O cálcio e o magnésio desempenham papéis críticos na fotossíntese, na regulação de processos fisiológicos e na formação de compostos químicos essenciais, podendo impactar a qualidade dos grãos de café. A deficiência de cálcio afeta a estrutura e permeabilidade das células, enquanto a deficiência de magnésio prejudica processos bioquímicos vitais nas plantas. Ademais, este estudo tem como objetivo abordar a importância do cálcio (Ca) e do magnésio (Mg) na produção, composição química e qualidade sensorial dos grãos de *Coffea arabica*, enfatizando sua influência direta na excelência da bebida de café. O experimento foi conduzido em casa de vegetação, no cultivo hidropônico do tipo subirrigação. O delineamento experimental foi em blocos casualizados, no esquema de parcelas subdivididas, com quatro repetições. As parcelas foram constituídas por três soluções nutritivas: com restrição de Ca, com restrição de Mg e solução completa (testemunha) e as subparcelas por quatro variedades de *coffea arábica* L. Oeiras, Paraíso, Aranãs e Catuái. Avaliaram-se: concentrações de nutrientes nas folhas, produção por planta, atividade da polifenoloxidase (PPO), potássio lixiviado (Klix), condutividade elétrica (CE), acidez total titulável (ATT), potencial hidrogeniônico (pH), índice de coloração (IC), açúcares solúveis totais (AST), açúcares redutores (AR), açúcares não redutores (ANR), fenóis totais (FT), lipídios totais e frações lipídicas, além de avaliação sensorial. As variedades responderam de forma diferente à disponibilidade de Ca e Mg tanto em termos de produtividade, quanto em termos de alteração das características químicas dos grãos. Houve redução na produção de grãos e nas concentrações de Ca e Mg em folhas nos tratamentos sob restrição desses nutrientes. De modo geral, a restrição de Ca

provocou aumentos na CE e em Klix e redução na atividade da PPO. Já a restrição de Mg promoveu redução em AST e ANR, lipídios totais e triacilgliceróis, e aumento na atividade da PPO. As variedades Oeiras e Aranãs, sob restrição de cálcio, e Aranãs, sob restrição de magnésio, apresentaram os melhores scores sensoriais, no entanto, tiveram também os maiores valores de lixiviação de potássio e condutividade elétrica, que são indicativos de danos a membrana celular. Por outro lado, a Catuaí demonstrou os menores scores sensoriais. Destaca-se, entretanto, que o alcance da análise sensorial é limitado neste estudo, visto que não houve repetições para a combinação tratamentos nutricionais x variedades. A competição iônica complexa entre cálcio e magnésio influenciou as concentrações de potássio nos frutos, revelando um efeito antagônico entre esses dois elementos. A solução completa resultou em maior produção, especialmente na Aranãs. Variedades sujeitas a tratamentos deficientes em magnésio exibiram alta atividade da PPO, demonstrando a complexidade entre a interação genótipo e manejo nutricional.

Palavras-chave: Absorção de nutrientes, Análise sensorial, Metabolismo do cafeeiro, Nutrição vegetal.

ABSTRACT

ROCHA, Brunno Cesar Pereira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May 2024. **Effects of calcium and magnesium on the production, chemical composition and beverage quality of *Coffea arabica* L.** Advisor: Hermínia Emília Prieto Martinez. Co-advisors: Renata Cássia Campos and Paulo Roberto Cecon.

Calcium and magnesium play critical roles in photosynthesis, regulation of physiological processes and formation of essential chemical compounds, and can impact the quality of coffee beans. Calcium deficiency affects cell structure and permeability, while magnesium deficiency impairs biochemical processes mainly in plants. Furthermore, this study aims to address the importance of calcium (Ca) and magnesium (Mg) in the production, chemical composition and sensory quality of Arabica coffee beans, emphasizing their direct influence on the excellence of the coffee beverage. The experiment was conducted in a greenhouse, in a sub-irrigation hydroponic culture. The experimental design was randomized blocks, in a split-plot scheme, with four replications. The plots were included by three nutrient solutions: with Ca restriction, with Mg restriction and complete solution (control) and the subplots by four Arabica coffee varieties L. Oeiras, Paraíso, Aranãs and Catuaí. The following were evaluated: nutrient concentrations in the leaves, production per plant, polyphenol oxidase (PPO) activity, leached potassium (Klix), electrical conductivity (EC), total titratable acidity (ATT), hydrogen potential (pH), color index (CI), total soluble sugars (AST), reducing sugars (AR), non-reducing sugars (ANR), total phenols (TF), total lipids and lipid fractions, in addition to sensory evaluation. The varieties responded differently to the availability of Ca and Mg both in terms of productivity and in terms of changes in the chemical characteristics of the grains. There was a reduction in grain production and in the concentrations of Ca and Mg in the leaves in the treatments under restriction of these nutrients. In general, Ca restriction caused increases in EC and Klix and a reduction in PPO activity. Mg restriction promoted a reduction in AST and ANR, total lipids and triacylglycerols and an increase in PPO activity. The varieties Oeiras and Aranãs, under calcium restriction, and Aranãs, under magnesium restriction, presented the best sensory scores, however, they also presented the highest values of potassium leaching and electrical conductivity, which are indicative of damage to the cell membrane. On the other hand, Catuaí declared the lowest sensory scores. It is noteworthy, however, that the scope of the sensory analysis is limited in this study, since there were no repetitions for the

combination of nutritional treatments x varieties. The complex ionic competition between calcium and magnesium influenced the potassium concentrations in the fruits, revealing an antagonistic effect between these two elements. The complete solution developed in higher production, especially in Aranãs. Varieties subjected to magnesium-deficient treatments exhibited high PPO activity, demonstrating the complexity between the genotype and nutritional management interaction.

Keywords: Absorption of nutrients; Analyze sensory; Coffee metabolism; Plant nutrition.

1. INTRODUÇÃO

A produção de café envolve série de fatores agronômicos, climáticos e de processamento para alcançar o máximo potencial sensorial da bebida (ZAIDAN et al., 2016; BARBOSA et al., 2019; VELOSO et al., 2022). Um dos pontos fundamentais na busca pela produtividade e qualidade sensorial da bebida está associado à influência do cálcio (Ca) e do magnésio (Mg) na produção, composição química e qualidade da bebida de grãos de *Coffea arabica* (BUILES et al., 2020; VOLTOLINI et al., 2020).

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo. É admirado e buscado por sua complexidade de sabores e aromas (GUIMARÃES et al., 2016; GUIMARÃES et al., 2018). No entanto, essas características sensoriais que conferem sabor único ao café são influenciadas por fatores edáficos, climáticos, ambientais e de manejo das lavouras incluído a nutrição mineral das plantas (CLEMENTE et al., 2018; LACERDA et al., 2018; MARTINEZ et al., 2018). Dentre os nutrientes considerados essenciais para o desenvolvimento do cafeeiro, o cálcio (Ca) e o magnésio (Mg) destacam-se por seus papéis fundamentais na fotossíntese, na formação de compostos químicos essenciais e na regulação de processos fisiológicos nas plantas de café (MARSCHNER, 2023; TAIZ et al., 2021), o que, por sua vez, afeta diretamente a qualidade dos grãos produzidos.

O íon cálcio (Ca²⁺) desempenha importantes funções na estrutura e permeabilidade das paredes e membranas celulares. Além disso, atua na divisão e alongamento celular e é conhecido como nutriente sinalizador universal (MARSCHNER, 2023; TAIZ et al., 2021). O Ca pode transmitir sinais que estimulam ações fisiológicas em vários processos celulares essenciais, como na divisão celular, crescimento, regulação da transcrição, regulação da abertura estomática, resposta à luz, respostas a estresses bióticos (patógenos) e abióticos (calor e seca), imunidade e resposta a hormônios vegetais (RAMÍREZ et al., 2020; RAMÍREZ; KÜSTERS, 2021). Porém, devido à sua baixa mobilidade nas plantas e sua translocação no floema das folhas para

outros órgãos de armazenamento ser limitada, a sua deficiência poderá afetar a qualidade dos grãos de café (DUBBERSTEIN et al., 2016).

Plantas de café com aplicação adequada de Ca apresentam folhas mais espessas, epidermes mais densas e parênquima paliçádico maior, mais compacto e mais bem estruturado em comparação com as plantas tratadas com doses menores de cálcio (RAMÍREZ; KÜSTERS, 2021).

A lixiviação de íons potássio (K^+) tem sido utilizada para analisar deformações nas membranas celulares em grãos. Outrossim, altos valores de lixiviação de K^+ podem indicar danos às membranas e à parede celular, o que leva a diminuição na qualidade do café (GOULART et al., 2007; MARTINEZ et al., 2014). As paredes celulares dos grãos ao sofrerem estresses ocasionados pela temperatura, umidade ou danos mecânicos, liberam polifenoloxidase, proteases, lipases e outras enzimas que podem alterar a composição química dos grãos e afetar a qualidade da bebida (CLEMENTE, 2010).

A polifenoloxidase (PPO) é uma enzima cúprica correlacionada às membranas celulares. Ela atua sobre polifenóis intra e extracelulares liberados após danos nas paredes celulares dos grãos, promovendo a hidroxilação de monofenóis a *o*-difenois, que ao perderem um próton (H^+) originam as *o*-quinonas, que conseqüentemente inibem a PPO (AMORIM; SILVA, 1968). Desse modo, frutos que sofrem danos celulares manifestam baixa atividade da polifenoloxidase, que se correlaciona diretamente com a qualidade da bebida, já que a atividade diminui da melhor para a pior qualidade (AMORIM; SILVA, 1968; CLEMENTE, 2010; MARTINEZ et al., 2014).

Em várias pesquisas realizadas ao longo dos anos por Carvalho et al. (1994), Silva et al. (2002), Silva et al. (2009), Clemente et al. (2015) e Lacerda et al. (2018), constatou-se que cafés de melhor qualidade de bebida possuem elevada atividade da PPO e elevado índice de coloração (IC). Sendo assim, como o Ca^{2+} é essencial para a resistência e permeabilidade das paredes celulares e dos tecidos, é provável que sua deficiência resulte em altos valores de K^+ lixiviado e condutividade elétrica, baixa atividade da PPO e, conseqüentemente, baixo índice de coloração, resultando em uma bebida de menor qualidade.

O íon magnésio (Mg^{2+}) é essencial ao cafeeiro por estar envolvido em vários processos fisiológicos e bioquímicos responsáveis pelo crescimento, desenvolvimento e produção (CAKMAK; YAZICI, 2010). O nutriente atua em vários processos e reações metabólicas como na fotofosforilação (formação de ATP nos cloroplastos), fixação de CO_2 fotossintético, síntese de proteínas, carregamento, partição e utilização de fotoassimilados pelo floema, geração de espécies reativas de oxigênio, foto-oxidação em tecidos foliares, sendo mais conhecido por sua posição como átomo central na molécula de clorofila (CAKMAK; YAZICI, 2010).

O íon (Mg^{2+}) tem funções fundamentais na fotossíntese, e a sua deficiência pode provocar abscisão foliar e prejudicar a síntese de clorofila, reações fotoquímicas, fixação de carbono, funcionamento estomático e a organização estrutural dos tilacóides (CAKMAK, 2013; VERBRUGGEN; HERMANS, 2013; SILVA et al., 2014).

O Mg^{2+} é fundamental no processo de carregamento dos fotoassimilados no floema, portanto, a sua deficiência prejudica a exportação de sacarose das folhas (fontes) para os frutos (drenos), provocando alterações no metabolismo fotossintético das plantas e resultando em uma diminuição significativa na produtividade, tamanho, número de frutos e conseqüentemente na qualidade dos grãos do cafeeiro (DUBBERTEIN et al., 2016; RAMIREZ et al., 2020).

Desta forma, a fertilização adequada e o manejo do solo desempenham um papel fundamental na garantia de que as plantas de *Coffea arabica* recebam doses apropriadas de Ca e Mg para otimizar a qualidade dos grãos (SILVA et al., 2014; DUBBERTEIN et al., 2016; RAMIREZ et al., 2020). Diante das importâncias destes nutrientes para a qualidade e fisiologia das plantas de café, a realização de pesquisa nessa área pode proporcionar resultados valiosos sobre como equilibrar esses minerais para maximizar a produtividade e melhorar o perfil sensorial na bebida de café.

Desta forma, este estudo se propõe a explorar os efeitos dos macronutrientes Ca e do Mg na produção, qualidade sensorial da bebida e composição química de grãos de *Coffea arabica* L.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Variedades empregadas

Empregaram-se as variedades de café MGS Aranãs, MGS Paraíso 2, Oeiras MG 6851 e Catuaí Vermelho que apresentam características agronômicas apreciadas pelos produtores. A MGS Aranãs, proveniente do cruzamento entre Icatu Vermelho e Catimor, apresenta alta produtividade, porte baixo e grãos graúdos de coloração vermelha, sendo adaptada às principais regiões cafeeiras de Minas Gerais. Já a MGS Paraíso 2, resultado de uma hibridação entre Catuaí Amarelo e Híbrido Timor, possui frutos amarelos, maturação semiprecoce e excelente qualidade de bebida, sendo recomendada para todas as regiões cafeeiras do estado.

Oeiras MG 6851, originada do cruzamento entre Caturra Vermelho e Híbrido de Timor, é uma cultivar com porte baixo e moderada resistência à ferrugem, indicada principalmente para regiões de alta altitude em Minas Gerais, devido à sua exigência em água e nutrição. Por outro lado, o Catuaí Vermelho, apesar de ser suscetível à ferrugem e aos nematoides, é amplamente utilizado por sua elevada adaptabilidade, vigor e excelente qualidade da bebida em diversas regiões cafeeiras.

2.2. Sistema de cultivo e condução do experimento

O experimento foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa (UFV), localizada no município de Viçosa, MG. As coordenadas geográficas da UFV são 20º 76'S sul e 42º 86'O, com uma altitude média de 651 metros. O período de realização do experimento abrangeu de janeiro de 2020 a setembro de 2022. A temperatura média anual durante o período do experimento foi de 19,79 °C, com temperaturas máximas de 23,46 °C, mínimas de 14,62 °C e umidade relativa média de 81% (Figura 1).

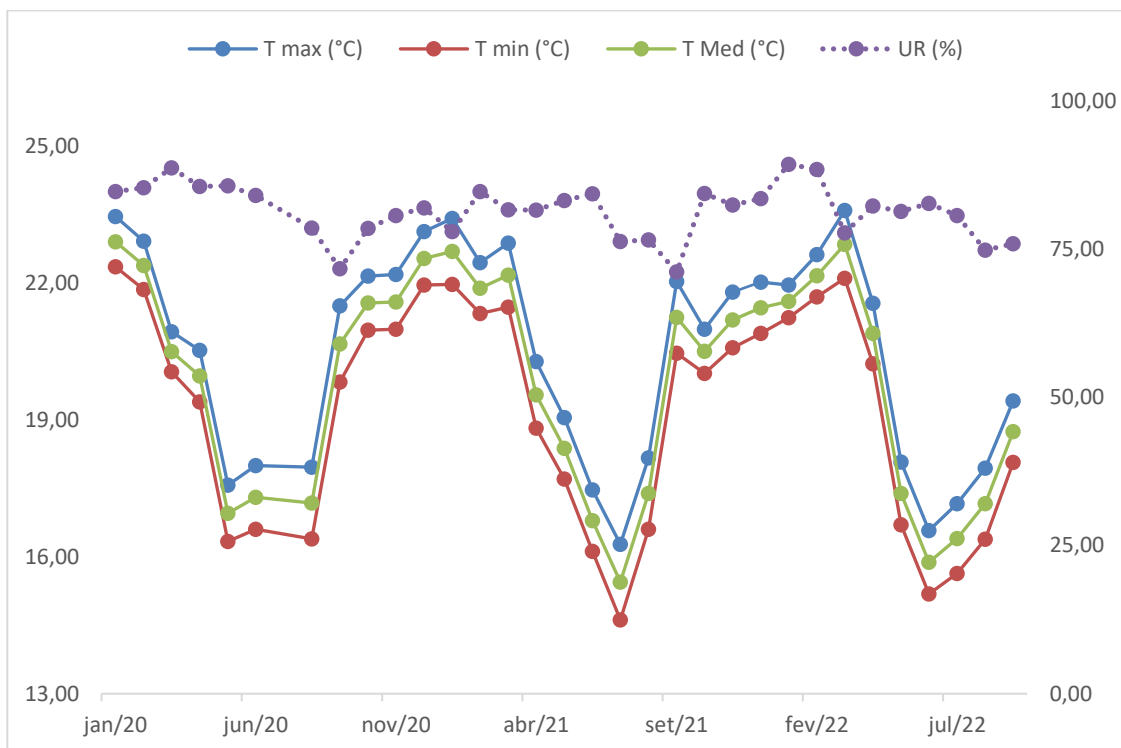


Figura 1 - Umidade Relativa do ar (%) e temperaturas (°C) mínimas, máximas e médias diárias e entre janeiro de 2020 e setembro de 2022 (Fonte: INMET).

Os tratamentos consistiram na aplicação de três soluções nutritivas: solução com concentrações adequadas de todos os nutrientes (controle – 2,1 e 1,0 mmol L⁻¹ para Ca e Mg respectivamente), solução com redução de Ca (75% de redução em relação ao completo - 0,525 mmol L⁻¹) e solução com redução de Mg (75% de redução em relação ao completo - 0,25 mmol L⁻¹) e quatro variedades de *Coffea arabica* L: MGS Aranãs, Paraíso MG H 419-1, Catuaí Vermelho IAC 144 e Oeiras MG 6851.

Inicialmente, as mudas de café foram cultivadas em bandejas contendo um substrato à base de casca de pinus e irrigadas com solução nutritiva. Posteriormente, em 15 de dezembro de 2021, foram transplantadas para leitos de argila expandida com dimensões de 2,0 x 1,0 x 0,25 metros e volume aproximado de 500 litros, com um espaçamento de 0,5 metros entre as plantas, resultando em um total de oito plantas por leito.

Utilizou-se o delineamento em blocos casualizados (DBC), no esquema de parcelas subdivididas, tendo nas parcelas as soluções nutritivas e nas subparcelas as quatro variedades de *Coffea arabica* L., com quatro repetições.

Cada parcela foi composta por dois leitos adjacentes, totalizando 16 plantas por parcela e 48 experimentais.

O sistema de cultivo empregado foi hidropônico foi de subirrigação. A solução nutritiva foi mantida em três tanques de 1.000 L, um para cada tratamento, e o volume da solução foi monitorado diariamente, sendo completado com água até o volume inicial de 1.000 L em cada reservatório. A irrigação das plantas era realizada automaticamente a cada 3 horas, acionada por temporizadores que controlavam bombas de 0,5 CV. Após a percolação pelo leito de argila expandida, as soluções nutritivas eram recolhidas e retornavam ao reservatório correspondente, onde permaneciam até o próximo ciclo de irrigação (Figura 2).



Figura 2- Sistema hidropônico por subirrigação com quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em cálcio (-Ca) e magnésio (-Mg).

A composição da solução nutritiva seguiu padrões específicos e continha as seguintes concentrações para macronutrientes conforme Tabela 1:

Tabela 1: Concentrações dos macronutrientes (mmol L^{-1}) e micronutrientes ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas soluções nutritivas empregadas: completa, a solução deficiente em cálcio (-Ca) e a solução deficiente em magnésio (-Mg).

mmol L^{-1}	Completo	-Ca	-Mg
NO_3^-	4,3	4,3	4,3
NH_4^+	0,7	0,7	0,7
P_2O_4	0,7	0,7	0,7
K^+	3,8	3,8	3,8
Ca^{2+}	2,1	0,525	2,1
Mg^{2+}	1,0	1,0	0,25
SO_4^{2-}	2,0	2,0	2,0
Cl^-	1,7	---	0,2
Na^+	----	1,45	---
$\mu\text{mol L}^{-1}$	Completo	-Ca	-Mg
Fe^{2+}	40	40	40
Cu^{2+}	0,8	0,8	0,8
Mn^{2+}	12	12	12
Zn^{2+}	1	1	1
H_3BO_4	23	23	23
MoO_4^-	0,3	0,3	0,3

Para a preparação da solução nutritiva, foram utilizados os sais químicos: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , KNO_3 , K_2SO_4 , KCl , CaCl_2 , NaNO_3 , FeCl_3 , Na_2EDTA , H_3BO_3 , CuSO_4 , MnSO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, ZnSO_4 .

O pH da solução foi monitorado diariamente utilizando medidor de pH da marca HANNA e modelo HI8424 e ajustado entre 5,5 e 6,5 com a adição de HCl (2 mol L^{-1}) ou NaOH (2 mol L^{-1}). A reposição ou troca da solução nutritiva era realizada com base na perda de 30% da condutividade elétrica (CE) inicial, medida utilizando o medidor de CE da marca Hanna e modelo- HI98318.

2.3. Estado nutricional das plantas e avaliação nutricional dos grãos

A fim de avaliar o estado nutricional das plantas, procedeu-se à coleta de par de folhas localizadas no terceiro ou quarto nó, considerando a contagem a partir do ápice em direção à base dos ramos plagiotrópicos durante o florescimento da cultura. As folhas coletadas foram lavadas em água destilada, e secas em estufa de ventilação forçada de ar a uma temperatura de 70 °C até alcançar peso constante. Após a etapa de secagem, o material foi submetido à trituração em um moinho do tipo Wiley, equipado com uma peneira de malha 20 mesh, a fim de prepará-lo para análise química.

A colheita dos frutos de café foi realizada quando os frutos alcançaram o estágio de maturação cereja. No que diz respeito à análise da condição nutricional dos frutos cereja, estes foram submetidos a um procedimento que envolveu a remoção da casca (descascador elétrico), seguida de secagem em uma estufa de ventilação forçada mantida a 70 °C, até alcançar peso constante. Posteriormente, os grãos foram triturados em moinho de bola com câmara fechada, modelo SL-38, de modo a torná-lo apto para a realização das análises químicas necessárias.

A análise nutricional tanto para folhas quanto para os grãos incluiu a determinação dos teores de nitrogênio (N), potássio (K), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu). Foram realizadas análises para determinar a concentração total de nitrogênio (N) utilizando o método micro-Kjeldahl, conforme descrito por Bremner (1965). Para a quantificação dos elementos potássio (K), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu), procedeu-se à mineralização por meio da digestão com ácido nítrico e perclórico.

O teor de fósforo (P) foi determinado empregando-se o método de redução do fosfomolibdato pela vitamina C, seguindo o protocolo descrito por Braga e Defelipo (1974). Para a quantificação de potássio (K), utilizou-se a

técnica de fotometria de chama. Os teores dos elementos cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn) e cobre (Cu) foram obtidos por meio de espectrofotometria de absorção atômica. Por fim, o enxofre (S) foi determinado utilizando o método de turbidimetria do sulfato, de acordo com as diretrizes estabelecidas por BLANCHARD et al. (1965).

2.4. Produção

A colheita dos frutos de café foi realizada quando aproximadamente 80% dos frutos alcançaram o estágio de maturação fisiológica ou estágio cereja. Em seguida, os frutos foram submetidos à pré-secagem sobre papel toalha, dispostos sobre bancadas em uma casa de vegetação (Figura 3).



Figura 3- Pré-secagem de amostras de café em bancadas.

Posteriormente, os frutos foram transferidos para estufa de ventilação forçada, mantida a temperatura ambiente (25 a 30 °C), até atingirem peso constante e umidade de 11 a 12% (medidor de umidade Grãos Café Gehaka G610i). Após o processo de secagem, os frutos foram submetidos à remoção da casca, resultando nos grãos beneficiados. Estes grãos foram pesados em balança de precisão, obtendo-se a massa dos grãos para cada parcela, sendo

esse valor convertido em produção por planta (g planta^{-1}) e posteriormente utilizados para as demais análises químicas.

2.5. Análise Sensorial

A torra e a análise sensorial dos cafés foram realizadas no Laboratório de Análise Sensorial de Cafés da Empresa Caparaó Jr. do Instituto Federal do Espírito Santo, Campus de Alegre. Para isso, uma amostra composta contendo cafés de todas as repetições em cada tratamento foi torrada com 24 h de antecedência da análise sensorial. A moagem respeitou o tempo de descanso de pelo menos 8 h, conforme a metodologia de análise sensorial estabelecida pela Associação de Cafés Especiais (SCA, 2022).

Os grãos de café torrado foram moídos em moinho elétrico, com granulometria média/grossa. Para a análise sensorial dos grãos de café, uma amostra de 8,25 g de café moído foi distribuída em cinco xícaras por tratamento, previamente preparadas para degustação. Nas xícaras, já contendo o café torrado e moído, foram adicionados 150 mL de água fervente, mantendo a temperatura de infusão de 92 a 95 °C (SCA, 2022). Uma equipe de degustadores, composta por seis provadores profissionais (Q-Graders), procedeu a análise sensorial. As avaliações começaram quando a temperatura das xícaras atingiu 55 °C, seguindo o tempo de quatro minutos para a degustação após a infusão (SCA, 2022).

De acordo com o formulário de degustação (SCA, 2022), foram avaliados onze importantes atributos para o café: fragrância/aroma, uniformidade, ausência de defeitos (xícara limpa), doçura, sabor, acidez, corpo, sabor residual, equilíbrio, defeitos e pontuação final.

2.6. Atividade da Polifenoloxidase

Amostra de 0,1 g de café cru moído foi misturada com 2 mL de tampão de fosfato 0,1 mol L⁻¹ a um pH de 6,0, e macerada em almofariz em banho de gelo. O homogeneizado resultante foi centrifugado a 4°C por 10 min a 10.000 rpm, com o sobrenadante novamente centrifugado nas mesmas condições. O substrato utilizado para a dosagem da atividade da enzima foi o DOPA (3,4-dihidroxifenilalanina), conforme descrito por CARVALHO et al. (1994) e CORREA et al. (1997) – 50 mg de DOPA dissolvidos em 25 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 6,0. Foi retirada uma alíquota de 0,1 mL do extrato, à qual foi adicionado 0,9 mL de solução tampão de fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 6,0, contendo L-DOPA 0,125%. No controle, o L-DOPA foi omitido da solução tampão. O espectrofotômetro foi ajustado para o comprimento de onda de 480 nm, e as leituras das densidades ópticas (DO) foram feitas imediatamente após a adição do extrato ao L-DOPA e, em seguida, a cada 30 s durante 10 min. Os resultados das DO foram obtidos calculando-se a diferença entre a amostra e o controle.

2.7. Potássio lixiviado e condutividade elétrica

O potássio lixiviado e a condutividade elétrica foram determinados conforme o método descrito por Prete (1992). Amostras de 50 grãos de café beneficiado foram pesadas e colocadas em copos plásticos de 180 mL, aos quais foram adicionados 75 mL de água destilada. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma estufa ventilada a 25°C por 5 h. Após esse tempo, foram realizadas leituras das condutividades elétricas utilizando um condutivímetro Groline modelo HI98318, e os resultados foram expressos em $\mu\text{S g}^{-1}$ de amostra. O potássio (K⁺) lixiviado foi determinado retirando-se uma alíquota de cada amostra para leitura em fotômetro de chama. O K⁺ lixiviado foi calculado com base na curva de calibração feita com solução de K⁺ nas

concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹, e os resultados foram expressos em g kg⁻¹.

2.8. Acidez Titulável e Potencial hidrogeniônico (pH)

A acidez titulável e o pH foi determinada pelo método descrito pela AOAC (1990). Amostras de 2 g de grãos de café cru moído em moinho de bola com câmara fechada, modelo SL-38, foram misturadas com 50 mL de água destilada e agitadas em um agitador elétrico por 1 h a 150 rpm. A filtragem foi realizada em papel de filtro quantitativo de 9 cm de diâmetro. Em seguida foi feita a leitura do pH com um pHmetro digital da marca Hanna e modelo HI8424.

Para análise da acidez titulável, uma alíquota de 5 mL da solução filtrada foi adicionada a um erlenmeyer juntamente com 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína (1%). A titulação foi realizada com NaOH (0,1 mol L⁻¹). O resultado foi expresso em mL de NaOH 0,1 (mol L⁻¹) /100g de amostra.

2.9. Índice de coloração

O índice de coloração foi determinado pelo método descrito por Singleton (1966), adaptado para o café. Amostras de 2 g de café cru moído em moinho de bola com câmara fechada, modelo SL-38, foram misturadas com 50 mL de água destilada e agitadas em uma mesa agitadora a 150 rpm por 1 h. Em seguida, a filtragem foi realizada em papel de filtro quantitativo de 9 cm de diâmetro. Em uma alíquota de 5 mL do filtrado, foram adicionados 10 mL de água destilada. As amostras foram deixadas em repouso por 20 min e, em seguida, foram lidas em um espectrofotômetro ajustado para 425 nm, e os resultados foram expressos em D.O. 425 nm.

2.10. Açúcares solúveis totais, redutores e não-redutores

Os açúcares solúveis totais (AST) e açúcares edutores (AR) foram extraídos pelo método de Lane-Enyon, conforme descrito pela AOAC (1990), e determinados pelos métodos Fenol-Sulfúrico (DUBOIS et al., 1956) e DNS (Ácido 3,5-dinitrosalicílico) (GONÇALVES et al., 2010), respectivamente.

Os açúcares não-redutores (ANR) foram determinados pela diferença entre o teor de AST e AR. A solução de ácido dinitrossalicílico (DNS) foi preparada diluindo-se 5 g de DNS em 250 mL de água destilada a 80 °C. Após atingir a temperatura ambiente, adicionou-se 100 mL de NaOH 2N e 150 g de tartarato de sódio e potássio 4-hidratado. Completou-se o volume para 500 mL com água destilada.

Para a extração, as amostras de 0,1 g de café cru moído em moinho de bola com câmara fechada, modelo SL-38, foram colocadas em tubos tipo falcon de 15 mL e a seguir, 8 mL de etanol 80% fervente foram adicionados. Em seguida, as amostras foram submetidas a um banho-maria por 10 min (60-70 °C) para interromper o metabolismo. Após esse período, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo, e os sobrenadantes foram somados para o volume total e armazenados a 4 °C para posterior quantificação.

Para a determinação do teor de AST, foi adicionado em um tubo de ensaio 80 µL da amostra, 170 µL de água destilada e 250 µL de Fenol (5%), seguido por agitação para homogeneização das soluções e adição de 1,25 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi colocada em banho-maria a 30 °C durante 20 min. Após esse período, as amostras foram lidas em espectrofotômetro a 490 nm utilizando uma cubeta de quartzo. A curva de calibração foi realizada com solução aquosa de sacarose nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 µg mL⁻¹, e os resultados foram expressos em % AST.

A determinação dos AR foi feita com o mesmo extrato utilizado para a determinação dos açúcares solúveis totais. Em tubos de ensaio, foram adicionados 500 µL de amostra mais 500 µL da solução de DNS, seguidos por

aquecimento em água fervente por 5 min. Após essa etapa, os tubos foram resfriados e, imediatamente, adicionou-se 4 mL de água destilada. Em seguida, as amostras foram lidas em espectrofotômetro a 540 nm utilizando cubetas de vidro. A curva de calibração foi realizada com solução alcoólica de glicose nas concentrações de 0, 200, 400, 600, 800 e 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, e os resultados foram expressos em % AR.

2.11. Fenóis Totais

Os fenóis totais foram determinados pelo Método GAE – adaptado (FU, et al. 2010), empregando o mesmo extrato utilizado para a determinação dos AST e AR. Em tubos de ensaio, foram adicionados 50 μL de amostra, 150 μL de água destilada e mais 1000 μL do reagente Folin. Após as amostras serem mantidas em temperatura ambiente por 10 min, foram adicionados 800 μL de Carbonato de Sódio 7,5%. As amostras foram incubadas no escuro e, após 30 min em temperatura ambiente, foram lidas em espectrofotômetro a 760 nm utilizando cubetas de vidro. A curva de calibração foi feita com uma solução aquosa de ácido gálico nas concentrações de 25, 50, 100, 150, 200 e 250 $\mu\text{g mL}^{-1}$, e os resultados foram expressos em % fenóis de totais.

2.12. Lipídeos

Para extração sólido-líquido, 500 mg de amostra (café cru moído) foram transferidos para um frasco de rosca (4 mL), seguido da adição de 2 mL de n-hexano (Grau HPLC, Sigma-Aldrich, São Paulo) e de uma barra de agitação magnética para homogeneizar a solução. O frasco foi fechado hermeticamente com uma tampa de rosca contendo selo interno de PFTE e mantido a 70 °C por 30 min, sob agitação constante. Ao final, a suspensão foi recolhida, filtrada (membrana de Teflon, 13 mm \times 0,45 μm , Labquip Technologies, Melbourne, Austrália) e transferida para outro frasco limpo, previamente pesado em

balança analítica. O extrato foi evaporado até massa constante para análise gravimétrica do teor lipídico (Equação 1), sendo posteriormente ressuspenso com 1 mL de n-hexano para determinação por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM).

$$\text{Extração (\%)} = \frac{\text{Massa de óleo extraído}}{\text{Massa de grão de café}} \times 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

- **Condições de operação do CG-EM**

Cromatógrafo a gás (CG) Agilent Technologies (Palo Alto, CA, USA) modelo 7820A equipado com amostrador automático G4513A acoplado a espectrômetro de massas (EM) quadrupolar Agilent Technologies (MSD 5977B Network). Gás carreador hélio a 2,0 mL min⁻¹ em módulo de vazão constante para CG-EM. Coluna capilar DB-17HT (50 % fenila e 50 % metilsiloxana, 10 m, 0,25 mm D.I., espessura de filme 0,15 µm). Injetor com divisão de fluxo a uma taxa de 1:50 aquecido a 315 °C com pulso de pressão de entrada de 25 psi durante os 25 s iniciais. Volume de injeção de 1,0 µL.

Programa de temperatura do forno do CG: 50 °C (1 min) // 30 °C/min até 120 °C // 25 °C/min até 265 °C // 5 °C/min até 350 °C (5 min).

Condições de operação do Espectrômetro de Massas (EM): temperatura da fonte iônica, 230 °C; temperatura da interface, 365 °C; temperatura do quadrupolo, 200 °C; voltagem de ionização, 70 eV. Espectros de massas obtidos no modo de varredura (scan: 50-800 Da). Aquisição e processamento dos dados foram realizados utilizando o software MassHunter GC/MS Aquisition B.07.04.2260 (Agilent Technologies, Inc) e MassHunter Workstation Unknowns Analysis (Version B.07.01 SP1 / Build 7.1.524.1, Agilent Technologies, Inc), respectivamente.

O critério de aceitação para identificação dos compostos foi baseado em NOVAES et al. (2019), cujos valores de correspondência entre espectros de

massas (Match) foram ≥ 750 obtidos na biblioteca NIST/EPA/NIH Mass spectral Library (Version 2.2, 2014, Standard Reference Data Program of the NIST, USA) e índice de retenção experimental inferior a 10 unidades do valor teórico.

2.13. Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância e, quando significativos pelo teste F ($p \leq 0,05$), um teste de Tukey ($p \leq 0,05$) foi aplicado. O pacote ExpDes (FERREIRA et al., 2021) através do programa estatístico R (R Core Team, 2023) foi usado para as análises estatísticas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estado nutricional das plantas e avaliação nutricional dos frutos

Percebe-se que no início do ciclo já havia um declínio das concentrações foliares de Ca e Mg, que se acentuaram até o final do ciclo (Tabela 2), o que indica que os tratamentos efetivamente promoveram deficiência desses nutrientes nas plantas (Figura 4).

Tabela 2 - Concentrações foliares de Ca (g kg^{-1}) e Mg (g kg^{-1}) no início e final do desenvolvimento dos frutos, e percentual de redução (%) em relação ao tratamento completo.

Início do Ciclo Reprodutivo (floração)						
	Completo	- Ca	Redução	Completo	- Mg	Redução
	g kg^{-1}		%	g kg^{-1}		%
Aranãs	17,25	10,23	40,70	1,35	0,82	39,26
Catuái	14,69	12,77	13,07	1,10	0,75	31,82
Oeiras	16,49	11,08	32,81	1,15	0,80	30,43
Paraíso	16,05	11,09	30,90	1,48	0,77	47,97

Final do ciclo reprodutivo (colheita)						
	Completo	- Ca	Redução	Completo	- Mg	Redução
	g kg^{-1}		%	g kg^{-1}		%
Aranãs	17,77	4,41	75,18	1,42	0,82	42,25
Catuái	14,08	4,25	69,82	1,37	0,69	49,64
Oeiras	17,63	4,98	71,75	1,32	0,69	47,73
Paraíso	17,63	4,98	71,75	1,50	0,88	41,33



Figura 4- Plantas de café no início do experimento (A) e na etapa final do experimento (B).

As concentrações de Ca e Mg nos frutos dos tratamentos deficientes em relação ao completo também se reduziram e corroboram esse fato. Pela concentração dos nutrientes nos frutos constata-se que não ocorreu diferença significativa entre as variedades para todos os nutrientes em estudo, com exceção do cobre, desta forma não ocorreu o desdobramento das interações para os demais nutrientes em estudo (Figura 5). Ao analisar a Figura 5, observa-se que houve diferença significativa apenas entre os tratamentos.

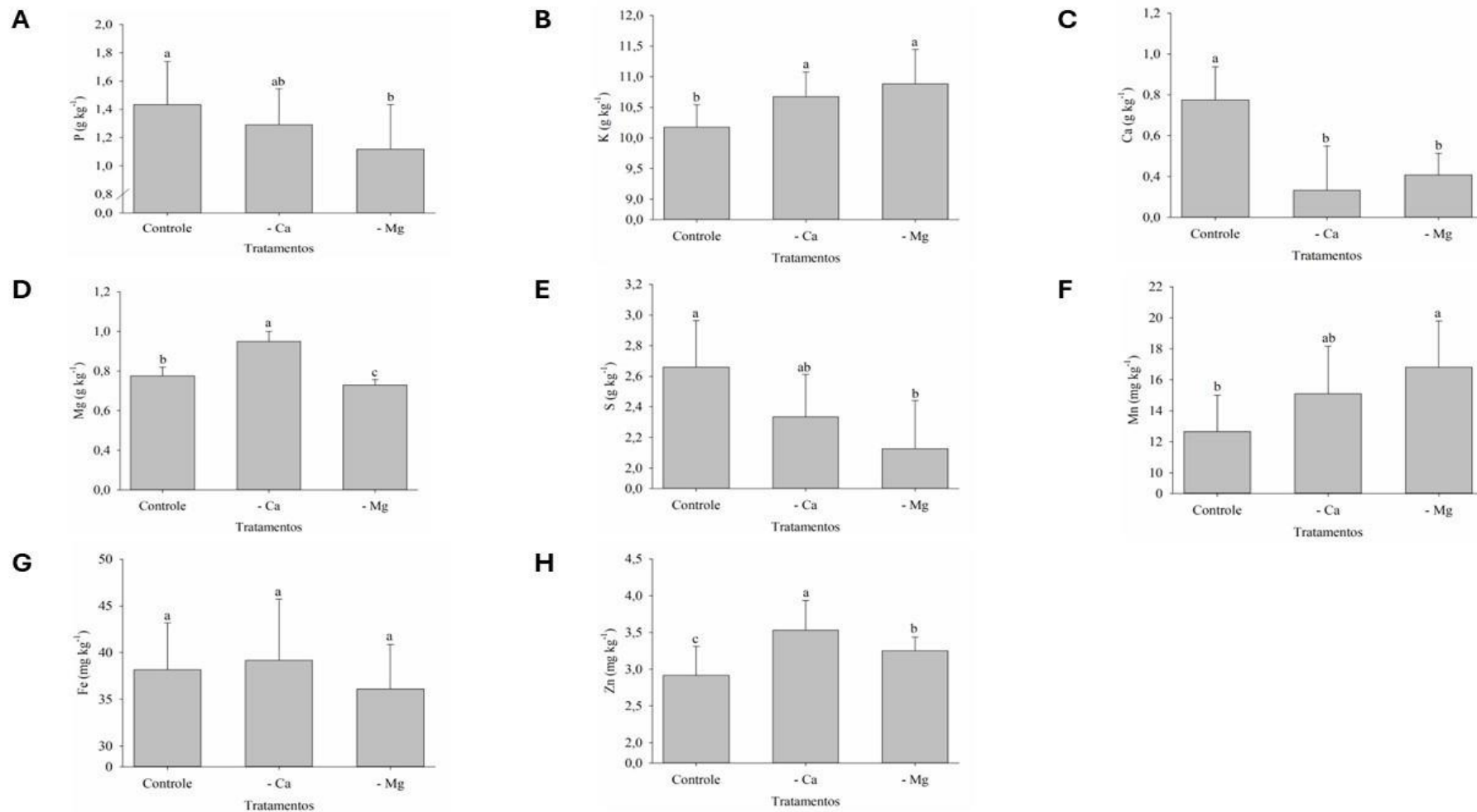


Figura 5 - Concentração média de macronutrientes (g kg⁻¹) e micronutrientes (mg kg⁻¹) em frutos de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em cálcio (-Ca) e magnésio (-Mg). A) Fósforo, B) Potássio, C) Cálcio, D) Magnésio, E) Enxofre, F) Manganês, G) Ferro e H) Zinco. Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

No que se refere ao fósforo (Figura 5A), nota-se que a concentração no tratamento completo foi maior e diferiu do tratamento deficiente em magnésio. Esse resultado era esperado, uma vez que ocorre um sinergismo entre o fósforo e o magnésio (SEGGEWISS; JUNGK, 1988; SHAUL, 2002; SENBAYRAM et al., 2015). A absorção de fósforo é máxima na presença de magnésio na solução do solo, visto que o magnésio age como carregador de fósforo, participando da ativação das enzimas ATPases da membrana, responsáveis pela absorção iônica (SEGGEWISS e JUNGK, 1988; MARSCHNER, 2023; TAIZ et al., 2021).

Esse resultado pode ser embasado tendo em vista que, o fósforo desempenha um papel crítico na formação de ATP, que é a principal fonte de energia nas células vegetais (MARSCHNER, 2023; TAIZ et al., 2021). No entanto, a absorção eficiente de fósforo é frequentemente limitada pela disponibilidade de magnésio. Tendo em vista, que o magnésio age como um cofator para enzimas envolvidas na captação e transporte de fosfato pelas raízes das plantas (SEGGEWISS; JUNGK, 1988; MARSCHNER, 2023; TAIZ et al., 2021). Desta forma, a disponibilidade adequada de magnésio tende a melhorar a absorção de fósforo pelas plantas de café.

No que diz respeito ao potássio (Figura 5B), observa-se uma diminuição nas concentrações para o tratamento completo (10,17 g kg⁻¹). Isso ocorre possivelmente devido ao caráter monovalente do íon K⁺ e à sua menor hidratação em comparação com os íons divalentes, como Ca²⁺ e Mg²⁺ (XIE et al., 2021)

A absorção de potássio pelas plantas é diretamente influenciada pela presença de cálcio e magnésio no solo. Quando o perfil dos solos apresentou deficiência tanto de cálcio quanto de magnésio, isso tende a resultar em uma redução na disponibilidade desses íons no solo, o que, por sua vez, afeta a competição iônica no sistema radicular das plantas (RHODES et al., 2018; XIE et al., 2021)

Portanto, presume-se que a absorção de potássio se torna preferencial em situações nas quais os tratamentos são deficientes em cálcio e magnésio. Esse cenário tende a favorecer uma maior absorção de potássio pelas plantas e, como resultado, seu transporte para os frutos é ampliado em comparação com o tratamento completo.

No que diz respeito ao cálcio e ao magnésio percebe-se que o tratamento completo em cálcio exibiu aproximadamente 2,33 vezes mais Ca^{2+} do que o tratamento deficiente desse cátion (Figura 5C). Outro ponto observado foi o efeito antagônico ocorrido entre o Ca^{2+} e o Mg^{2+} , desta forma, percebe-se que o tratamento deficiente em cálcio apresentou a maior concentração do íon magnésio (Figura 5D), ou seja, o excesso de cálcio tende a prejudicar a absorção do magnésio.

Quando estudada a concentração de enxofre nos frutos de café (Figura 5E), observou-se uma resposta semelhante à do fósforo, em que o tratamento completo ($2,66 \text{ g kg}^{-1}$ de S) e o deficiente em magnésio ($2,12 \text{ g kg}^{-1}$ de S) apresentaram as maiores e menores concentrações de enxofre, respectivamente.

Na literatura é destacado que a presença de magnésio em condição adequada no solo pode influenciar positivamente a absorção de enxofre pelas plantas (ASSEFA et al., 2021; JOHN et al., 2022; SILVA et al., 2023). Essa informação pode ser observada em tratamentos deficientes em magnésio (Figura 5E). No tratamento, onde a concentração de magnésio foi mantida a 25% da ideal (completo) os níveis de enxofre nos frutos também foi mais baixa em relação aos outros tratamentos. Ressalta-se ainda que, tanto no caso do Ca^{2+} , como do Mg^{2+} na condição em estudo, pode ter ocorrido competição entre cátions favorecendo desta forma a absorção de K^{+} pelas plantas (MARSCHNER, 2023).

Os resultados envolvendo o manganês (Figura 5F), demonstram o aumento desse íon em decorrência da nutrição deficiente em Ca^{2+} e Mg^{2+} sendo que a maior concentração deste nutriente ocorreu no tratamento

deficiente em magnésio ($16,81 \text{ mg kg}^{-1}$). Tal comportamento se justifica em virtude de que a presença de Mn na rizosfera tende a inibir a absorção de Mg^{2+} pelas raízes (MARSCHNER, 2023). Como a concentração de magnésio era baixa na solução nutritiva, pode ter ocorrido um favorecimento da absorção e acúmulo de manganês pelas plantas.

Quanto ao ferro, não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos (Figura 5G). Por fim, em relação ao zinco, os tratamentos deficientes em cálcio ($3,53 \text{ mg kg}^{-1}$) e magnésio ($3,25 \text{ mg kg}^{-1}$) apresentaram as maiores concentrações de zinco em comparação ao tratamento completo ($2,91 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 7H). Essa resposta está relacionada à competição de cátions na solução nutritiva (MARSCHNER, 2023; TAIZ et al., 2021), em que a diminuição da concentração de um cátion, como Ca ou Mg, tende a favorecer uma maior absorção de outro, como é o caso do zinco.

O cobre (Figura 6) destacou-se como o único nutriente que proporcionou interação significativa entre os tratamentos e as variedades estudadas ($p \geq 0,05$). Nota-se que o tratamento deficiente em cálcio resultou em concentrações mais elevadas de Cu^{2+} em todas as variedades avaliadas. Especificamente na variedade Aranãs e Oeiras, o tratamento com deficiência de cálcio revelou uma concentração de cobre aproximadamente 60% superior em relação ao tratamento completo (Figura 8). Isso pode ser explicado pelo antagonismo existente entre o cálcio e o cobre onde a presença de um íon interfere na absorção do outro, independentemente da concentração desses íons no meio externo (SILVA; TREVIZAN, 2015).

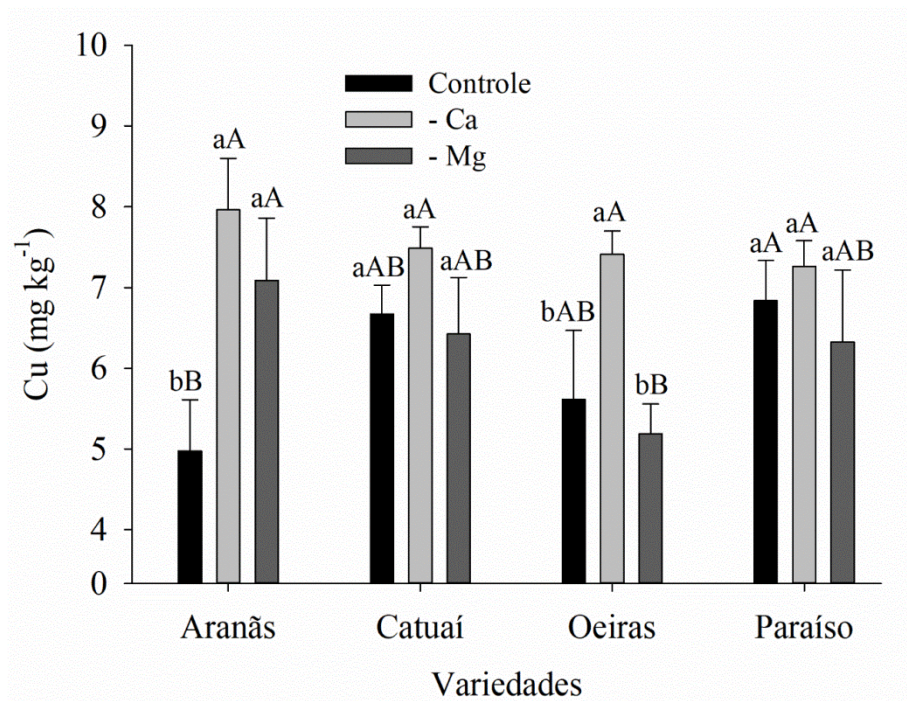


Figura 6 - Concentração de cobre (Cu^{2+}) em grãos de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em cálcio (-Ca) e magnésio (-Mg). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade e maiúscula entre variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

De acordo com a literatura, cada íon é absorvido pelas raízes das plantas por meio de canais iônicos específicos. Quando há excesso de cálcio, esses canais podem ficar parcialmente bloqueados, dificultando a entrada de íons de cobre nas células radiculares. Isso ocorre mesmo quando a concentração de cobre é suficiente para atender às necessidades da planta (TYERMAN; SKERRETT, 1998; DEMIDCHICK; SHABALA 2017), o que justifica as observações feitas neste estudo (Figura 6).

3.2. Produção

Em relação à produção (Figura 7), percebe-se a existência da interação significativa entre os tratamentos e as variedades de café Arábica em estudo ($p \geq 0,05$).

Mesmo com concentrações foliares e nos grãos relativamente similares, quando sem restrição nutricional, as reduções nas disponibilidades de Ca e Mg afetaram de modo diferente a produção e a composição química dos frutos das variedades estudadas.

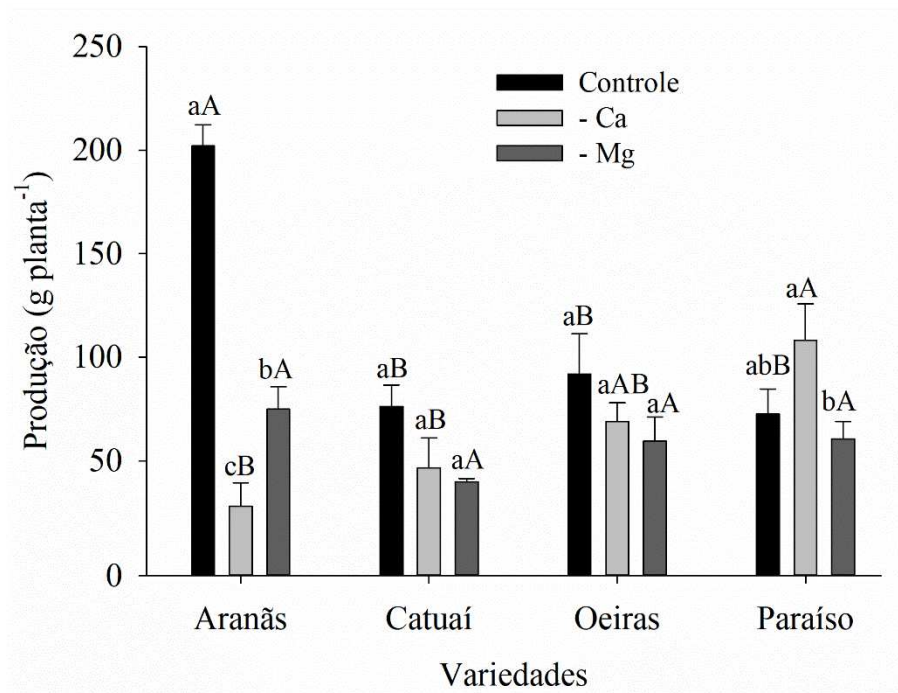


Figura 7 - Produção de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em cálcio (-Ca) e magnésio (-Mg). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade e maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A Figura 7 mostra que as maiores produções foram observadas nas variedades quando conduzidas na condição de tratamento com a solução nutritiva completa, exceto a Paraíso, para a qual não houve diferença significativa de produção entre o tratamento completo e o tratamento deficiente em Ca. Esse resultado era esperado, conforme descrito por Liebig (1843), em sua teoria da lei do mínimo, que afirma que "a produção de uma planta é limitada pelo nutriente que esteja em menor quantidade no solo em relação à necessidade da planta, mesmo que os demais nutrientes fornecidos em quantidades adequadas". Portanto, nos tratamentos com omissão de cálcio e magnésio, a produção final das plantas de café foi comprometida.

A variedade Aranãs foi a mais produtiva, entre as variedades estudadas, ao passo que as demais variedades tiveram produções estatisticamente semelhante. No entanto a produção da variedade Aranãs foi a mais prejudicada pelas deficiências, 86,3 % menor no tratamento com menos Ca e 59,9% menor no tratamento com menos Mg (Figura 7).

Quando analisada a variedade Aranãs no tratamento completo percebe-se diferenciação estatística em relação aos demais tratamentos, apresentando uma produção média de 202,02 g planta⁻¹, o que representa 2,6 e 7,2 vezes mais do que a produção obtida nos tratamentos deficientes em magnésio e cálcio, respectivamente (Figura 7). Essa variedade também se destacou ao apresentar a maior produção por planta em comparação com as outras variedades.

Em estudo conduzido por Botelho et al. (2021), é destacado que a variedade MGS Aranãs demonstrou alta produtividade e adaptabilidade quando comparada à variedade tradicionalmente implantada, o Catuaí Vermelho IAC 144, em diversas regiões de Minas Gerais. Essa superioridade pode ser atribuída ao alto vigor vegetativo, ao porte baixo e ao seu potencial para a produtividade, especialmente durante os estágios iniciais de produção (BOTELHO et al., 2021).

Em um estudo conduzido por Jordão et al. (2023) que avaliaram a produtividade e a qualidade de bebida de variedades de *Coffea arabica* L. durante três anos seguidos no município de Monte Carmelo-MG, a variedade MGS Aranãs (54,83 sacas ha⁻¹) apresentou as maiores produtividades nos três anos de estudo em comparação com Paraíso (47,75 sacas ha planta⁻¹) e Catuai Vermelho IAC 144 (34,29 sacas ha planta⁻¹). Resultados semelhantes foram encontrados por Pereira et al. (2019), que avaliaram o desempenho de doze variedades de café com 18 meses após o plantio. O estudo revelou que a variedade Aranãs (9,4 sacas ha⁻¹) estava entre as de maior produtividade, enquanto a variedade Paraíso (6,80 sacas ha⁻¹) estava entre as de menor produção. Esses resultados corroboram com os achados em nosso estudo.

As variedades Catuaí Vermelho e Oeiras não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos estudados, porém as plantas submetidas a solução nutritiva completa tiveram as maiores produções em gramas por planta (Figura 7).

Lacerda et al. (2018), em seu estudo na produção de grãos de Catuaí Vermelho IAC 99 em sistema hidropônico, obteve valores de produção entre 14,46 e 103 g planta⁻¹, um intervalo próximo ao encontrado neste estudo. A maior produção foi da variedade Aranãs sob tratamento completo (202,02 g planta⁻¹), enquanto a menor produção foi observada no tratamento deficiente em cálcio (28,01 g planta⁻¹) (Figura 7). Desta forma presume-se que a Aranãs é uma variedade mais sensível a deficiência de cálcio enquanto a Paraíso apresentou menor sensibilidade a condições restritivas deste nutriente.

3.3. Análise sensorial

A análise do perfil sensorial dos cafés permite observar que ocorreu influência das restrições de cálcio e magnésio nas características sensoriais das variedades de café estudadas (Tabela 3), porém é preciso salientar que não houve replicatas para essa avaliação, e que a pós-colheita apresenta papel principal no resultado sensorial final.

Tabela 3. Perfil sensorial de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em cálcio (-Ca) e magnésio (-Mg).

Tratamento	Variedades	Aroma	Sabor	Finalização	Acidez	Corpo	Uniform.	Xicara	Doçura	Balanço	Geral	Média
Completo	Aranãs	7,50	7,25	7,00	7,00	7,25	10,00	10,00	10,00	7,00	7,00	80,00
Completo	Oeiras	7,25	7,25	7,00	7,00	7,25	10,00	10,00	10,00	7,25	7,25	80,25
Completo	Paraiso	7,75	7,50	7,25	7,25	7,50	10,00	10,00	10,00	7,25	7,25	81,75
Completo	Catuai V	7,25	7,00	6,75	6,75	7,00	10,00	10,00	10,00	7,00	7,00	78,75
Menos Ca	Aranãs	7,75	7,75	7,50	7,50	7,75	10,00	10,00	10,00	7,50	7,50	83,25
Menos Ca	Oeiras	8,00	8,00	7,50	7,75	7,75	10,00	10,00	10,00	7,50	7,50	84,00
Menos Ca	Paraiso	7,50	7,25	7,00	7,00	7,25	10,00	10,00	10,00	7,00	7,00	80,00
Menos Ca	Catuai V	7,00	7,00	6,50	7,00	7,00	10,00	10,00	10,00	7,00	7,00	78,50
Menos Mg	Aranãs	8,00	7,75	7,50	7,50	7,75	10,00	10,00	10,00	7,50	7,75	83,75
Menos Mg	Oeiras	7,50	7,50	7,00	7,25	7,50	10,00	10,00	10,00	7,25	7,50	81,50
Menos Mg	Paraiso	7,25	7,25	6,75	7,00	7,00	6,00	6,00	10,00	7,00	7,00	71,25
Menos Mg	Catuai V	7,50	7,25	7,00	7,25	7,25	10,00	10,00	10,00	7,25	7,25	80,75

O Catuaí no tratamento completo e menos cálcio, bem como o Paraíso no tratamento menos magnésio, foram os únicos cafés que não atingiram a classificação de cafés especiais, conforme os critérios estabelecidos pela Specialty Coffee Association (SCA) em 2023.

Segundo os padrões da SCA (2013), um café é considerado especial quando sua bebida é isenta de defeitos e quando a soma dos atributos sensoriais, aroma, sabor, finalização, acidez, corpo, uniformidade, xícara limpa, doçura, balanço e geral, alcança uma pontuação igual ou superior a 80 pontos na escala SCA (SCA, 2022). A não classificação como café especial sugere que o perfil sensorial dessas amostras pode ter sido afetado adversamente pela restrição de cálcio no caso do Catuaí e de magnésio no caso do Paraíso (Figura 16).

Em contraste, as variedades Oeiras e Aranãs no tratamento com restrição de cálcio, e Aranãs e Oeiras no tratamento com restrição de magnésio, destacaram-se ao apresentar os maiores scores sensoriais, obtendo pontuações de 84, 83,25 e 83,75 pontos na escala SCA, respectivamente (Figura 16). Ressalta-se, porém, que embora esses cafés tenham apresentado notas sensoriais altas os mesmos também apresentaram elevada lixiviação de potássio e condutividade elétrica, características que estariam ligadas a bebidas de pior qualidade.

Ressalta-se ainda que a variedade Catuaí apresentou os menores scores sensoriais para quase todos os tratamentos testados (Tabela 3). Essa observação pode indicar uma maior sensibilidade ou uma resposta desfavorável dessa variedade às restrições de nutrientes, resultando em um impacto negativo nas características sensoriais do café.

3.4. Atividade da Polifenoloxidase

Quando se analisa a atividade da enzima PPO (Figura 8), observa-se uma interação significativa entre os tratamentos e as variedades de café

Arábica em estudo ($p \geq 0,05$). No entanto, em comparação com o tratamento completo, não foi identificada diferença significativa entre as variedades.

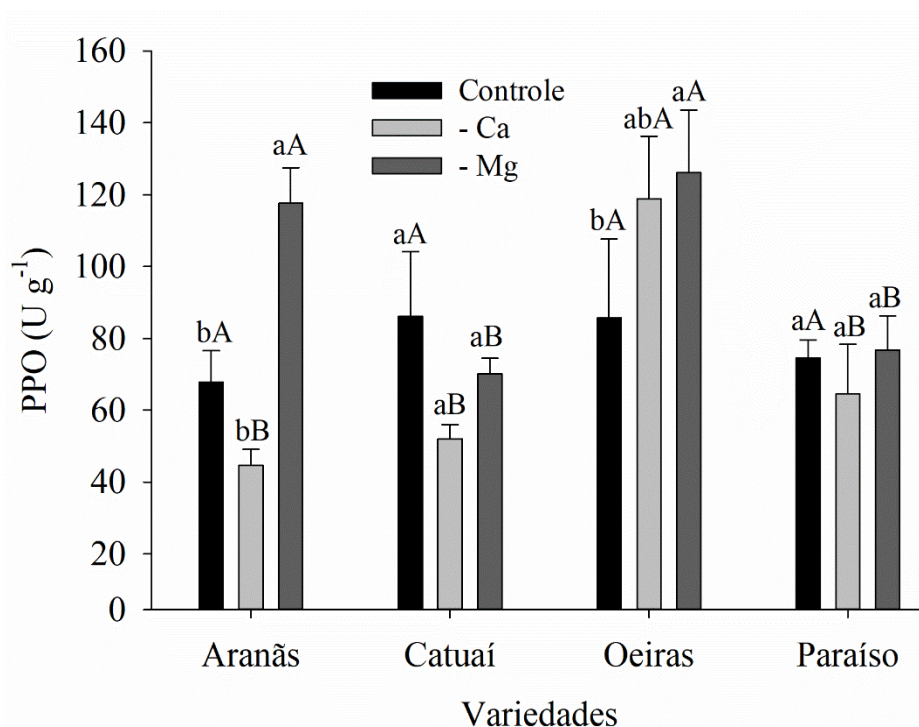


Figura 8 - Atividade da polifenoloxidase de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em cálcio (-Ca) e magnésio (-Mg). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade e maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A polifenoloxidase (PPO) é uma enzima associada às membranas celulares que desempenha um papel crucial na bioquímica dos grãos de café. Ela atua sobre os polifenóis, que podem ser encontrados tanto dentro quanto fora das células, e sua atividade é desencadeada quando ocorrem danos nas paredes celulares dos grãos (AMORIM; SILVA, 1968; CLEMENTE, 2010; MARTINEZ et al., 2014), sendo assim um importante indicador da qualidade dos cafés.

Outrossim, percebe-se que as variedades apresentaram menores atividades da PPO quando submetidas ao tratamento deficiente em cálcio, com exceção da variedade Oeiras, que exibiu alta atividade da enzima ($118,9 \text{ U g}^{-1}$) (Figura 8). Da mesma forma, o tratamento com deficiência de magnésio resultou em elevação da atividade da PPO para as variedades Aranãs ($117,6 \text{ U g}^{-1}$) e Oeiras (126 U g^{-1}) (Figura 8).

A principal função do PPO é catalisar a hidroxilação de monofenóis para o-difenóis. Quando esses o-difenóis perdem um próton H⁺, transformam-se em o-quinonas, que, por sua vez, atuam como inibidores da própria PPO. Conseqüentemente, nos grãos de café que sofreram danos celulares, a atividade da PPO é reduzida. Essa atividade enzimática está diretamente relacionada à qualidade da bebida de café, uma vez que a intensidade de sua atividade diminui à medida que a qualidade da bebida passa de melhor para pior (AMORIM; SILVA, 1968; CLEMENTE, 2010; MARTINEZ et al., 2014).

As variedades Catuaí Vermelho e Paraíso não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos (Figura 8). Vários estudos associaram a atividade da polifenoloxidase à qualidade sensorial dos grãos de café, pois uma maior atividade da enzima está relacionada a cafés de qualidade superior (MALTA et al., 2013; TAVEIRA et al., 2012; CLEMENTE et al., 2015; SPEROTTO et al., 2015; LACERDA et al., 2018; MARTINEZ et al., 2018).

A oxidação dos polifenóis pela PPO pode variar dependendo da qualidade da bebida do café, sendo considerada uma das principais causas de depreciação da qualidade. Quando o sistema de membranas celulares dos grãos é danificado, os polifenóis são liberados e ativam a polifenoloxidase, levando à formação de compostos que prejudicam o sabor e o aroma do café (MALTA et al., 2013; TAVEIRA et al., 2012; CLEMENTE et al., 2015; SPEROTTO et al., 2015). Portanto, pode-se supor que grãos de café com deficiência de cálcio apresentem uma baixa atividade da PPO (Figura 8) e, conseqüentemente, tendem a apresentar uma qualidade de bebida inferior. Isso ocorre devido ao papel essencial do cálcio na manutenção da estrutura das paredes e membranas celulares, bem como na permeabilidade de nutrientes da mesma (MALTA et al., 2013; TAVEIRA et al., 2012; CLEMENTE et al., 2015; SPEROTTO et al., 2015).

Estudos anteriores também estabeleceram uma observação entre a atividade da PPO e a qualidade da bebida do café, classificando a bebida com base na atividade enzimática (AMORIM e SILVA, 1968; MALTA et al., 2013; TAVEIRA et al., 2012; CLEMENTE et al., 2015; SPEROTTO et al., 2015; DIAS

et al., 2018; CLEMENTE et al., 2018; LACERDA et al., 2018; MARTINEZ et al., 2018).

Nesse sentido, aplicando a metodologia proposta por Carvalho et al. (1994), observa-se que, tanto no tratamento completo quanto no deficiente em magnésio (Figura 8), todas as variedades apresentaram atividade da PPO superior a 60 U g^{-1} , classificando-se como "estritamente mole" (bebida de excelente qualidade). No entanto, no tratamento deficiente em cálcio, as variedades exibiram menor atividade da PPO e, conseqüentemente, bebidas de menor qualidade, com exceção da variedade Oeiras, que também pode ser descrita como "estritamente mole" de acordo com critério adotado por Carvalho et al. (1994). A variedade Paraiso ($64,5 \text{ U min}^{-1} \text{ g}^{-1}$) foi definida como "apenas mole", enquanto Catuaí Vermelho ($52,0 \text{ U/min/g}$) e Aranãs ($44,5 \text{ U min}^{-1} \text{ g}^{-1}$) apresentaram as menores atividades enzimáticas e, portanto, as piores classificações, "riada" e "rio", conforme recomendação proposta por Carvalho et al. (1994).

3.5. Potássio lixiviado e condutividade elétrica

Em relação aos valores de potássio lixiviado (Figura 9A) e, condutividade elétrica (Figura 9B) percebe-se a ocorrência de interação significativa entre os tratamentos e as variedades de café estudados ($p \geq 0,05$).

Os testes de lixiviação de potássio e condutividade elétrica têm sido frequentemente usados como indicadores de integridade das membranas celulares (ANGÉLICO et al., 2011; ISQUIERDO et al., 2011; ISQUIERDO et al., 2012; REINATO et al., 2012; SAATH, et al., 2012; CLEMENTE et al., 2015; BELLÉ et al., 2018; LACERDA et al., 2018, ARAUJO et al., 2020; MOREIRA et al., 2021).

A variedade Aranãs, quando submetida ao tratamento deficiente em cálcio, apresentou os maiores valores de potássio lixiviado (KL) ($3,02 \text{ g kg}^{-1}$) e condutividade elétrica (CE) ($191,13 \text{ } \mu\text{S g}^{-1}$ de amostra) em comparação com as demais variedades (Figura 9A e B). Esses valores de KL e CE no tratamento com deficiência de cálcio foram aproximadamente 64,13% e 56,95% maiores,

respectivamente, em comparação com as amostras de café cultivadas com deficiência de magnésio.

Ressalta-se, que o cálcio desempenha um papel fundamental na integridade da membrana celular em grãos de café e em todas as plantas em geral (MARSCHNER, 2023; TAIZ et al., 2021). A integridade da membrana celular é particularmente importante porque está diretamente relacionada à qualidade do grão e da bebida final. Danos às membranas celulares influenciam a capacidade da célula de manter compostos aromáticos e de sabor dentro dos grãos, o que é crucial para a qualidade sensorial do café (GOULART et al., 2007). Desta forma, ressalta-se que genótipos que apresentam maiores valores de KL e CE estão associados a menor integridade da membrana celular e maior propensão de perda de qualidade ao longo do tempo de armazenamento dos grãos (GOULART et al., 2007).

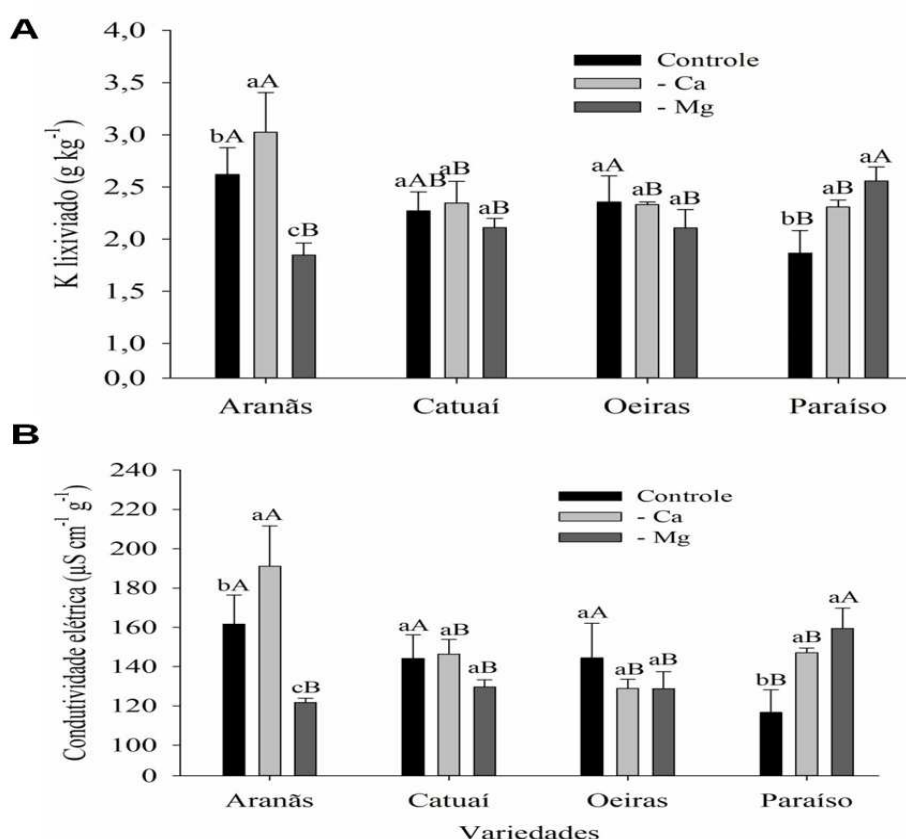


Figura 9- Potássio Lixiviado (A) e Condutividade elétrica (B) de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em cálcio (-Ca) e magnésio (-Mg). Médias

seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade e maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Quando se analisa a variedade Paraiso, percebe-se que os tratamentos deficientes em cálcio e magnésio diferiram significativamente do tratamento completo (Figura 9). O tratamento completo apresentou os menores valores tanto de KL ($1,86 \text{ g kg}^{-1}$) quanto de CE ($116,69 \mu\text{S g}^{-1}$ de amostra) em comparação com os demais tratamentos. É importante ressaltar que a concentração de cálcio no tratamento completo difere significativamente da dos demais tratamentos. As variedades submetidas ao tratamento completo ($0,77 \text{ g kg}^{-1}$) continham aproximadamente 2,33 e 1,92 vezes mais cálcio do que as do tratamento deficiente em cálcio ($0,33 \text{ g kg}^{-1}$) e deficiente em magnésio ($0,40 \text{ g kg}^{-1}$), respectivamente (Figura 5C).

As plantas de café com aplicação adequada de cálcio apresentam características como folhas mais espessas, epidermes mais densas e parênquima paliçádico maiores, mais compacto e mais bem estruturado em comparação com as plantas tratadas com doses menores de cálcio (RAMÍREZ; KÜSTERS, 2021).

O aumento da CE está previsto à medida que o potássio lixiviado promova o aumento de cátions após a ruptura da membrana celular (ALVES et al., 2018). Portanto, uma maior exsudação de íons de potássio e uma maior CE indicam danos às membranas e às paredes celulares, que podem estar relacionados com uma bebida de pior qualidade (GOULART et al., 2007; MOREIRA et al., 2021).

No caso da variedade a Aranãs quando foi submetida a tratamento deficiente em cálcio, observou-se um aumento nos valores de KL e CE (Figura 9A e B), além de uma redução na atividade da PPO, sugerindo que a carência de cálcio desempenha um papel fundamental na integridade da membrana plasmática dos grãos crus de café. Isso torna as plantas mais suscetíveis a danos mecânicos, levando ao rompimento da membrana e ao aumento do contato entre a polifenoloxidase (PPO) e os compostos químicos intracelulares e extracelulares, o que provoca reações químicas que alteram a composição original do café e impactam diretamente a qualidade da bebida (CLEMENTE et al., 2015).

3.6. Acidez Titulável e potencial hidrogeniônico (pH)

Observa-se na Figura 10, que nos grãos de café oriundo das plantas que foram submetidas ao tratamento completo, a variedade Aranãs apresentou maior acidez total titulável (ATT) de 77,5 mL de NaOH 100g⁻¹ de amostra e menor valor de pH (3,84).

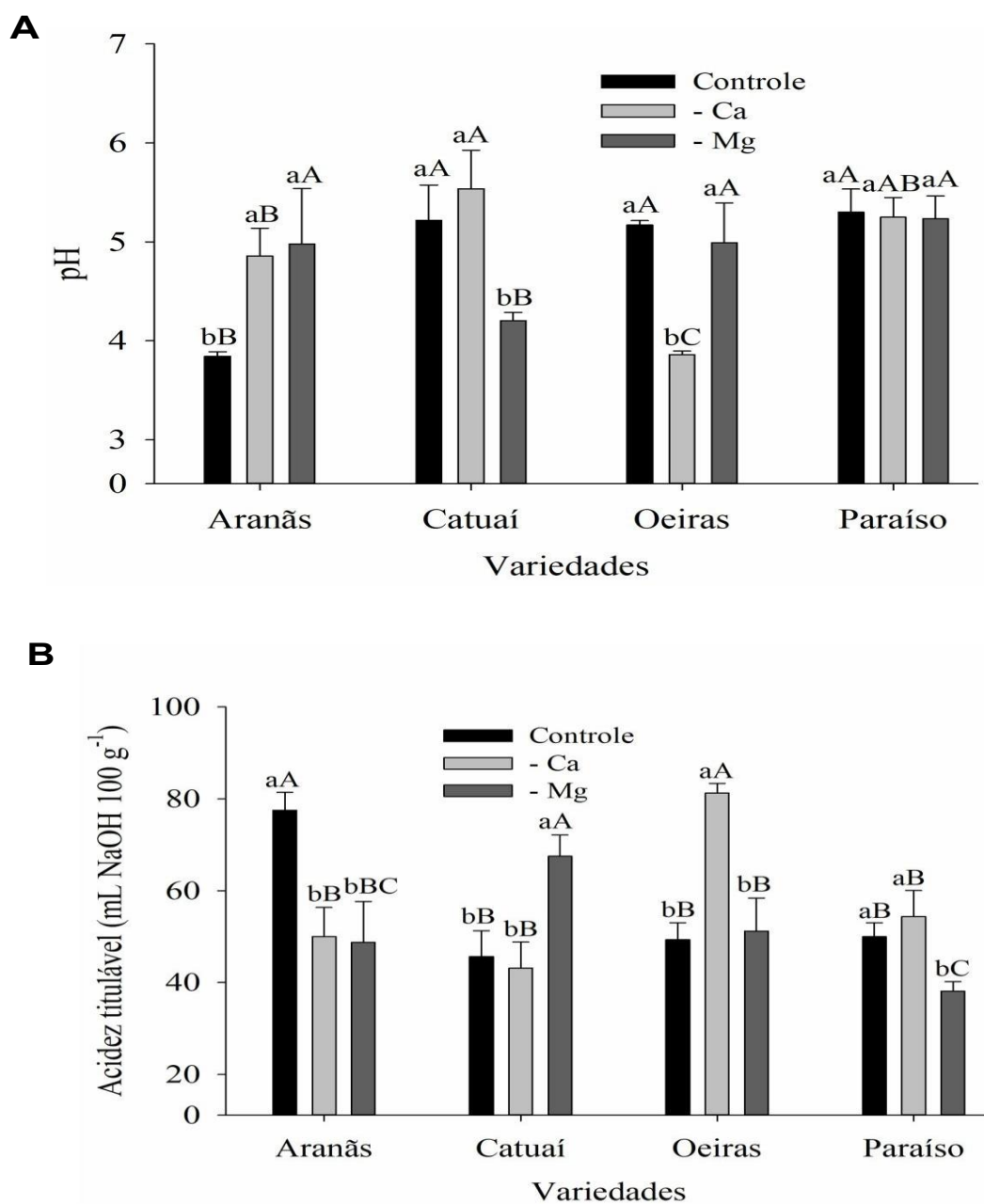


Figura 10 – pH (A) e Acidez titulável (B) de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em cálcio (-Ca) e magnésio (-Mg). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade e maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

No caso das plantas submetidas ao tratamento com deficiência de cálcio (-Ca), a variedade Oeiras apresentou o menor valor de pH (3,86) e, conseqüentemente, uma maior acidez titulável (81,25 mL de NaOH por 100g de amostra) em comparação com as demais variedades neste tratamento (Figura 10A). Por outro lado, no tratamento deficiente em magnésio (-Mg), destaca-se a variedade Catuaí Vermelho, que apresentou o menor valor de pH (4,20) e maior acidez titulável (67,5 mL de NaOH por 100g de amostra) (Figura 10A).

No que diz respeito ao pH do café beneficiado grão cru, é comum encontrar valores na faixa de 5,30 a 5,90 na literatura (BARRIOS, 2001; SIQUEIRA; ABREU, 2006; BUTT et al., 2011; FERREIRA et al., 2013; CLEMENTE et al., 2015; LACERDA et al., 2018). No entanto, no presente estudo, comprovou-se que os valores variaram de 3,84 a 5,53, deixando alguns tratamentos relativos ao pH abaixo dos intervalos mais comuns encontrados (Figura 10A).

Estudos anteriores, conduzidos por Carvalho et al. (1994) e Mazzafera (1999), associaram café de baixa qualidade a valores reduzidos de pH e níveis elevados de acidez, principalmente devido aos efeitos observados em grãos defeituosos que sofrem avarias físicas e microbiológicas, resultando em grãos azedos. O pH, nesse contexto, serve como um indicador de possíveis alterações nos frutos de café, que podem ocorrer tanto durante a pré-colheita quanto no pós-colheita.

A variação na acidez titulável, por sua vez, pode ser atribuída aos níveis de ácidos presentes nos grãos de café, como ácido cítrico, ácido acético, ácido málico, ácido clorogênico e ácido quínico (SIQUEIRA e ABREU, 2006). Durante o processo de fermentação, ácidos como o ácido acético podem penetrar na casca dos grãos de café, influenciando as mudanças observadas nos valores de pH (SIQUEIRA; ABREU, 2006)

Neste estudo, observou-se uma ampla variabilidade nos valores de acidez titulável, variando de 38,12 a 81,25 mL de NaOH por 100 g de amostra (Figura 10B). Esses resultados foram superiores aos achados anteriores de Lacerda (2014), que variaram de 48,37 a 49,42 mL de NaOH por 100 g, enquanto ficaram abaixo dos valores relatados por Martinez et al. (2018), que variaram de 115,57 a 138,45 mL de NaOH 0,1 N por 100 g, e Carvalho et al. (1994), que registraram valores entre 175 a 255 mL de NaOH por 100 g.

É importante ressaltar que houve variações específicas de pH e acidez titulável devido à interação entre os tratamentos e as variedades de cafeeiro em estudo. No entanto, mesmo com essas variações, os resultados estão dentro dos descritos como adequados para cafés de qualidade, graças aos baixos níveis de acidez encontrados (CARVALHO et al., 1994). Portanto, os resultados do trabalho em discussão sugerem que, apesar da influência significativa do pH e da acidez titulável na qualidade da bebida, os cafés produzidos na condição experimental ainda podem atender aos padrões de cafés qualidade apesar das variações observadas entre tratamentos.

3.7. Açúcares solúveis totais, redutores e não-redutores

Investigando os resultados expressos na Figura 11A e B, percebe-se que a variedade Aranãs, quando submetida ao tratamento completo, registrou menor concentração de açúcares solúveis totais e não redutores. Para esta variedade, percebe-se uma relação inversa entre os açúcares solúveis totais e não redutores com a produção de grãos e a acidez titulável total (ATT), com o menor valor de açúcares totais (AST) atingindo 3,7% e açúcares não redutores (ANR) alcançando 2,96% (Figura 11 A e B). Essa variedade apresentou ainda uma maior produção de grãos, atingindo 202,02 g por planta, e uma maior acidez titulável de 77,5 mL de NaOH por 100g de amostra.

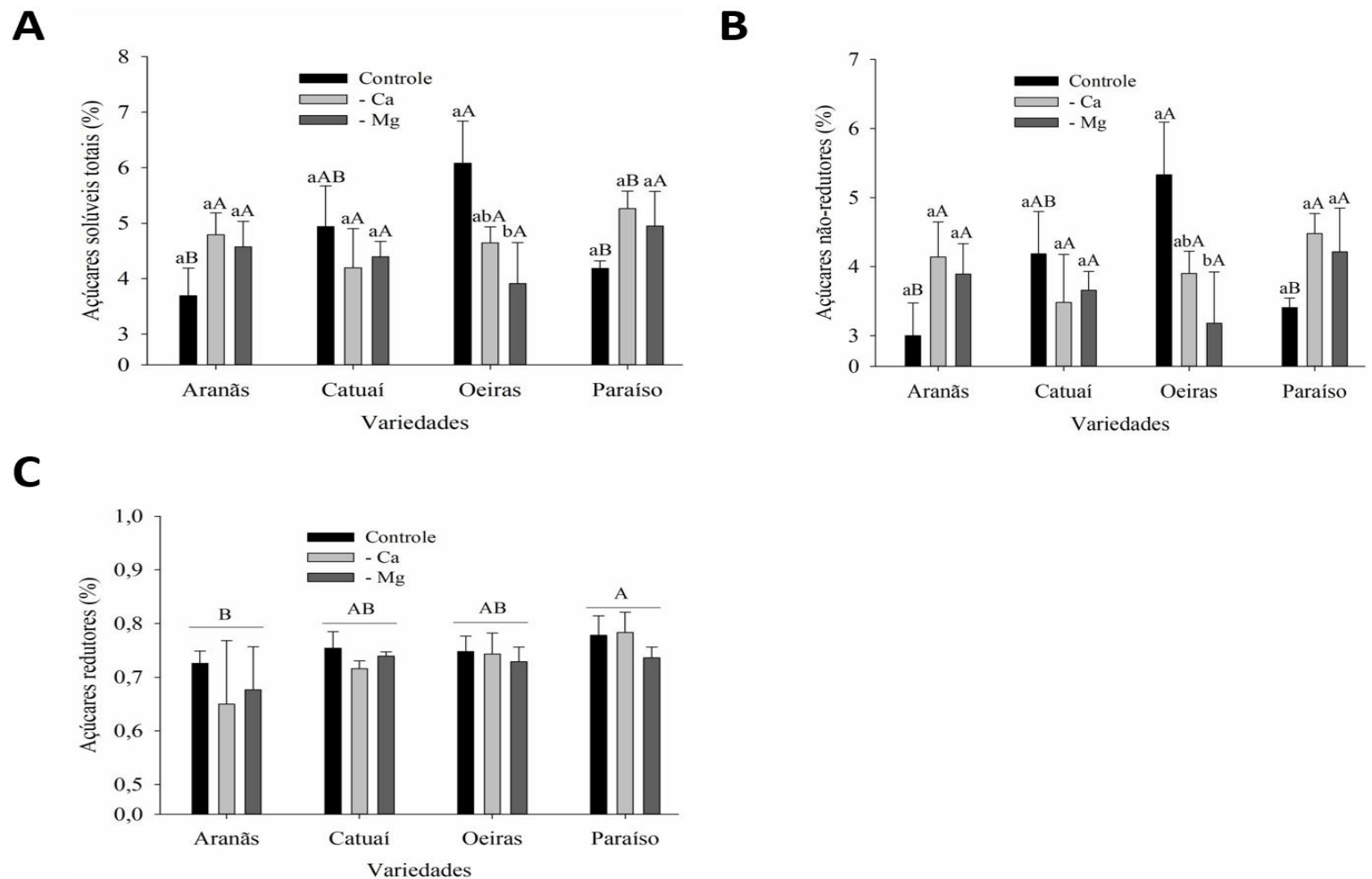


Figura 11 - Açúcares solúveis totais (A), açúcares não-redutores (B) e açúcares redutores (C) de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em cálcio (-Ca) e magnésio (-Mg). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade e maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Apenas a variedade Oeiras apresentou diferenças significativas entre os tratamentos, tanto para AST quanto para ANR (Figura 11A e B). As plantas submetidas ao tratamento completo apresentaram concentrações de açúcares totais e não redutores 53% e 67% respectivamente superiores ao tratamento deficiente em magnésio. Isso demonstra que, de maneira geral, que embora estatisticamente os tratamentos não apresentem um impacto significativo nos teores de açúcares totais e não redutores nas variedades de café estudadas, analisando as médias isoladamente esse impacto pode ser percebido (Figura 13).

É importante destacar que as concentrações de açúcares totais, açúcares redutores e açúcares não redutores são influenciados por diversos fatores, incluindo o grau de maturação dos frutos, a presença de microrganismos, o local de cultivo, a existência de defeitos e lesões mecânicas (LEITE, 1991; CHAGAS, 1996; PEREIRA, 1997; COELHO, 2000). Esses fatores desempenham um papel crucial em diversas reações que ocorrem durante o processo de torra do café, tais como a ocorrência da reação de Maillard e a caramelização dos grãos, que exercem um impacto direto na coloração, sabor e aroma da bebida (PEREIRA, 1997; DAGLIA et al., 2000).

Os açúcares solúveis, como glicose, frutose, manose, galactose e sacarose, não servem apenas como reservas de energia de rápida utilização, mas também desempenham um papel na manutenção da integridade estrutural das membranas e proteínas em condições de baixa umidade dos grãos, evitando danos causados pelo aumento de íons como Na^+ , K^+ ou Cl^- no citoplasma (BUCKERIDGE et al., 2000). Isso pode explicar a relação observada na variedade Oeiras, onde os frutos com menores concentrações de açúcares tiveram menor atividade da enzima PPO, e vice-versa.

Os grãos de café crus geralmente contêm teores de açúcares totais que variam de 5% a 10% (PRETE et al., 1992). Durante o processo de torra, a sacarose, um dos principais açúcares presentes nos grãos de café, é degradado, produzindo açúcares menores que são precursores de ácidos e aldeídos responsáveis pelo sabor e aroma característicos do café. Além disso, os açúcares presentes na mucilagem podem fermentar na presença de

microrganismos ou sob condições anaeróbicas, resultando em álcool, que pode posteriormente ser transformado em ácido acético, láctico, propiônico e butírico, influenciando na qualidade final da bebida (BITANCOURT, 1957; CHALFOUN, 1996).

De acordo com Amorim (1978) e Prete (1992), cafés de alta qualidade, classificados como "estritamente mole", "mole", "apenas mole" e "duro" (baixa qualidade), apresentam teores mais elevados de açúcares, variando de 5% a 10%. Em geral, os resultados obtidos neste estudo estão abaixo, mas próximos das médias relacionadas na literatura (Figura 11).

A redução dos valores encontrados neste trabalho pode estar relacionada com as possíveis ocorrências de processos bioquímicos por microrganismos, devido ao fato do café ser um substrato potente e favorável a fermentação espontânea que pode ou não agregar qualidade aos grãos mesmo quando todo processo de pós-colheita é feito corretamente (SANTOS et al. 2009; PEREIRA et al., 2020).

Já para açúcares redutores não houve interação significativa entre os tratamentos e as variedades estudadas ($p \geq 0,05$) (Figura 11C). Analisando a diferença entre as variedades, percebe-se que a variedade Paraiso (0,76%) apresentou aproximadamente 11,7% a mais de AR quando comparada com a Aranãs (0,68%) (Figura 11C).

3.8. Fenóis Totais

Em relação aos compostos fenólicos totais (Figura 12), houve interação significativa entre os tratamentos e as variedades estudadas ($p \geq 0,05$). O tratamento com deficiência de cálcio apresentou as maiores porcentagens de compostos fenólicos nas variedades Aranãs (1,24%), Catuai Vermelho (1,24%) e Oeiras (1,33%) com exceção da variedade Paraiso para a qual não houve nenhuma diferença entre os tratamentos.

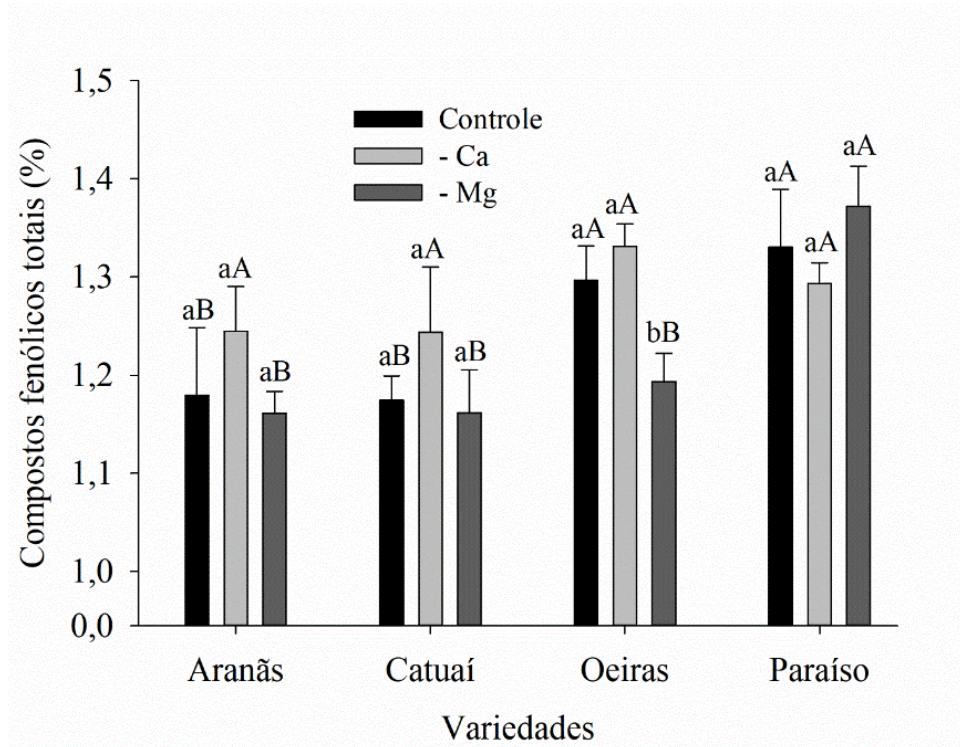


Figura 12- Compostos fenólicos totais (CFT) de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em cálcio (-Ca) e magnésio (-Mg). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade e maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os trabalhos publicados por Abrahão et al. (2010), Borém et al. (2008) e Saath et al. (2012) associam a qualidade sensorial dos cafés aos teores de compostos fenólicos presentes nas amostras de café. Ressalta-se que a enzima PPO age sobre os compostos fenólicos, os quais conferem a bebida do café o sabor adstringente e indesejável quando em teores elevados. Então, se a enzima possui baixa atividade significa que ela não está atuando sobre os compostos fenólicos, fazendo com que a bebida do café se torne adstringente e indesejável (ABRAHÃO et al., 2010; BORÉM et al., 2019).

Já no tratamento com deficiência de magnésio observou-se o inverso do que ocorreu tratamento deficiente em cálcio, apresentando as menores porcentagens de compostos fenólicos para as variedades Aranãs, Catuai e Oeiras (Figura 12). A variedade Paraíso foi a mais afetada pela deficiência de magnésio visto que as porcentagens de CFT da variedade foram aproximadamente 18% maiores que as apresentadas pela Aranãs e pelo Catuaí Vermelho (Figura 12).

O Paraiso apresentou o maior KL e CE no tratamento deficiente em magnésio bem como as maiores porcentagens de compostos. O mesmo ocorre para Aranãs que apresentou o maior valor de K⁺ lixiviado e CE no tratamento deficiente em cálcio, e conseqüentemente de CFT (Figura 12).

Como já discutido para KL e CE, a concentração de CFT (Figura 12) também é inversamente proporcional à qualidade da bebida, como também sendo essa diretamente relacionada ao grau de ataque de microrganismos e ao estágio de maturação dos frutos (CARVALHO et al., 1989). Os compostos fenólicos podem contribuir na definição do aroma e sabor da bebida. Esses compostos compõem um grupo heterogêneo de substâncias, que estão presentes em todos os vegetais. Vários autores descrevem, nos frutos do café, a existência de um alto teor desses componentes fenólicos e em particular do ácido clorogênico e caféico, os quais são responsáveis pela adstringência da bebida e podem interferir no sabor do café quando presentes em altas concentrações (CHAGAS, 1997; PIMENTA e VILELA, 2002).

Ressalta-se que para o presente estudo as concentrações de compostos fenólicos (Figura 12) foram de 1,17 a 1,37%, estando assim abaixo da média citada por Carvalho et al. (1989) que foi de 8,73% em frutos colhidos no estágio cereja, os quais resultaram em cafés com boa qualidade da bebida. Em outro estudo, Rosseti (2007), quantificou os compostos fenólicos presentes nos grãos de café em vários estágios de maturação e observou que a concentração de fenóis totais diminuiu no decorrer do amadurecimento do café, sendo que para os grãos cereja os valores de compostos fenólicos totais foram em média 2,89 %, valores próximos aos encontrados neste trabalho (Figura 12), presumindo-se que o valor destes compostos encontrado no presente estudo pode estar associado com cafés de boa qualidade.

Ressalta-se, no entanto, que a concentração de compostos fenólicos nas plantas de café pode variar em função de uma série de fatores. De acordo com Farah e Donangelo (2006), fatores genéticos como espécie e variedade, estágio de maturação, condições climáticas (frio, alta luz visível e estresse hídrico) e práticas agrícolas (manejo nutricional), são determinantes para a

composição de compostos fenólicos totais em grãos de café verde, e também na composição da bebida final.

Lacerda et al. (2018) e Martinez et al. (2018) analisaram as concentrações de compostos fenólicos em café em função da nutrição mineral das plantas. No estudo de Lacerda et al., (2018), os autores encontram valores de fenóis totais entre 5,1 e 6,2% em estudo com doses de zinco. Já Martinez et al. (2018), em trabalho semelhante avaliando o efeito do cobre na composição química grãos de café e na qualidade da bebida observaram valores entre 5,34 e 6,8%. Em ambos os trabalhos as faixas encontradas pelos autores diferem das observadas neste estudo, 1,2 a 1,4% (Figura 12).

Por outro lado, em trabalho conduzido por Cheng et al. (2019) os autores avaliaram a influência de diferentes métodos de secagem na concentração de compostos fenólicos em grãos de café verde e, observou-se que o café verde apresentou em média 4,24% de fenóis totais. Já grãos de café seco em temperatura ambiente como feito no presente trabalho expressou 2,2% de compostos fenólicos totais. Desta forma, presume-se que a redução nas concentrações de compostos fenólicos totais em grãos secos em temperatura ambiente pode ser devido ao longo tempo de secagem e a consequente degradação dos compostos fenólicos.

3.9. Análise Qualitativa dos componentes lipídicos do café

A fim de obter a identificação dos compostos lipídicos dos grãos de café, após a extração a amostra foi analisada por CG-EM. A Figura 13 apresenta o cromatograma com destaque para as regiões de eluição por classe de compostos. Na primeira região são observados os picos de ésteres metílicos de ácidos graxos e da cafeína. Na segunda, os diterpenos cafestol e caveol (C;K), β -tocoferol e esteróis. Na terceira há diacilgliceróis e ésteres diterpênicos de C;K. Por fim, a última região é composta por triacilgliceróis (TAGs) (Figura 13).

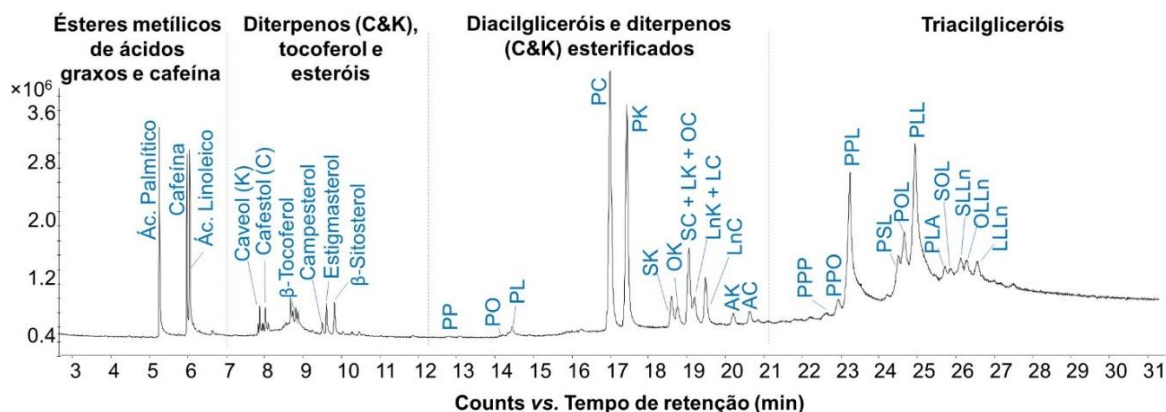


Figura 13 - Cromatograma referente à análise lipídica do grão de café Arábica verde com realce para as regiões de eluição. Siglas: Cafestol (C), caveol (K), palmitato (P), oleato (O), linoleato (L), estearato (S), araquidato (A), e linoleinato (Ln), dipalmitina (PP), palmitina-oleína (PO), palmitina-linoleína (PL), palmitato de cafestol (PC), palmitato de caveol (PK), estearato de caveol (SK), oleato de caveol (OK), estearato de cafestol (SC), linoleato de caveol (LK), oleato de cafestol (OC), linoleinato de caveol (LnK), linoleato de cafestol (LC), linoleinato de cafestol (LnC), araquidato de caveol (AK), araquidato de cafestol (AC), PPP (tripalmitoil-glicerol); PPO (1,2-dipalmitoil-3-oleoil-glicerol); PPL (1,2-dipalmitoil-3-linoleoil-glicerol); PSL (1-palmitoil-2-estearoil-3-linoleoil-glicerol); POL (1-palmitoil-2-oleoil-3-linoleoil-glicerol); PLL (1-palmitoil-2,3-dilinoil-glicerol); PAL (1-palmitoil-2-araquidonil-3-linoleoil-glicerol); SOL (1-estearoil-2-oleoil-3-linoleoil-glicerol); SLLn (1-estearoil-2-linoleoil-3-linoleoil-glicerol); OLLn (1-oleoil-2-linoleoil-3-linoleoil-glicerol) e LLLn (1-linoleoil-2,3-dilinoil-glicerol).

3.10. Fração Lipídica

Analisando o teor total de lipídios (Figura 14A), percebe-se que não houve diferença significativa entre os cultivares e nem entre os tratamentos testados, exceto para Aranãs sob restrição de magnésio, que apresentou cerca de 29% menos lipídios que os demais tratamentos.

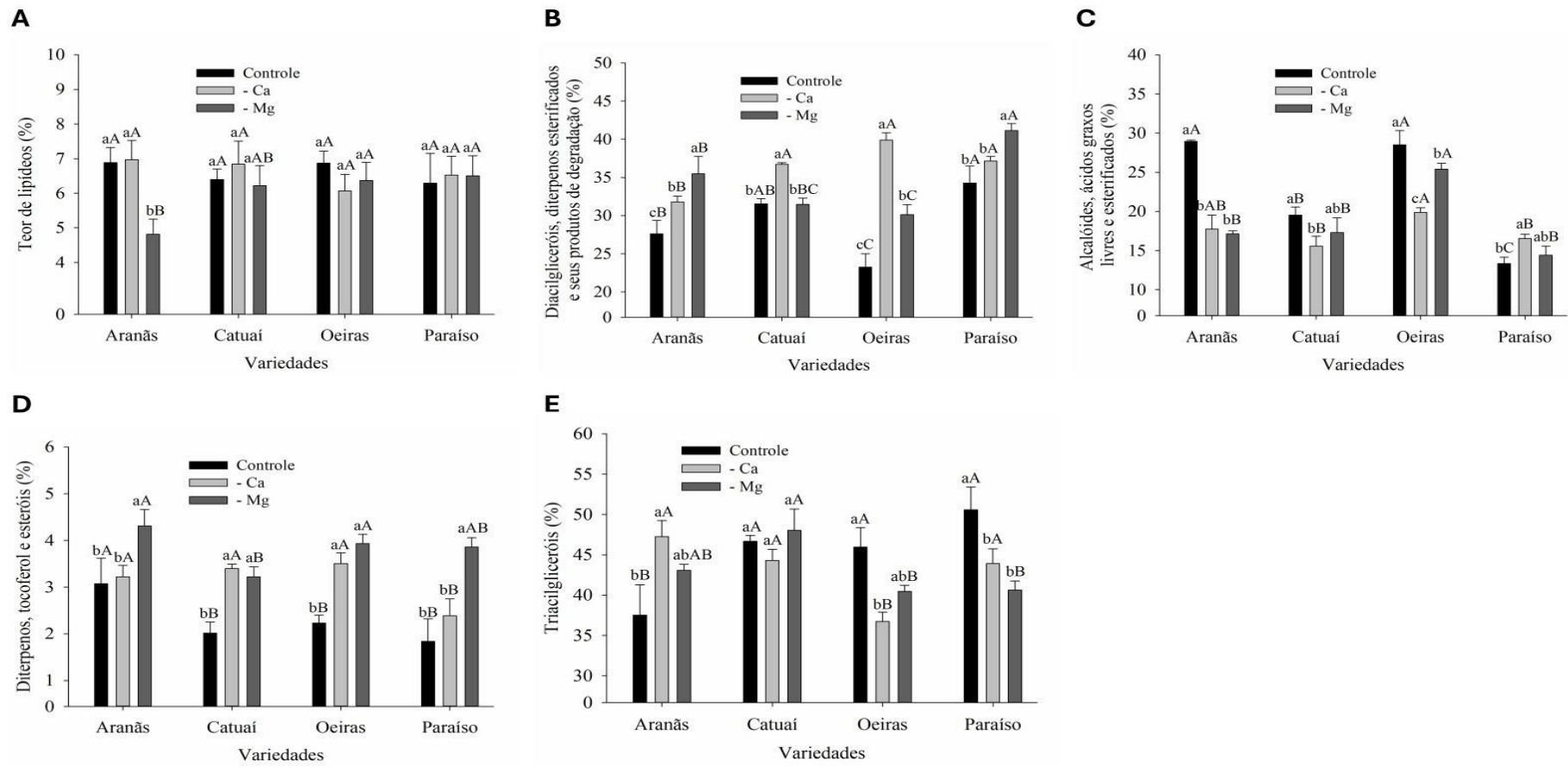


Figura 14- Teor de lipídios de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em cálcio (-Ca) e magnésio (-Mg). (A), Diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus produtos de degradação (B), Alcalóides, ácidos graxos livres e esterificados (C), Diterpenos, tocoferol esteróis (D), Triglicerídios (E). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para adubação e maiúscula para variedades não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Ao analisar os teores de diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus produtos derivados (Figura 14B), que são comumente classificados como a fração lipídica do café (AMÉLIO et al., 2013; NOVAES et al., 2015), percebe-se que as variedades Paraíso e Aranãs apresentaram os maiores valores no tratamento com restrição de magnésio, enquanto que as variedades Catuaí e Oeiras apresentaram valores mais elevados de diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus produtos derivados no tratamento com restrição de cálcio.

Ressalta-se, que dentro dos grãos de café verde os compostos diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus produtos derivados estão associados a componentes importantes a qualidade do café. No endosperma do café amadurecido, eles se manifestam na formação de corpos oleosos, desempenhando o papel de reserva energética que é mobilizada durante o processo de germinação (DENTAN, 1986; AMÉLIO et al., 2013).

Destarte, no processo de qualidade sensorial da bebida esses compostos tendem a conferir uma interação complexa em termos de composição química, essa interação proporciona um perfil de ácidos graxos semelhante ao observado em óleos vegetais comestíveis convencionais, conferido aspectos sensoriais favoráveis à qualidade de bebida (DAMYANOVA et al., 1998; JHAM et al., 2001).

Percebe-se também analisando a Figura 14B que a variedade Paraíso apresentou os valores mais altos de diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus produtos derivados tanto no tratamento com restrição de magnésio quanto no tratamento completo. Considerando que esses compostos como anteriormente descritos estão associados à formação do perfil sensorial do café, e das informações contidas na literatura que enfatizam que os genótipos que compõem o grupo Paraíso apresentam favorabilidade para a produção de cafés especiais com sabores e aromas únicos (FERREIRA et al., 2021; BARBOSA et al., 2020; BARBOSA et al., 2019), presume-se que existe uma associação entre esse genótipo e produção de cafés especiais, mesmo em condição de cultivo que apresentam condições de fertilidade do solo mais baixas.

No que diz respeito aos alcaloides, ácidos graxos livres e esterificados (Figura 14C), observa-se que as variedades Aranãs e Oeiras apresentaram as maiores médias desta variável no tratamento completo. Percebe-se que para a variedade Aranãs o tratamento completo proporcionou um acúmulo 60% superior de alcaloides, ácidos graxos livres e esterificados em comparação com os tratamentos com restrição de cálcio e magnésio. Por outro lado, a variedade Paraíso apresentou as menores médias em todos os tratamentos avaliados.

Para este experimento, percebe-se que o tratamento com redução de magnésio apresentou médias mais altas de diterpenos, tocoferol e esteróis para todas as variedades estudadas, enquanto o tratamento completo apresentou os menores valores desses compostos entre as variedades (Figura 14D). Percebe-se ainda, que a variedade Aranãs apresentou os maiores valores de diterpenos, tocoferol e esteróis entre as variedades estudadas para todos os tratamentos testados, enquanto a variedade Catuaí apresentou os menores valores para o tratamento completo e a variedade Paraíso os menores valores em todos os tratamentos.

Destaca-se que tanto o cálcio, como o magnésio estão envolvidos na regulação da expressão gênica em organismos vivos (VERBRUGGEN e HERMANS, 2013; SHIVARAMU et al., 2022). Muitos dos processos de síntese de compostos específicos, como os diterpenos, o tocoferol e os esteróis são controlados por essa expressão gênica, de modo que, a disponibilidade balanceadas entre esses nutrientes pode influenciar a expressão de genes relacionados à síntese destes compostos (VERBRUGGEN e HERMANS, 2013; SHIVARAMU et al., 2022).

Na literatura é destacado que os diterpenos, estão associados aos álcoois da família kaureno, com cafestol, kahweol e 16- O -metilcafestol (KURZROCK e SPEER, 2001 NOVAES et al., 2019), compostos esses que tem sua presença vinculadas a propriedades antiinflamatórias, antioxidantes, antiangiogênicas e anticancerígenas e a efeitos negativos associados a elevação do colesterol LDL em condição e alto consumo de café (URGET e KATAN, 1997; NZEKOUE et al., 2021).

Considerando que tanto o cálcio como o magnésio desempenham papéis importantes na resposta das plantas ao estresse (MARSCHNER, 2023; TAIZ et al., 2021). Condições de estresse, como deficiência hídrica ou exposição a patógenos, podem afetar a produção de metabólitos secundários (TAIZ et al., 2021), os diterpenos, o tocoferol e os esteróis tendem a apresentar elevada associação com os nutrientes em estudo.

Ao analisar os triglicerídeos (Figura 14D), percebe-se uma grande variabilidade entre as variedades de café para os diferentes tratamentos. A variedade Aranãs apresentou os maiores valores para o tratamento com restrição de cálcio e os menores valores para o tratamento completo. Por outro lado, o tratamento de completo teve maior associação com os triglicerídeos para as variedades Paraíso e Oeiras, enquanto, para a variedade Catuaí, não foi possível observar diferenças entre os tratamentos.

Ressalta-se ainda que, embora não tenha sido possível observar diferença estatística entre os tratamentos para a variedade Catuaí, esta foi a que apresentou os maiores valores de triglicerídeos entre as variedades nos tratamentos com restrição de cálcio, restrição de magnésio e completo (Figura 14D).

4. CONCLUSÕES

As variedades respondem de forma diferente à disponibilidade de Ca e Mg tanto em termos de produtividade, quanto em termos de alteração das características químicas dos grãos. A variedade Aranãs destaca-se como a mais produtiva.

De modo geral, a restrição de Ca provoca aumentos na CE e em Klix e redução na atividade da PPO. Já a restrição de Mg promove redução em AST e ANR, lipídios totais e triacilgliceróis, e aumento na atividade da PPO.

A variedade Catuaí apresenta menores escores sensoriais em distintos tratamentos nutricionais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A. L.; PESSOA, M. S.; DE SOUZA, P. E. N.; PARTELLI, F. L.; MOSCON, P. S.; DA SILVA, E. C.; MORAIS, P. C. Influence of environmental and microclimate factors on the coffee beans quality (*C. canephora*): correlation between chemical analysis and stable free radicals. *Agricultural Sciences*, v. 9, n. 9, p. 1173-118, 2018.

ABRAHÃO, S. A.; PEREIRA, R. G. F.; DUARTE, S. M. DA S.; LIMA, A. R.; ALVARENGA, D. J.; FERREIRA, E. B. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café (*Coffea arabica* L.). *Ciência e Agrotecnologia*, v. 34, n. 2, p. 414-420, 2010.

AMÉLIO, N. D.; ANGELIS, E.; NOVARINI, L.; SCHIEVANO, E. Green coffee oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Talanta*, v. 110, n. 15, p. 118-127, 2013.

AMORIM, V. H.; SILVA, D. M. Relationships between the polyphenol oxidase activity of coffee beans and the quality of the beverage. *Nature*, v. 219, p. 381-382, 1968.

AMORIM, V. H. Aspectos bioquímicos do grão de café verde relacionados com a deterioração da qualidade. 1978. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 85 p.

ANGÉLICO, C. L.; PIMENTA, C. J.; CHALFOUN, S. M.; CHAGAS, S. J. D. R.; PEREIRA, M. C.; CHALFOUN, Y. Diferentes estágios de maturação e tempo de ensacamento sobre a qualidade do café. *Coffee Science*, v. 6, n. 1, p. 8-19, 2011.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of Analyses of the Association of Official Analytical Chemists*. 15. ed. Washington, 1990. 684 p.

ASSEFA, S.; HAILE, W.; TENA, W. Effects of phosphorus and sulfur on yield and nutrient uptake of wheat (*Triticum aestivum* L.) on Vertisols, North Central, Ethiopia. *Heliyon*, v. 7, n. 06614, 2021.

ARAUJO, C.; VIMERCATI, W. C.; MACEDO, L. L.; FERREIRA, A.; PREZOTTI, L. C.; TEIXEIRA, L. J. Q.; SARAIVA, S. H. Predicting the electric conductivity and potassium leaching of coffee by NIR spectroscopy technique. *Food Analytical Methods*, v. 13, p. 2312-2320, 2020. BARBOSA, I.D.P., DE OLIVEIRA, A.C.B., ROSADO, R.D.S., SAKIYAMA, N.S., CRUZ, C.D., PEREIRA, A.A. Sensory analysis of arabica coffee: cultivars of rust resistance with potential for the specialty coffee market. *Euphytica*, v. 216, p. 1-12. 2020.

BARRIOS, B. B. E. Caracterização física, química, microbiológica e sensorial de cafés (*Coffea arabica* L.) da região Alto Rio Grande - Sul de Minas Gerais. 2001. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.

BELLÉ, C.; KULCZYNSKY, S. M.; BASSO, C. J.; KASPARY, T. E.; LAMEGO, F. P.; PINTO, M. A. B. Yield and quality of wheat seeds as a function of desiccation stages and herbicides. *Journal of Seed Science*, v. 36, p. 63-70, 2017.

BITANCOURT, A. A. As fermentações e podridões da cereja de café. *Boletim da Superintendência dos Serviços do Café*, São Paulo, v. 32, p. 7-14, 1957.

BLANCHARD, R. W.; REHM, G.; CALDWELL, A. C. Sulfur in plant material by digestion with nitric and perchloric acid. *Proceedings – Soil Science Society of America*, v. 29, p. 71-72, 1965.

BOTELHO, C. E.; ABRAHÃO, J. C. D. R.; PEREIRA, A. A.; OLIVEIRA, A. C. B. D.; CARVALHO, G. R.; FERREIRA, A. D. MGS Aranãs: the new Arabica coffee cultivar developed by Epamig with wide adaptation. 2021.

BORÉM, F. M.; CIRILLO, M. A.; ALVES, A. P. C.; SANTOS, C. M.; LISKA, G. R.; RAMOS, M. F.; LIMA, R. R. Coffee sensory quality study based on spatial

distribution in the Mantiqueira mountain region of Brazil. *Journal of Sensory Studies*, v. 35, 12552, 2019.

BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. *Revista Ceres*, v. 21, n. 113, p. 73-85, 1974.

BREMNER, J. M. Total nitrogen. In: BLACK, C. A. (Ed.). *Methods of Soil Analysis*. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 1149-1178.

BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, H. P.; TINÉ, M. A. S. Mobilisation of storage cell wall polysaccharides in seeds. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 38, p. 141-156, 2000.

BUILES, V. H. R.; KUSTERS, J.; SOUZA, T. R.; SIMMES, C. Calcium Nutrition in Coffee and Its Influence on Growth, Stress Tolerance, Cations Uptake, and Productivity. *Frontiers in Agronomy*, v. 2, n. 1, 2020.

BUTT, M. S.; AHMED, M. T.; SULTAN, A. M.; YASIN, M.; IMRAN, M. Evaluating the effects of decaffeination on nutritional and antioxidant status of different coffee brands. *Internet Journal of Food Safety*, v. 13, p. 198-207, 2011.

CAKMAK, I. Magnesium in crop production, food quality and human health. *Plant Soil*, v. 368, p. 1-4, 2013.

CAKMAK, I.; YAZICI, A. M. Magnesium: a forgotten element in crop production. *Better Crops with Plant Food*, v. 94, p. 23-25, 2010.

CARVALHO, V. D.; CHALFOUN, S. M.; CHAGAS, S. J. Relação entre classificação do café pela bebida e composição físico-química, química e microflora do grão beneficiado. In: *Congresso Brasileiro de Pesquisas Cafeeiras*, 1989. p. 25-26.

CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S. J. R.; CHALFOUN, S. M.; BOTREL, N.; JUSTE JUNIOR, E. S. G. Relação entre a composição físico-química e química do grão beneficiado e a qualidade de bebida do café. I. Atividades de

polifenoloxidase e peroxidase, índice de coloração de acidez. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 29, p. 449-454, 1994.

CHAGAS, S. J.; CARVALHO, V. D.; COSTA, L. Caracterização química e qualitativa de cafés de alguns municípios de três regiões produtoras de Minas Gerais. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 31, p. 555-561, 1996.

CHALFOUN, S. M. S. O café (*Coffea arabica* L.) na região Sul de Minas Gerais – relação da qualidade com fatores ambientais, estruturais e tecnológicos. 1996. 171 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1996.

CHENG, K.; DONG, W.; LONG, Y.; ZHAO, J.; HU, R.; ZHANG, Y.; ZHU, K. Evaluation of the impact of different drying methods on the phenolic compounds, antioxidant activity, and in vitro digestion of green coffee beans. Food Science & Nutrition, v. 7, n. 3, p. 1084-1095, 2019.

CLEMENTE, J. Nutrição nitrogenada e potássica afetando crescimento, produção, composição química e qualidade da bebida de *Coffea arabica* L. 2010. 52 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

CLEMENTE, J. M.; MARTINEZ, H. E. P.; ALVES, L. C.; FINGER, F. L.; CECON, P. R. Effects of nitrogen and potassium on the chemical composition of coffee beans and on beverage quality. Acta Scientiarum. Agronomy, v. 37, n. 3, p. 297-305, 2015.

CLEMENTE, J. M.; MARTINEZ, H. E. P.; PEDROSA, A. W.; NEVES, Y. P.; CECON, P. R.; JIFON, J. F. Boron, Copper, and Zinc Affect the Productivity, Cup Quality, and Chemical Compounds in Coffee Beans. Journal of Food Quality, v. 2018, 7960231, 2018.

COELHO, K. F. Avaliação química e sensorial da qualidade do café de bebida estritamente mole após a inclusão de grãos defeituosos. 2000. 96 p.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2000.

CORRÊA, P. C.; SILVA, C. G.; MIRANDA, L. C. G. Qualidade da bebida do café (*Coffea arabica* L.) avaliada por espectrofotometria. Revista Brasileira de Armazenamento, Viçosa, v. 22, p. 9-12, 1997.

DAGLIA, M.; PAPETTI, A.; GREGOTTI, C.; BERTÈ, F.; GAZZANI, G. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48, 2000.

DAMYANOVA, B. N.; VELIKOVA, R.; JHAM, G. N. Lipid classes, fatty acid composition and triacylglycerol molecular species in crude coffee beans harvested in Brazil. Food Research International, v. 31, n. 6-7, p. 479-486, 1998.

DEMIDCHIK, V.; SHABALA, S. Mechanisms of cytosolic calcium elevation in plants: The role of ion channels, calcium extrusion systems and NADPH oxidase-mediated 'ROS-Ca²⁺ Hub'. Functional Plant Biology, v. 45, n. 2, p. 9-27, 2017.

DENTAN, E. Etude microscopique du développement et de la maturation du grain de café. In: Colloque scientifique international sur le café. v. 11, p. 381-398, 1986.

DIAS, K. G. D. L.; GUIMARÃES, P. T. G.; CARMO, D. L. do; REIS, T. H. P.; LACERDA, J. J. de J. Alternative sources of potassium in coffee cultivation. Ciência e Agrotecnologia, v. 44, p. e015520, 2020.

DUBBERSTEIN, D.; PARTELLI, F. L.; DIAS, J. R. M.; ESPINDOLA, M. C. Concentration and accumulation of macronutrients in the leaf of coffee berries in the Amazon, Brazil. Australian Journal of Crop Science, v. 10, n. 5, p. 701-710, 2016.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric Method for determination of sugars and related compounds. Analytical Chemistry, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, v. 18, p. 23-36, 2006.

FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A. ExpDes: Experimental Designs Package. R package version 1.2.2. Disponível em: <https://CRAN.R-project.org/package=ExpDes>. Acesso em: 2021.

FERREIRA, D. S.; CANAL, G. B.; NASCIMENTO, M.; NASCIMENTO, A. C. C.; FERREIRA, J. M. S.; DO AMARAL, J. F. T.; TOMAZ, M. A. Exploring the multivariate technique in the discrimination of *Coffea arabica* L. cultivars regarding the production and quality of grains under the effect of water management. *Euphytica*, v. 217, n. 6, p. 118, 2021.

FERREIRA, G. F. P.; NOVAES, Q. D.; MALTA, M. R.; SOUZA, S. D. Quality of coffee produced in the Southwest region of Bahia, Brazil subjected to different forms of processing and drying. *African Journal of Agricultural Research*, v. 8, n. 20, p. 2334-2339, 2013.

FU, L.; XU, B.-T.; XU, X.-R.; QIN, X.-S.; GAN, R.-Y.; LI, H.-B. Antioxidant capacities and total phenolic contents of 56 wild fruits from South China. *Molecules*, v. 15, p. 8602-8617, 2010.

GONÇALVES, C.; RODRIGUES-JASSO, M. R.; GOMES, N.; TEIXEIRA, J. A.; BELO, I. Adaptation of dinitrosalicylic acid method to microtiter plates. *Analytical Methods*, v. 2, p. 2046-2048, 2010.

GOULART, P. F. P.; ALVES, J. D.; CASTRO, E. M.; FRIES, D. D.; MAGALHÃES, M. M.; MELO, H. C. Aspectos histoquímicos e morfológicos de grãos de café de diferentes qualidades. *Ciência Rural*, v. 37, p. 662-666, 2007.

GUIMARÃES, E. V.; CATRO JUNIOR, L. G.; ANDRADE, H. C. C. A terceira onda do café em Minas Gerais. *Organizações Rurais e Agroindustriais*, v. 18, n. 3, p. 214-227, 2016.

GUIMARÃES, E. V.; LEME, P. H. M. V.; REZENDE, D. C.; PEREIRA, S. P.; SANTOS, A. C. The brand new Brazilian specialty coffee market. *Journal of Food Products Marketing*, v. 25, n. 1, p. 49-71, 2018.

ISQUIERDO, E. P.; BORÉM, F. M.; CIRILLO, M. Â.; OLIVEIRA, P. D.; CARDOSO, R. A.; FORTUNATO, V. A. Qualidade do café cereja desmucilado submetido ao parcelamento da secagem. *Coffee Science*, v. 6, n. 1, p. 83-90, 2011.

ISQUIERDO, E. P.; BORÉM, F. M.; OLIVEIRA, P. D.; SIQUEIRA, V. C.; ALVES, G. E. Quality of natural coffee subjected to different rest periods during the drying process. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 36, n. 4, p. 439-445, 2012.

JHAM, G. N.; VELIKOVA, R.; MULLER, H. V.; DAMYANOVA, B. N.; CECON, P. R. Lipid classes and triacylglycerols in coffee samples from Brazil: effects of coffee type and drying procedures. *Food Research International*, v. 34, n. 2-3, p. 111-115, 2001.

JOHN, V. C.; VERMA, A. K.; KRISHNANI, K. K.; CHANDRAKANT, M. H.; BHARTI, V. S.; VARGHESE, T. Optimization of potassium (K⁺) supplementation for growth enhancement of *Spinacia oleracea* L. and *Pangasianodon hypophthalmus* (Sauvage, 1878) in an aquaponic system. *Agricultural Water Management*, v. 261, n. 107339, 2022.

JORDÃO, M. A. Produtividade e qualidade de bebida de cultivares de cafeeiros irrigados na região do cerrado mineiro. 2023.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Diterpenes and diterpene esters in coffee. *Food Reviews International*, v. 17, n. 4, p. 433-450, 2001.

LACERDA, J. S.; MARTINEZ, H. E.; PEDROSA, A. W.; CLEMENTE, J. M.; SANTOS, R. H.; OLIVEIRA, G. L.; JIFON, J. L. Importance of zinc for Arabica coffee, and its effects on the chemical composition of raw grain and beverage quality. *Crop Science*, v. 58, p. 1360-1370, 2018.

LACERDA, J. S. Production, chemical composition and beverage quality of Arabica coffee dose rate of copper and zinc. 2014. 109 f. Tese (Doutorado em Plantas daninhas, Alelopatia, Herbicidas e Resíduos; Fisiologia de culturas; Manejo pós-colheita de) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

LEITE, I.P. Influência do local de cultivo e do tipo de colheita nas características físicas, composição química do grão e qualidade do café (*Coffea arabica*, L.). 1991. 131 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1991.

LIEBIG, J. F.; PLAYFAIR, L. P. B. Chemistry in its application to agriculture and physiology. JM Campbell, 1843.

MALTA, M. R.; ROSA, S. D. V. F.; LIMA, P. M.; DE OLIVEIRA FASSIO, L.; SANTOS, J. B. Alterações na qualidade do café submetido a diferentes formas de processamento e secagem. Revista Engenharia na Agricultura-Reveng, v. 21, n. 5, p. 431-440, 2013.

MARSCHNER, H. Mineral Nutrition of Higher Plants. 4. ed. London: Academic Press, 2023. 702 p.

MARTINEZ, H. E. P.; CLEMENTE, J. M.; LACERDA, J. S. D.; NEVES, Y. P.; PEDROSA, A. W. Nutrição mineral do cafeeiro e qualidade da bebida. Revista Ceres, v. 61, p. 838-848, 2014.

MARTINEZ, H. E. P.; LACERDA, J. S. D.; CLEMENTE, J. M.; SILVA FILHO, J. B. D.; PEDROSA, A. W.; SANTOS, R. H. S.; CECON, P. R. Production, chemical composition, and quality of Arabic coffee subjected to copper doses. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 53, n. 4, p. 443-452, 2018.

MAZZAFERA, P. Mineral nutrition and caffeine content in coffee leaves. Bragantia, v. 58, p. 387-391, 1999.

MOREIRA, D. T.; MELLIS, E. V.; GIOMO, G. S.; TEIXEIRA, L. A. J.; CAVALLI, E.; RAMOS, L. Determination of physical and chemical quality of coffee beans

under improved potassium fertilization managements. *Coffee Science*, v. 16, p. e161895, 2021.

NOVAES, F. J. M.; OIGMAN, S. S.; DE SOUZA, R. O. M. A.; REZENDE, C. M.; DE AQUINO NETO, F. R. New approaches on the analyses of thermolabile coffee diterpenes by gas chromatography and its relationship with cup quality. *Talanta*, v. 139, p. 159-166, 2015.

NOVAES, F. J. M.; BAYAN, F. C.; NETO, F. R. A.; RESENDE, C. M. The occurrence of cafestol and kahweol diterpenes in different coffee brews. *Coffee Science*, v. 14, n. 2, p. 265-280, 2019.

NZEKOUE, F. K.; ALESSANDRONI, L.; CAPRIOLI, G.; KHAMITOVA, G.; NAVARINI, L.; RICCIUTELLI, M.; VITTORI, S. Analysis of Phytosterols Content in Italian-Standard Espresso Coffee. *Beverages*, v. 7, n. 3, p. 61, 2021.

PEREIRA, D. R.; AGUIAR, J. A. R. D.; NADALETI, D. H. S.; FASSIO, L. D. O.; CARVALHO, J. P. F.; CARVALHO, S. P. D.; CARVALHO, G. R. Morphoagronomic and sensory performance of coffee cultivars in initial stage of development in cerrado mineiro. *Coffee Science*, Lavras, v. 14, n. 2, p. 193-205, 2019.

PEREIRA, L. L.; GUARÇONI, R. C.; PINHEIRO, P. F.; OSÓRIO, V. M.; PINHEIRO, C. A.; MOREIRA, T. R.; TEN CATEN, C. S. New propositions about coffee wet processing: Chemical and sensory perspectives. *Food Chemistry*, v. 310, p. 125943, 2020.

PEREIRA, R. G. F. A. Efeito da inclusão de grãos defeituosos na composição química e qualidade do café (*Coffea arabica* L.) “estritamente mole”. 1997. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1997.

PIMENTA, C. J.; VILELA, E. R. Qualidade do café (*Coffea arabica* L.) colhido em sete épocas diferentes na região de Lavras-MG. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 26, ed. esp., p. 1481-1491, 2002

PRETE, C. E. C. Condutividade elétrica do exudato de grãos de café (*Coffea arabica* L.) e sua relação com a qualidade da bebida. Tese de Doutorado. Piracicaba: ESALQ-USP, 1992. 99 p.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. Viena: R Foundation for Statistical Computing, 2023.

RAMÍREZ, B. V. H.; KÜSTERS, J. Calcium and Potassium Nutrition Increases the Water Use Efficiency in Coffee: A Promising Strategy to Adapt to Climate Change. *Hydrology*, v. 8, n. 2, p. 75, 2021.

RAMÍREZ-BUILES, V. H.; KÜSTERS, J.; DE SOUZA, T. R.; SIMMES, C. Calcium nutrition in coffee and its influence on growth, stress tolerance, cations uptake, and productivity. *Frontiers in Agronomy*, v. 2, p. 590892, 2020.

REINATO, C. H. R.; BORÉM, F. M.; CIRILLO, M. Â.; OLIVEIRA, E. C. Qualidade do café secado em terreiros com diferentes pavimentações e espessuras de camada. *Coffee Science*, v. 7, n. 3, p. 223-237, 2012.

RHODES, R.; MILES, N.; HUGHES, J. C. Interactions between potassium, calcium and magnesium in sugarcane grown on two contrasting soils in South Africa. *Field Crops Research*, v. 223, p. 1-11, 2018.

ROSSETI, R. P. Determinação de fenóis totais em frutos do café: avaliações em diferentes fases de maturação. 2007. 72 p. Tese (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SAATH, R.; BIAGGIONI, M. A. M.; BORÉM, F. M.; BROETTO, F.; FORTUNATO, V. A. Alterações na composição química e sensorial de café (*Coffea arabica* L.) nos processos pós-colheita. *Revista Energia na Agricultura*, v. 27, n. 2, p. 96-112, 2012.

SANTOS, M. A.; CHALFOUN, S. A.; PIMENTA, C. J. Influência do processamento por via úmida e tipos de secagem sobre a composição físico-química e química do café (*Coffea arabica* L.). *Ciência e Agrotecnologia*, v. 33, n. 1, p. 213-218, jan./fev. 2009.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION (SCA). Coffee Standards. Disponível em: <https://sca.coffee/research/coffee-standards>. Acesso em: 23 ago. 2024.

SEGGEWISS, B.; JUNGK, A. Einfluss der kaliumdynamik im wurzelnahen boden auf die magnesiumaufnahme von pflanzen. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, v. 151, p. 91–96, 1988.

SENBAYRAM, M.; GRANSEE, A.; WAHLE, V.; THIEL, H. Role of magnesium fertilisers in agriculture: plant–soil continuum. Crop and Pasture Science, v. 66, n. 12, p. 1219-1229, 2015.

SHAUL, O. Magnesium transport and function in plants: the tip of the iceberg. Biometals, v. 15, p. 307–321, 2002.

SHIVARAMU, S.; TOMASCH, J.; KOPEJTKA, K.; SAINI, M. K.; BOKHARI, S. N. H.; KÜPPER, H.; KOBLÍŽEK, M. The Influence of Calcium on the Growth, Morphology and Gene Regulation in Gemmatimonas phototrophica. Microorganisms, v. 11, n. 1, p. 27, 2022.

SILVA, D. M.; BRANDÃO, I. R.; ALVES, J. D.; DE SANTOS, M. O.; DE SOUZA, K. R. D.; DE SILVEIRA, H. R. O. Physiological and biochemical impacts of magnesium-deficiency in two cultivars of coffee. Plant Soil, v. 382, p. 133-150, 2014.

SILVA, E. B.; NOGUEIRA, F. D.; GUIMARÃES, P. T. G. Qualidade dos grãos de café em função de doses de potássio. Acta Scientiarum, v. 24, p. 1291-1297, 2002.

SILVA, M. C. D. A.; CASTRO, H. A. O.; FARNEZI, M. M. M.; PINTO, N. A. V. D.; SILVA, E. B. Caracterização química e sensorial de cafés da Chapada de Minas, visando determinar a qualidade final do café de alguns municípios produtores. Ciência e Agrotecnologia, v. 33, p. 1782-1787, 2009.

SILVA, M. L. S.; TREVIZAM, A. R. Interações iônicas e seus efeitos na nutrição de plantas. Informe Agrônômico, v. 1, n. 149, p. 10-16, 2015.

SILVA, S.A.; QUEIROZ, D.M. de; FERREIRA, W.P.M.; CORREA, P.C.; RUFINO, J.L.S. Mapping the potential beverage quality of coffee produced in the Zona da Mata, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Science of Food and Agriculture*, v. 96, p. 3098-3108, 2016.

SILVA, V.M.; WILSON, L.; YOUNG, S.D.; BROADLEY, M.R.; WHITE, P.J.; REIS, A.R.D. Interaction between sulfur and selenium in agronomic biofortification of cowpea plants under field conditions. *Plant and Soil*, v. 486, n. 1-2, p. 69-85, 2023.

SINGLETON, V.L. The total phenolic content of grape berries during the maturation of several varieties. *American Journal of Enology and Viticulture*, Davis, v. 17, p. 126-134, 1966.

SIQUEIRA, H.H.D.; ABREU, C.M.P.D. Composição físico-química e qualidade do café submetido a dois tipos de torração e com diferentes formas de processamento. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 30, p. 112-117, 2006.

SPEROTTO, F.C.S.; BIAGGIONI, M.A.M.; DA SILVA, M.A.P.; BRANDÃO, F.J.B.; SAATH, R. Qualidade dos grãos e da bebida do café armazenados em dois tipos de embalagens e dois tipos de processamento. *Energia na Agricultura*, v. 30, n. 2, p. 210-216, 2015.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MOLLER, I.M.; MURPHY, A. *Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal*. 7. ed. São Paulo: Artmed, 2021. 888 p.

TAVEIRA, J.H. da S.; ROSA, S.D.V. da; BORÉM, F.M.; GIOMO, G.S.; SAATH, R. Perfis proteicos e desempenho fisiológico de sementes de café submetidas a diferentes métodos de processamento e secagem. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 47, n. 10, p. 1511-1517, 2012.

TYERMAN, S.D.; SKERRETT, I.M. Root ion channels and salinity. *Scientia Horticulturae*, v. 78, n. 1-4, p. 175-235, 1998.

URGERT, R.; KATAN, M.B. The cholesterol-raising factor from coffee beans. *Annual Review of Nutrition*, v. 17, p. 305–324, 1997.

VELOSO, T.G.R.; SILVA, M.C.E.; CARDOSO, W.S.; KASUYA, M.C.; PEREIRA, L.L. Effects of environmental factors on microbiota of fruits and soil of *Coffea arabica* in Brazil. *Scientific Reports*, v. 10, p. 14692, 2020.

VERBRUGGEN, N.; HERMANS, C. Physiological and molecular responses to magnesium nutritional imbalance in plants. *Plant and Soil*, v. 368, p. 87-99, 2013.

VOLTOLINI, G.B.; DA SILVA, L.C.; DE OLIVEIRA, A.A.; CASTANHEIRA, D.T.; RESENDE, L.S.; REZENDE, T.T.; GUIMARÃES, R.J. Soil chemical attributes in coffee growing with different agronomic techniques. *Coffee Science*, v. 15, n. e151689, 2020.

XIE, K.; CAKMAK, I.; WANG, S.; ZHANG, F.; GUO, S. Synergistic and antagonistic interactions between potassium and magnesium in higher plants. *The Crop Journal*, v. 9, n. 2, p. 249-256, 2021.

ZAIDAN, U.R.; CORRÊA, P.C.; FERREIRA, W.P.M.; CECON, P.R. Environment and varieties influence the quality of coffees in Matas de Minas. *Coffee Science*, v. 12, p. 240-247, 2016.

**CAPÍTULO 2 - EFEITOS DO FOSFÓRO E ENXOFRE NA PRODUÇÃO,
COMPOSIÇÃO QUÍMICA E QUALIDADE DA BEBIDA DE GRÃOS DE *Coffea*
*arabica***

RESUMO

ROCHA, Brunno Cesar Pereira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2024. **Efeitos do fósforo e enxofre na produção, composição química e qualidade da bebida de grãos de *Coffea arabica* L.** Orientador: Hermínia Emília Prieto Martinez. Coorientadores: Renata Cássia Campos e Paulo Roberto Cecon.

O café, apreciado globalmente, desempenha um papel vital no agronegócio, sendo o *Coffea arabica* L. (café Arábica) reconhecido por produzir grãos de alta qualidade, no entanto essa qualidade é fortemente dependente da interação entre as características genéticas da planta e do manejo agrônômico a que ela é submetida. Desta forma, este estudo visou avaliar o impacto de fósforo (P) e enxofre (S) na composição química, qualidade da bebida e produção de grãos em diferentes genótipos de *Coffea arabica*. O experimento foi conduzido em casa de vegetação, em cultivo hidropônico de gotejamento. O delineamento experimental foi em blocos casualizados, no esquema de parcelas subdivididas, com quatro repetições. As parcelas foram constituídas por três soluções nutritivas: com restrição de P, com restrição de S e solução completa (testemunha) e as subparcelas por quatro variedades de *coffea arábica* L. Oeiras, Paraíso, Aranãs e Catuái. Avaliaram-se: concentrações de nutrientes nas folhas, produção por planta, atividade da polifenoloxidase (PPO), potássio lixiviado (Klix), condutividade elétrica (CE), acidez total titulável (ATT), potencial hidrogeniônico (pH), índice de coloração (IC), açúcares solúveis totais (AST), açúcares redutores (AR), açúcares não redutores (ANR), fenóis totais (FT), lipídios totais e frações lipídicas, além de avaliação sensorial. As variedades responderam de forma diferente à disponibilidade de P e S tanto em termos de produtividade, quanto em termos de alteração das características químicas dos grãos. Não houve redução significativa na produção de grãos com os diferentes tratamentos nutricionais e as concentrações de P e S tiveram reduções médias de média 14.7% para P e 9.6% para S. De modo geral a restrição de P reduziu ANR, AST, lipídios totais diterpenos e triacilgliceróis. Os pequenos níveis de

restrição de S alcançados não resultaram em alterações químicas acentuadas. O tratamento completo indicou cafés com menor pontuação na análise sensorial, no entanto a variedade Oeiras alcançou a pontuação sensorial mais elevada nesse tratamento. A cultivar Paraíso destacou-se nos tratamentos com restrição de P e S, expressando pontuações sensoriais superiores e a presença significativa de açúcares não redutores sugerindo uma resposta positiva ao estresse nutricional baseada em sua genética. Porém, o alcance da análise sensorial é limitado neste estudo, visto que não houve repetições para a combinação tratamentos nutricionais x variedades. O efeito dos componentes químicos no sabor da bebida, avaliado pela prova de xícara dependerá, em cada situação, do equilíbrio entre quantidades e proporções desses compostos.

Palavras-chave: Variedades; Nutrientes; Nutrição mineral; Análise sensorial.

ABSTRACT

ROCHA, Brunno Cesar Pereira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May 2024, **Effects of phosphorus and sulfur on the production, chemical composition and beverage quality of *Coffea arabica* L.** Adviser: Hermínia Emília Prieto Martinez. Co-advisers: Renata Cássia Campos and Paulo Roberto Cecon.

Coffee, appreciated worldwide, plays a fundamental role in agribusiness, and *Coffea arabica* L. (Arabica coffee) is recognized for producing high-quality beans. However, this quality is strongly dependent on the interaction between the genetic characteristics of the plant and the agronomic management to which it is subjected. Thus, this study aimed to evaluate the impact of phosphorus (P) and sulfur (S) on the chemical composition, beverage quality and grain production in different genotypes of *Coffea arabica*. The experiment was conducted in a greenhouse, in hydroponic cultivation by drip irrigation. The experimental design was randomized blocks, in a split-plot scheme, with four replications. The plots consisted of three nutrient solutions: with P restriction, with S restriction and complete solution (control) and the subplots of four varieties of *Coffea arabica* L.: Oeiras, Paraíso, Aranãs and Catuái. The following were evaluated: nutrient concentrations in the leaves, production per plant, polyphenol oxidase (PPO) activity, leached potassium (Klix), electrical conductivity (EC), total titratable acidity (TTA), hydrogen potential (pH), color index (CI), total soluble sugars (TSS), reducing sugars (ASR), non-reducing sugars (ANR), total phenols (TF), total lipids and lipid fractions, in addition to sensory evaluation. The varieties responded differently to P and S availability both in terms of productivity and in terms of changes in the chemical characteristics of the grains. There was no significant reduction in grain production with the different nutritional treatments and the P and S concentrations had average reductions of 14.7% for P and 9.6% for S. In general, P restriction reduced TSS, total lipids, diterpenes and triacylglycerols. The low levels of S restriction achieved did not result in marked chemical changes. The complete treatment indicated coffees with lower scores in the

sensory analysis, but the Oeiras variety obtained the highest sensory score in this treatment. The Paraíso cultivar stood out in the treatments with P and S restriction, expressing higher sensory scores and the significant presence of non-reducing sugars suggesting a positive response to nutritional stress based on its genetics. However, the scope of the sensory analysis is limited in this study, since there were no repetitions for the combination of nutritional treatments x varieties. The effect of the chemical components on the flavor of the beverage, evaluated by the cup test, will depend, in each situation, on the balance between quantities and proportions of these compounds.

Keywords: Varieties; Nutrients; Mineral nutrition; Sensory analysis.

1. INTRODUÇÃO

O café, uma das bebidas mais consumidas e apreciadas em todo o mundo, desempenha um papel significativo no agronegócio de muitos países, sendo uma fonte de sustento para milhões de pessoas (BARBOSA et al., 2019; OIC, 2021; FERREIRA et al., 2022). A espécie *Coffea arabica* L. (café Arábica) é extremamente reconhecida por produzir grãos de alta qualidade e sabor excepcional. A qualidade da bebida final oriunda de grãos de café arábica é um atributo altamente valorizado, e diversos fatores desempenham papel crucial na determinação do preço final da bebida, de modo que, dentre os fatores que influenciam a qualidade do café, a nutrição das plantas é um componente fundamental (BOAVENTURA et al., 2018; KITZBERGER et al., 2013; MARTINEZ et al., 2018).

O fósforo (P), um dos macronutrientes fundamentais, desempenha funções obrigatórias na planta. Atua em diversos compostos orgânicos, como ácidos nucleicos, fosfolipídios, coenzimas e outras moléculas fosforiladas, bem como desempenha um papel essencial na fotossíntese, transporte de açúcares, armazenamento e transferência de energia (como parte do ATP - adenosina trifosfato), divisão celular e nos processos de crescimento (MARSCHNER, 2012). Também promove o desenvolvimento radicular, melhorando a absorção de água, a eficiência hídrica e, por conseguinte, influenciando a qualidade dos frutos (MARSCHNER, 2012; ALMEIDA et al., 2017; GUELFY et al., 2018).

A deficiência deste nutriente afeta vários aspectos do metabolismo da planta, levando a um crescimento reduzido, atraso no florescimento, maturação precoce e, como consequência, menor produção de grãos e perdas na qualidade sensorial e física dos grãos de café (MALAVOLTA, 2006; DECHEN e NACHTIGALI, 2007; ALMEIDA et al., 2017).

O enxofre (S) por sua vez desempenha papel fundamental como constituinte de diversos compostos nas plantas, incluindo proteínas,

aminoácidos, coenzimas, sulfolipídeos, flavonoides, lipídeos, glucosinolatos polissacarídeos, sulfóxidos, alcaloides, nucleotídeos e compostos reduzidos. A maior parte do enxofre está na forma reduzida dos aminoácidos metionina, cisteína e cistina, que são essenciais na síntese de proteínas e na atividade de algumas enzimas (STIPP e CASARIN, 2010; MARSCHNER, 2012; TAIZ et al., 2021).

Muitos dos compostos que contêm enxofre estão associados ao perfil sensorial do café e, mesmo em concentrações baixas, exercem uma influência significativa na qualidade final do café. De modo que, a deficiência de enxofre pode resultar em uma possível diminuição de compostos voláteis e não voláteis, afetando qualidade da bebida (CERNY, 2008; MCGORRIN, 2011; DULSAT-SERRA et al., 2016; TOLEDO et al., 2016).

Embora sejam limitados os estudos que investigam a influência direta do fósforo e do enxofre na qualidade do café, supõe-se que esses nutrientes desempenhem um papel crucial na produção e na qualidade dos grãos. Desta forma, o presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito dos macronutrientes P e S na produção, qualidade sensorial da bebida e composição química de grãos de *Coffea arabica L.*

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Variedades empregadas

Empregaram-se as variedades de café MGS Aranãs, MGS Paraíso 2, Oeiras MG 6851 e Catuaí Amarelo que apresentam características agronômicas apreciadas pelos produtores. A MGS Aranãs, proveniente do cruzamento entre Icatu Vermelho e Catimor, apresenta alta produtividade, porte baixo e grãos graúdos de coloração vermelha, sendo adaptada às principais regiões cafeeiras de Minas Gerais. Já a MGS Paraíso 2, resultado de uma hibridação entre Catuaí Amarelo e Híbrido Timor, possui frutos amarelos, maturação semiprecoce e excelente qualidade de bebida, sendo recomendada para todas as regiões cafeeiras do estado.

Oeiras MG 6851, originada do cruzamento entre Caturra Vermelho e Híbrido de Timor, é uma cultivar com porte baixo e moderada resistência à ferrugem, indicada principalmente para regiões de alta altitude em Minas Gerais, devido à sua exigência em água e nutrição. Por outro lado, o Catuaí Amarelo, apesar de ser suscetível à ferrugem e aos nematoides, é amplamente utilizado por sua elevada adaptabilidade, vigor e excelente qualidade da bebida em diversas regiões cafeeiras.

2.2. Sistema de cultivo e condução do experimento

O experimento foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa (UFV), localizada no município de Viçosa, MG. As coordenadas geográficas da UFV são 20° 76'S sul e 42° 86'O, com uma altitude média de 651 metros. O período de realização do experimento abrangeu de setembro de 2021 a setembro de 2022. A temperatura média anual durante o período do experimento foi de 19,79 °C, com temperaturas máximas de 23,46 °C, mínimas de 14,62 °C e umidade relativa média de 81% (Figura 1).

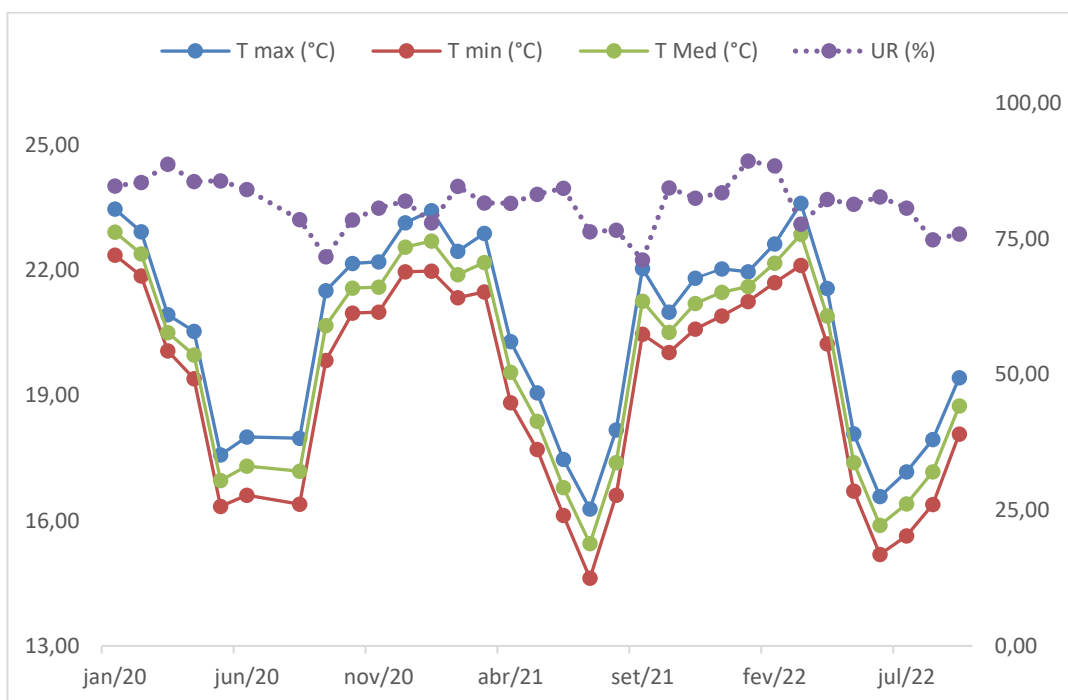


Figura 1- Umidade Relativa do ar (%) e temperaturas (°C) mínimas, máximas e médias diárias e entre janeiro de 2020 e setembro de 2022.

Para este estudo, foi empregado um delineamento de blocos casualizados (DBC) com um esquema de parcelas subdivididas. Foram aplicados três tratamentos nutricionais como parcelas principais e quatro variedades de *Coffea arabica* como subparcelas, cada uma com quatro repetições. Cada unidade experimental consistiu em uma única planta de café, totalizando 48 plantas.

Quatro variedades de cafeeiro Arábica (Aranãs, Paraíso, Catuaí Amarelo e Oeiras), com doze meses de idade e cultivadas no sistema hidropônico, foram utilizadas neste estudo. Na fase pré-experimental, as plantas foram cultivadas em recipientes retangulares feitos de polietileno rígido, com capacidade de 25 litros, contendo solução nutritiva aerada com sistema de aeração forçada. Posteriormente, as mudas foram transplantadas para vasos plásticos de 20 litros, onde cada vaso continha uma única muda. Os vasos foram preenchidos com areia lavada e uma camada de 2 cm de argila expandida no fundo, coberta por uma tela de sombrite. Além disso, no topo do vaso foi adicionada uma camada de 2 cm de argila expandida para evitar o crescimento e desenvolvimento de algas. É importante observar que os substratos (areia e argila expandida) foram devidamente lavados com HCl e água para garantir a ausência de contaminantes minerais.

O experimento foi conduzido em um sistema hidropônico por gotejamento, onde foram aplicados os seguintes tratamentos: Tratamento com concentrações adequadas de todos os nutrientes (Completo – 2,0 e 0,7 mmol L⁻¹ para P e S respectivamente), Tratamento com Menos Enxofre (S) (com uma redução de 70% na concentração de enxofre em relação ao tratamento completo, ou seja, 0,6 mmol L⁻¹), e Tratamento com Menos Fósforo (P) (com uma redução de 70% na concentração de fósforo em relação ao tratamento completo, ou seja, 0,21 mmol L⁻¹).

A solução nutritiva foi mantida em três tanques de 200 litros, um para cada tratamento (parcela). As variedades de café foram alocadas nas

subparcelas correspondentes, organizadas em blocos. O volume da solução nutritiva foi monitorado diariamente e complementado com água até atingir o volume inicial de 200 litros em cada reservatório. A cada três horas, as plantas eram irrigadas automaticamente por temporizadores que ativavam bombas de 34 watts para bombear a solução nutritiva dos tratamentos relacionados. Após percolação através do leito de areia, as soluções eram coletadas em recipientes de 30 litros por meio de um sistema de drenagem. Essas soluções eram devolvidas manualmente ao mesmo reservatório, onde permaneciam até o próximo ciclo de fertirrigação (Figura 2).



Figura 2 - Sistema hidropônico por gotejamento com quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva, deficiente em fósforo (-P) e enxofre (-S).

A composição da solução nutritiva seguiu padrões específicos e continha as seguintes concentrações para macronutrientes conforme Tabela 1:

Tabela 1: Concentrações dos macronutrientes (mmol L⁻¹) e micronutrientes (μmol L⁻¹) em três soluções nutritivas: completa, a solução deficiente em enxofre (-S) e a solução deficiente em fósforo (-P).

mmol L ⁻¹	Completo	-S	-P
NO ₃ ⁻	5,0	5,0	5,0
P ₂ O ₄	0,7	0,7	0,21
K ⁺	3,8	3,8	3,8
Ca ²⁺	2,1	2,1	2,1
Mg ²⁺	1,0	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	2,0	0,6	2,0
Cl ⁻	0,3	3,1	0,79
μmol L ⁻¹	Completo	-S	-P
Fe ²⁺	40	40	40
Cu ²⁺	0,8	0,8	0,8
Mn ²⁺	12	12	12
Zn ²⁺	1	1	1
H ₃ BO ₄	23	23	23
MoO ₄ ⁻	0,3	0,3	0,3

Para a preparação da solução nutritiva, foram utilizados os sais químicos: NH₄H₂PO₄, Ca(NO₃)₂, MgSO₄, KNO₃, K₂SO₄, KCl, CaCl₂, NaNO₃, FeCl₃, Na₂EDTA, H₃BO₃, CuSO₄, MnSO₄, (NH₄)₆Mo₇O₂₄, ZnSO₄.

O pH da solução foi monitorado diariamente utilizando medidor de pH da marca HANNA e modelo HI8424 e ajustado entre 5,5 e 6,5 com a adição de HCl (2 mol L⁻¹) ou NaOH (2 mol L⁻¹). A reposição ou troca da solução nutritiva era realizada com base na perda de 30% da condutividade elétrica (CE) inicial, medida utilizando o medidor de CE da marca Hanna e modelo- HI98318.

2.3. Estado nutricional das plantas e avaliação nutricional dos grãos

A fim de avaliar o estado nutricional das plantas, procedeu-se à coleta de par de folhas localizadas no terceiro ou quarto nó, considerando a contagem a partir do ápice em direção à base dos ramos plagiotrópicos durante o

florescimento da cultura. As folhas coletadas foram lavadas em água destilada, e secas em estufa de ventilação forçada de ar a uma temperatura de 70 °C até alcançar peso constante. Após a etapa de secagem, o material foi submetido à trituração em um moinho do tipo Wiley, equipado com uma peneira de malha 20 mesh, a fim de prepará-lo para análise química.

A colheita dos frutos de café foi realizada quando os frutos alcançaram o estágio de maturação cereja. No que diz respeito à análise da condição nutricional dos frutos cereja, estes foram submetidos a um procedimento que envolveu a remoção da casca (descascador elétrico), seguida de secagem em uma estufa de ventilação forçada mantida a 70 °C, até alcançar peso constante. Posteriormente, os grãos foram triturados em moinho de bola com câmara fechada, modelo SL-38, de modo a torná-lo apto para a realização das análises químicas necessárias.

A análise nutricional tanto para folhas quanto para os grãos incluiu a determinação dos teores de nitrogênio (N), potássio (K), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu). Foram realizadas análises para determinar a concentração total de nitrogênio (N) utilizando o método micro-Kjeldahl, conforme descrito por Bremner (1965). Para a quantificação dos elementos potássio (K), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu), procedeu-se à mineralização por meio da digestão com ácido nítrico e perclórico.

O teor de fósforo (P) foi determinado empregando-se o método de redução do fosfomolibdato pela vitamina C, seguindo o protocolo descrito por Braga e Defelipo (1974). Para a quantificação de potássio (K), utilizou-se a técnica de fotometria de chama. Os teores dos elementos cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn) e cobre (Cu) foram obtidos por meio de espectrofotometria de absorção atômica. Por fim, o enxofre (S) foi determinado utilizando o método de turbidimetria do sulfato, de acordo com as diretrizes estabelecidas por BLANCHARD et al. (1965).

2.4. Produção

A colheita dos frutos de café foi realizada quando aproximadamente 80% dos frutos alcançaram o estágio de maturação fisiológica ou estágio cereja. Em seguida, os frutos foram submetidos à pré-secagem sobre papel toalha, dispostos sobre bancadas em uma casa de vegetação (Figura 3).



Figura 3- Pré-secagem de amostras de café em bancadas.

Posteriormente, os frutos foram transferidos para estufa de ventilação forçada, mantida a temperatura ambiente (25 a 30 °C), até atingirem peso constante e umidade de 11 a 12% (medidor de umidade Grãos Café Gehaka G610i). Após o processo de secagem, os frutos foram submetidos à remoção da casca, resultando nos grãos beneficiados. Estes grãos foram pesados em balança de precisão, obtendo-se a massa dos grãos para cada parcela, sendo esse valor convertido em produção por planta (g planta^{-1}) e posteriormente utilizados para as demais análises químicas listadas a seguir.

2.5. Análise Sensorial

A torra e a análise sensorial dos cafés foram realizadas no Laboratório de Análise Sensorial de Cafés da Empresa Caparaó Jr. do Instituto Federal do Espírito Santo, Campus de Alegre. Para isso, uma amostra composta contendo cafés de todas as repetições em cada tratamento foi torrada com 24 h de antecedência da análise sensorial. A moagem respeitou o tempo de descanso de pelo menos 8 h, conforme a metodologia de análise sensorial estabelecida pela Associação de Cafés Especiais (SCA, 2022).

Os grãos de café torrado foram moídos em moinho elétrico, com granulometria média/grossa. Para a análise sensorial dos grãos de café, uma amostra de 8,25 g de café moído foi distribuída em cinco xícaras por tratamento, previamente preparadas para degustação. Nas xícaras, já contendo o café torrado e moído, foram adicionados 150 mL de água fervente, mantendo a temperatura de infusão de 92 a 95 °C (SCA, 2022). Uma equipe de degustadores, composta por seis provadores profissionais (Q-Graders), procedeu a análise sensorial. As avaliações começaram quando a temperatura das xícaras atingiu 55 °C, seguindo o tempo de quatro minutos para a degustação após a infusão (SCA, 2022).

De acordo com o formulário de degustação (SCA, 2022), foram avaliados onze importantes atributos para o café: fragrância/aroma, uniformidade, ausência de defeitos (xícara limpa), doçura, sabor, acidez, corpo, sabor residual, equilíbrio, defeitos e pontuação final.

2.6. Atividade da Polifenoloxidase

Amostra de 0,1 g de café cru moído foi misturada com 2 mL de tampão de fosfato 0,1 mol L⁻¹ a um pH de 6,0, e macerada em almofariz em banho de gelo. O homogeneizado resultante foi centrifugado a 4°C por 10 min a 10.000

rpm, com o sobrenadante novamente centrifugado nas mesmas condições. O substrato utilizado para a dosagem da atividade da enzima foi o DOPA (3,4-dihidroxifenilalanina), conforme descrito por CARVALHO et al. (1994) e CORREA et al. (1997) – 50 mg de DOPA dissolvidos em 25 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 6,0. Foi retirada uma alíquota de 0,1 mL do extrato, à qual foi adicionado 0,9 mL de solução tampão de fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 6,0, contendo L-DOPA 0,125%. No controle, o L-DOPA foi omitido da solução tampão. O espectrofotômetro foi ajustado para o comprimento de onda de 480 nm, e as leituras das densidades ópticas (DO) foram feitas imediatamente após a adição do extrato ao L-DOPA e, em seguida, a cada 30 s durante 10 min. Os resultados das DO foram obtidos calculando-se a diferença entre a amostra e o controle.

2.7. Potássio lixiviado e condutividade elétrica

O potássio lixiviado e a condutividade elétrica foram determinados conforme o método descrito por Prete (1992). Amostras de 50 grãos de café beneficiado foram pesadas e colocadas em copos plásticos de 180 mL, aos quais foram adicionados 75 mL de água destilada. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma estufa ventilada a 25°C por 5 h. Após esse tempo, foram realizadas leituras das condutividades elétricas utilizando um condutivímetro Groline modelo HI98318, e os resultados foram expressos em $\mu\text{S g}^{-1}$ de amostra. O potássio (K⁺) lixiviado foi determinado retirando-se uma alíquota de cada amostra para leitura em fotômetro de chama. O K⁺ lixiviado foi calculado com base na curva de calibração feita com solução de K⁺ nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹, e os resultados foram expressos em g kg⁻¹.

2.8. Acidez Titulável e Potencial hidrogeniônico (pH)

A acidez titulável e o pH foi determinada pelo método descrito pela AOAC (1990). Amostras de 2 g de grãos de café cru moído em moinho de bola com câmara fechada, modelo SL-38, foram misturadas com 50 mL de água destilada e agitadas em um agitador elétrico por 1 h a 150 rpm. A filtração foi realizada em papel de filtro quantitativo de 9 cm de diâmetro. Em seguida foi feita a leitura do pH com um pHmetro digital da marca Hanna e modelo HI8424.

Para análise da acidez titulável, uma alíquota de 5 mL da solução filtrada foi adicionada a um erlenmeyer juntamente com 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína (1%). A titulação foi realizada com NaOH (0,1 mol L⁻¹). O resultado foi expresso em mL de NaOH 0,1 (mol L⁻¹) por 100g de amostra.

2.9. Índice de coloração

O índice de coloração foi determinado pelo método descrito por Singleton (1966), adaptado para o café. Amostras de 2 g de café cru moído em moinho de bola com câmara fechada, modelo SL-38, foram misturadas com 50 mL de água destilada e agitadas em uma mesa agitadora a 150 rpm por 1 h. Em seguida, a filtração foi realizada em papel de filtro quantitativo de 9 cm de diâmetro. Em uma alíquota de 5 mL do filtrado, foram adicionados 10 mL de água destilada. As amostras foram deixadas em repouso por 20 min e, em seguida, foram lidas em um espectrofotômetro ajustado para 425 nm, e os resultados foram expressos em D.O. 425 nm.

2.10. Açúcares solúveis totais, redutores e não-redutores

Os açúcares solúveis totais (AST) e açúcares redutores (AR) foram extraídos pelo método de Lane-Enyon, conforme descrito pela AOAC (1990), e

determinados pelos métodos Fenol-Sulfúrico (DUBOIS et al., 1956) e DNS (Ácido 3,5-dinitrosalicílico) (GONÇALVES et al., 2010), respectivamente.

Os açúcares não-redutores (ANR) foram determinados pela diferença entre o teor de AST e AR. A solução de ácido dinitrossalicílico (DNS) foi preparada diluindo-se 5 g de DNS em 250 mL de água destilada a 80 °C. Após atingir a temperatura ambiente, adicionou-se 100 mL de NaOH 2N e 150 g de tartarato de sódio e potássio 4-hidratado. Completou-se o volume para 500 mL com água destilada.

Para a extração, as amostras de 0,1 g de café cru moído em moinho de bola com câmara fechada, modelo SL-38, foram colocadas em tubos tipo falcon de 15 mL e a seguir, 8 mL de etanol 80% fervente foram adicionados. Em seguida, as amostras foram submetidas a um banho-maria por 10 min (60-70 °C) para interromper o metabolismo. Após esse período, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo, e os sobrenadantes foram somados para o volume total e armazenados a 4 °C para posterior quantificação.

Para a determinação do teor de AST, foi adicionado em um tubo de ensaio 80 µL da amostra, 170 µL de água destilada e 250 µL de Fenol (5%), seguido por agitação para homogeneização das soluções e adição de 1,25 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi colocada em banho-maria a 30 °C durante 20 min. Após esse período, as amostras foram lidas em espectrofotômetro a 490 nm utilizando uma cubeta de quartzo. A curva de calibração foi realizada com solução aquosa de sacarose nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 µg mL⁻¹, e os resultados foram expressos em % AST.

A determinação dos AR foi feita com o mesmo extrato utilizado para a determinação dos açúcares solúveis totais. Em tubos de ensaio, foram adicionados 500 µL de amostra mais 500 µL da solução de DNS, seguidos por aquecimento em água fervente por 5 min. Após essa etapa, os tubos foram resfriados e, imediatamente, adicionou-se 4 mL de água destilada. Em seguida, as amostras foram lidas em espectrofotômetro a 540 nm utilizando cubetas de vidro. A curva de calibração foi realizada com solução alcoólica de glicose nas

concentrações de 0, 200, 400, 600, 800 e 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, e os resultados foram expressos em % AR.

2.11. Fenóis Totais

Os fenóis totais foram determinados pelo Método GAE – adaptado (FU, et al. 2010), empregando o mesmo extrato utilizado para a determinação dos AST e AR. Em tubos de ensaio, foram adicionados 50 μL de amostra, 150 μL de água destilada e mais 1000 μL do reagente Folin. Após as amostras serem mantidas em temperatura ambiente por 10 min, foram adicionados 800 μL de Carbonato de Sódio 7,5%. As amostras foram incubadas no escuro e, após 30 min em temperatura ambiente, foram lidas em espectrofotômetro a 760 nm utilizando cubetas de vidro. A curva de calibração foi feita com uma solução aquosa de ácido gálico nas concentrações de 25, 50, 100, 150, 200 e 250 $\mu\text{g mL}^{-1}$, e os resultados foram expressos em % fenóis de totais.

2.12. Lipídeos

Para extração sólido-líquido, 500 mg de amostra (café cru moído) foram transferidos para um frasco de rosca (4 mL), seguido da adição de 2 mL de n-hexano (Grau HPLC, Sigma-Aldrich, São Paulo) e de uma barra de agitação magnética para homogeneizar a solução. O frasco foi fechado hermeticamente com uma tampa de rosca contendo selo interno de PTFE e mantido a 70 °C por 30 min, sob agitação constante. Ao final, a suspensão foi recolhida, filtrada (membrana de Teflon, 13 mm \times 0,45 μm , Labquip Technologies, Melbourne, Austrália) e transferida para outro frasco limpo, previamente pesado em balança analítica. O extrato foi evaporado até massa constante para análise gravimétrica do teor lipídico (Equação 1), sendo posteriormente ressuspendido

com 1 mL de n-hexano para determinação por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM).

$$\text{Extração (\%)} = \frac{\text{Massa de óleo extraído}}{\text{Massa de grão de café}} \times 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

- **Condições de operação do CG-EM**

Cromatógrafo a gás (CG) Agilent Technologies (Palo Alto, CA, USA) modelo 7820A equipado com amostrador automático G4513A acoplado a espectrômetro de massas (EM) quadrupolar Agilent Technologies (MSD 5977B Network). Gás carreador hélio a 2,0 mL min⁻¹ em módulo de vazão constante para CG-EM. Coluna capilar DB-17HT (50 % fenila e 50 % metilsiloxana, 10 m, 0,25 mm D.I., espessura de filme 0,15 µm). Injetor com divisão de fluxo a uma taxa de 1:50 aquecido a 315 °C com pulso de pressão de entrada de 25 psi durante os 25 s iniciais. Volume de injeção de 1,0 µL.

Programa de temperatura do forno do CG: 50 °C (1 min) // 30 °C/min até 120 °C // 25 °C/min até 265 °C // 5 °C/min até 350 °C (5 min).

Condições de operação do Espectrômetro de Massas (EM): temperatura da fonte iônica, 230 °C; temperatura da interface, 365 °C; temperatura do quadrupolo, 200 °C; voltagem de ionização, 70 eV. Espectros de massas obtidos no modo de varredura (scan: 50-800 Da). Aquisição e processamento dos dados foram realizados utilizando o software MassHunter GC/MS Aquisition B.07.04.2260 (Agilent Technologies, Inc) e MassHunter Workstation Unknowns Analysis (Version B.07.01 SP1 / Build 7.1.524.1, Agilent Technologies, Inc), respectivamente.

O critério de aceitação para identificação dos compostos foi baseado em NOVAES et al. (2019), cujos valores de correspondência entre espectros de massas (Match) foram ≥750 obtidos na biblioteca NIST/EPA/NIH Mass spectral

Library (Version 2.2, 2014, Standard Reference Data Program of the NIST, USA) e índice de retenção experimental inferior a 10 unidades do valor teórico.

2.13. Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância e, quando significativos pelo teste F ($p \leq 0,05$), um teste de Tukey ($p \leq 0,05$) foi aplicado. O pacote ExpDes (FERREIRA et al., 2021) através do programa estatístico R (R Core Team, 2023) foi usado para as análises estatísticas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estado nutricional das plantas e avaliação nutricional dos grãos

Os teores foliares de P e S não apresentaram grande redução comparativamente aos do tratamento completo. Para o P no início do ciclo esses teores foram de 7 a 22% menores, exceto para Oeiras, que foi 22% maior. Já no final do ciclo as folhas apresentavam concentração de P de 12 a 19% menores no tratamento deficiente de fosforo (Tabela 2).

Tabela 2. Concentrações foliares de P (g kg^{-1}) e S (g kg^{-1}) no início e final do desenvolvimento dos frutos, e percentual de redução (%) em relação ao tratamento completo.

Início do Ciclo Reprodutivo (floração)						
	Completo	- P	Redução	Completo	- S	Redução
	g kg^{-1}		%	g kg^{-1}		%
Aranãs	1,03	0,83	19,4	3,9	4,2	-7,7
Catuái	0,70	0,65	7,10	3,8	3,6	5,3
Oeiras	0,93	1,13	-21,5	4,2	3,5	16,7
Paraíso	1,00	0,78	22,0	3,4	3,1	8,8
Final do ciclo reprodutivo (colheita)						
	Completo	- P	Redução	Completo	- S	Redução
	g kg^{-1}		%	g kg^{-1}		%
Aranãs	0,71	0,61	14,1	7,60	7,00	7,90
Catuái	0,76	0,67	11,8	6,80	6,78	0,30
Oeiras	1,10	0,89	19,1	5,00	4,10	18,0
Paraíso	0,79	0,68	13,9	8,70	7,64	12,2

As concentrações foliares de enxofre apresentadas na Tabela 2 estão acima do nível crítico determinado no campo ($1,5$ a $2,0 \text{ g kg}^{-1}$), tanto no tratamento completo, como no tratamento com deficiência de S, contudo exceto para Aranãs, o tratamento com deficiência S produziu menos, mesmo sem apresentar variação estatística significativa.

Para o enxofre as concentrações em frutos e folhas não se alteraram com a restrição, portanto não seria esperado grande efeito na produção. No início do ciclo as plantas do tratamento deficiente em enxofre tinham concentração de S de 5 a 17% menores e no final de 0,3 a 18% menores em relação ao tratamento completo (Tabela 2).

Na análise nutricional dos grãos de café, observa-se variabilidade entre as variedades estudadas e os diversos tratamentos aplicados tanto para S como para o P (Figura 4). De modo geral, na literatura é destacado que variedades de café tendem a apresentar variabilidade genética quanto à absorção, transporte e acúmulo de nutrientes (MARTINS et al., 2016; STARLING et al., 2018; MARTINS et al., 2019; CHRISTO et al., 2023) justificando a resposta variável entre os genótipos em estudo.

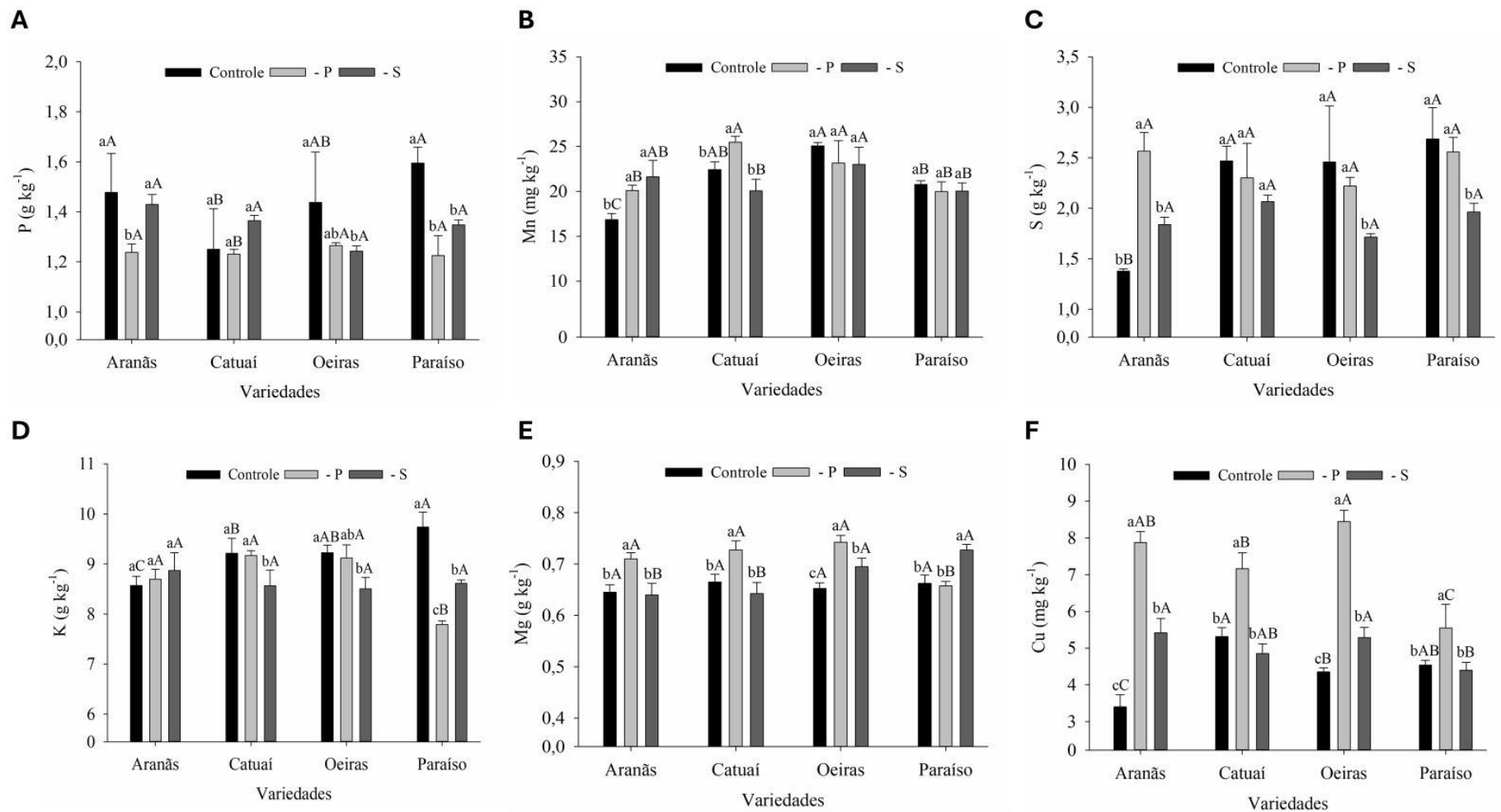


Figura 4- Concentração de macronutrientes (g kg⁻¹) e micronutrientes (mg kg⁻¹) em frutos de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em fósforo e enxofre. (A), fósforo (B), manganês (C), enxofre (D), cálcio (E), magnésio (F), cobre. Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey (p<0,05).

A Figura 4A revela que os maiores teores de fósforo ocorreram no tratamento completo, enquanto os outros dois tratamentos diferiram apenas para a variedade Aranãs, com os menores valores de fósforo tendo ocorrido no tratamento com restrição desse nutriente. Ao comparar as variedades para cada um dos tratamentos, destaca-se que Paraíso e Aranãs apresentaram os maiores valores de fósforo, enquanto Catuaí apresentou os menores valores no tratamento completo. No tratamento com restrição de enxofre, não ocorreu diferença significativa entre as variedades, enquanto no tratamento com restrição de fósforo, os menores valores ocorreram em Catuaí.

Ressalta-se que fatores genéticos e fenotípicos das plantas de café podem favorecer a absorção de fosforo em condição de carência do nutriente (FAGERIA, 1998; AMARAL et al., 2011). Essa resposta fenotípica pode justificar os resultados encontrados neste estudo, o qual embora tenha apresentado valores numéricos menores de fosforo nos tratamentos com restrição do elemento não evidenciaram diferenças significativas em relação aos observados no tratamento completo. Contudo, destaca-se que tanto a variedade Catuaí como a Oeiras apresentam concentrações de P nos grãos iguais no tratamento completo.

A observação de maiores valores de manganês no tratamento com restrição de enxofre para a variedade Aranãs e no tratamento com restrição de fósforo para a variedade Catuaí indica uma possível interação complexa entre os nutrientes e as variedades de café (Figura 4B). Esses resultados sugerem que as concentrações de manganês podem ser influenciadas pela disponibilidade de enxofre e fósforo de maneira específica para cada variedade.

A variação nas respostas das variedades destaca a importância da consideração das características genéticas das plantas ao interpretar os resultados (AMARAL et al., 2011; MARTINS et al., 2016; MARTINS et al., 2019). A variedade Aranãs pode ter uma maior demanda ou eficiência na absorção de manganês quando o enxofre está restrito, enquanto a variedade Catuaí pode responder de maneira mais expressiva à restrição de fósforo, justificando os resultados apresentados neste estudo.

Quanto às concentrações de enxofre no cafeeiro, percebe-se menores valores de S na maioria dos tratamentos com redução de enxofre, com exceção do Catuaí (Figura 4C). Tal fato sugere que a disponibilidade de enxofre tem um impacto significativo nas concentrações S nas plantas (TAZEH et al., 2012; SKWIERAWSKA et al., 2013; NEVES et al., 2017). A ausência de diferenças significativas observadas na variedade Catuaí pode indicar uma possível adaptabilidade desta variedade à restrição de enxofre, mantendo suas concentrações em níveis relativamente constantes. Essa capacidade adaptativa pode ser uma característica genética específica do Catuaí.

Percebe-se ainda, variações significativas entre as variedades Paraíso, Oeiras, Catuaí e Aranãs em resposta aos diferentes tratamentos, para a concentração de potássio (Figura 4D). Ademais, a variedade Paraíso exibiu as concentrações mais elevadas de potássio no tratamento completo, indicando uma afinidade entre variedade com a presença adequada de fósforo e enxofre na solução nutritiva, para uma absorção eficiente de potássio.

Os tratamentos com restrição de enxofre e restrição de fósforo, respectivamente, seguiram o tratamento completo em termos de concentrações de potássio (Figura 4D). Assim, ressalta-se que, embora a variedade Paraíso tenha demonstrado uma preferência por condições nutricionais ótimas, ela ainda foi capaz de manter concentrações relativamente estáveis de potássio, mesmo quando houve limitações específicas de fósforo ou enxofre. Essa adaptabilidade pode indicar uma eficiência intrínseca na absorção ou na utilização de potássio pela variedade Paraíso (TOMAZ et al., 2004; MARTINS et al., 2016), que pode auxiliar em um possível potencial produtivo e de qualidade dos grãos nesta variedade mesmo em condição de carência nutricional.

Por outro lado, as variedades Oeiras e Catuaí apresentaram as menores concentrações de potássio no tratamento com restrição de enxofre. Essa resposta sugere uma sensibilidade dessas cultivares à limitação de enxofre, indicando que a disponibilidade desse nutriente desempenha um papel crucial na absorção ou na translocação de potássio nessas variedades (UMAR et al., 2004; MOREIRA et al., 2018; SERAG et al., 2022).

Os resultados referentes ao magnésio (Figura 4E) revelam uma resposta diferenciada entre as variedades Aranãs, Catuaí e Oeiras em relação às restrições de fósforo e enxofre. Ressalta-se, que essas variedades apresentaram as maiores concentrações de magnésio no tratamento com restrição de fósforo, enquanto Paraíso apresentou os teores mais elevados no tratamento com restrição de enxofre (Figura 4E). Essa variação nas respostas sugere uma influência específica da restrição de nutrientes nas concentrações de magnésio em cada um dos genótipos disposto, destacando a complexidade das interações genótípicas das plantas em função da condição ambiental (dose de nutrientes) à qual foram submetidas (AMARAL et al., 2011; MARTINS et al., 2016; MARTINS et al., 2019).

Quanto ao cobre, os resultados revelam uma tendência em todas as variedades, com os maiores valores observados nos tratamentos com restrição de fósforo (Figura 4F). Esse padrão sugere uma resposta uniforme das plantas ao déficit de fósforo, resultando em um aumento nas concentrações de cobre. Além disso, a observação dos menores valores no tratamento completo para as variedades Aranãs e Oeiras destaca a influência direta da disponibilidade de fósforo nas concentrações de cobre, indicando uma possível relação negativa entre esses nutrientes (TOSELLI et al., 2009; HIPPLER et al., 2018).

Em relação ao zinco (Figura 5), destaca-se que o tratamento com redução de fósforo apresentou os maiores valores deste nutriente para a maioria das variedades, com exceção de Oeiras. Percebe-se ainda que, para as variedades Aranãs e Oeiras, o tratamento completo revelou os menores valores de zinco entre os tratamentos estudados.

Na literatura é destacado que o zinco e o fósforo interagem e podem interferir na absorção e utilização um do outro (SAMREEN et al., 2017). Desta forma, sistemas que favorecem a absorção de zinco tendem a apresentar uma depressão quanto à absorção de fósforo pelas raízes e um transporte antagônico entre zinco e fósforo através do xilema, dificultando assim a absorção do fósforo pelas raízes e o transporte do nutriente até a parte aérea (ZHU et al., 2001; KERAM et al., 2012). Desta forma, pode-se presumir que as concentrações mais baixas de fósforo na solução nutritiva possivelmente

favoreceram a absorção e o transporte de zinco, resultando nas respostas observadas (Figura 5).

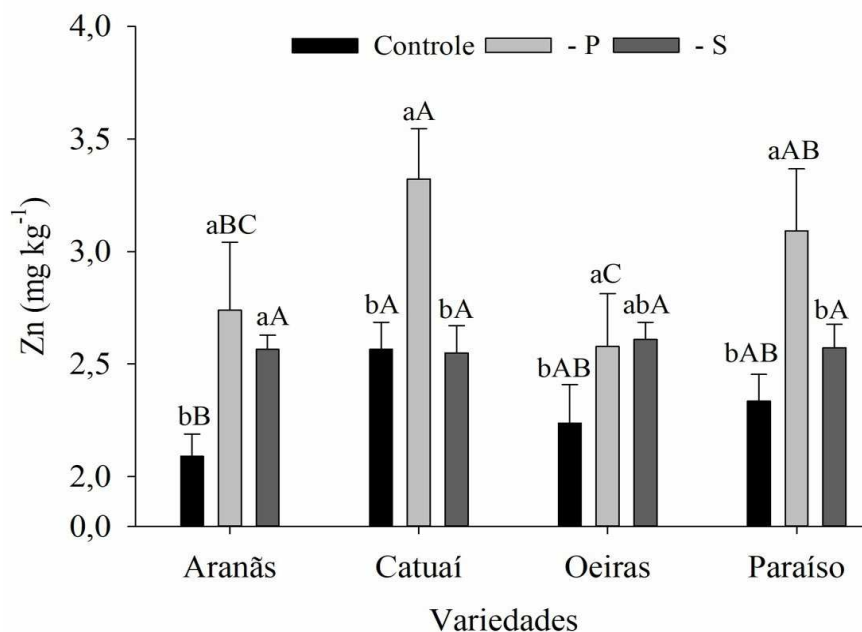


Figura 5- Concentração de zinco (g kg⁻¹) em grãos de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em fósforo e enxofre. Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

3.2. Produção

Na análise da produção exposta na Figura 6, percebe-se que existe ausência de diferença significativa entre os tratamentos para cada uma das variedades. A ausência de diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos, nas condições experimentais sugere que, pelo menos sob essas condições específicas, a redução no uso de fósforo e o enxofre não afetaram o rendimento das variedades em estudo.

Destaca-se, no entanto, que comparativamente à solução do solo, a solução nutritiva tem concentrações nutricionais elevadas e não há estudos sobre concentrações críticas de nutrientes na solução para a espécie *Coffea arabica*. Se a restrição não afetou a produção, talvez não tenha sido tão elevada. Ressalta-se, no entanto, que tal informação demanda mais estudos e

investigações para melhor interpretação dos resultados, trazendo a pressuposição de que os resultados podem ter sido mais afetados pela variabilidade entre as parcelas experimentais do que pela concentração do nutriente na solução nutritiva propriamente dito, principalmente quando se consideram os coeficientes de variação experimental (CV) de 72,96% na parcela e de 52,38% na subparcela.

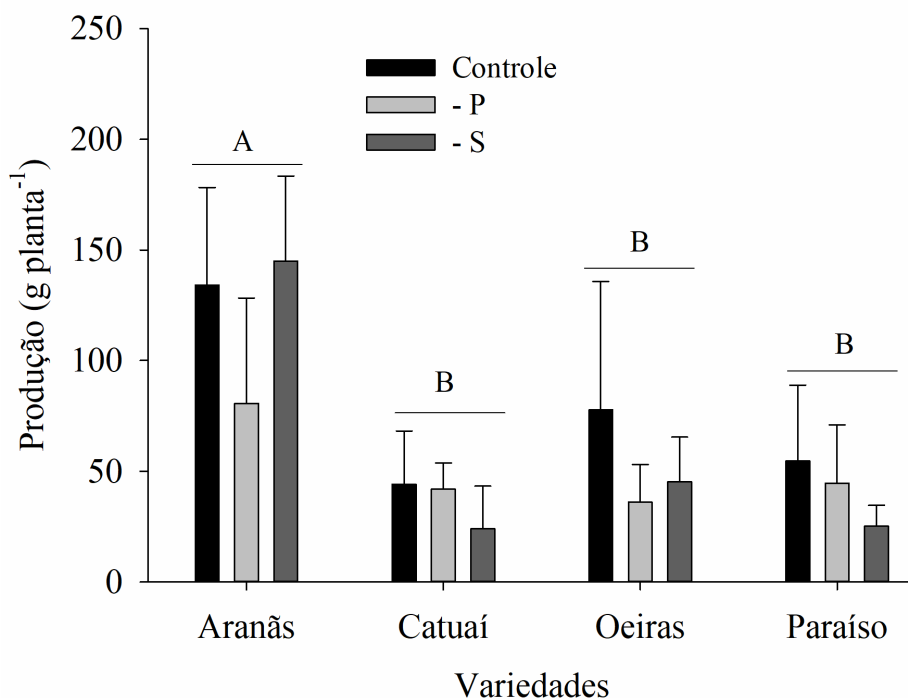


Figura 6 - Produção de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em fósforo (-P) e enxofre (-S). Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Por mais que não fosse possível observar diferença estatística entre os tratamentos dentro de cada variedade, ressalta-se que a variedade Aranãs apresentou menor sensibilidade à falta de S, ou seja, o que foi baixo para as demais não foi para esta cultivar (Figura 6). Além disso, a Aranãs apresentou pequenas reduções nas concentrações de S nos tratamentos menores de S e no tratamento completo, tanto nas folhas como nos frutos (Tabela 2 e Figura 4), o que justifica a produção não ter sido afetada. Percebe-se também que ocorreram concentrações de P estatisticamente iguais, embora os valores

isoladamente tenham sido bem menores, o que pode ter ocorrido em função da variabilidade entre as parcelas experimentais.

A variedade Catuaí não apresentou menor concentração de P nos frutos no tratamento deficiente e a redução da concentração nas folhas não foi tão alta (Tabela 2 e Figura 4). Isso justifica não ter afetado a produção (Figura 6). Para S as concentrações em frutos e folhas não se alteraram com a restrição, portanto não seria esperado efeito significativo entre os tratamentos para a produção.

No entanto, é crucial ressaltar que esses resultados podem ser limitados ao contexto do experimento. A literatura destaca que as plantas tendem a apresentar sensibilidade às condições distintas do ambiente (RODRIGUES et al., 2016a; RODRIGUES et al., 2016b; PIZZETA et al., 2016; MARTINS et al., 2019). Essa sensibilidade gera respostas variáveis a diferentes níveis de nutrientes, dependendo de fatores edáficos, climáticos e nutricionais que as plantas se encontram (RODRIGUES et al., 2016a; RODRIGUES et al., 2016b; PIZZETA et al., 2016; MARTINS et al., 2019).

Outra consideração importante é que a economia de nutrientes, embora promissora, deve ser equilibrada com os impactos potenciais na qualidade dos grãos. A redução de nutrientes em excesso pode afetar a qualidade sensorial do café (MARTINEZ et al., 2018), um fator crítico para o acesso no mercado. Portanto, deve-se considerar não apenas a quantidade de grãos, mas também a qualidade da bebida ao ajustar as práticas de fertilização (FERREIRA et al., 2021b; FERREIRA et al., 2022).

Ressalta-se ainda que a variedade Aranãs, apresentou maior potencial produtivo em comparação às variedades Catuaí, Oeiras e Paraíso (Figura 23). Esse achado é importante quando se pensa em fins agrônômicos, tendo em vista que a capacidade de adaptação e desempenho diferenciado entre as variedades de café é crucial para a tomada de decisões no manejo da cultura (RODRIGUES et al., 2016a; VELOSO et al., 2021; FERREIRA et al., 2022).

A escolha correta da variedade de café pode resultar em um aumento na produtividade e na eficiência do cultivo, uma vez que se está optando por variedades que apresentaram bom desempenho no contexto edafoclimático de

seu local de produção (BARBOSA et al., 2019; BARBOSA et al., 2020; FERREIRA et al., 2021b.; FERREIRA et al., 2021c). No entanto, é importante ressaltar que as características de adaptação, variam de acordo com o ambiente, e o desempenho das variedades pode ser influenciado além das características genéticas das plantas por fatores como clima, solo e práticas de cultivo (FERREIRA et al., 2021b.; FERREIRA et al., 2021c; SOUZA et al., 2023).

3.3. Análise sensorial

A análise sensorial revela que, no tratamento completo, a variedade Oeiras se destacou com a pontuação sensorial mais elevada. Percebe-se também, nos tratamentos com restrição de fósforo e enxofre, os cafés receberam avaliações superiores em comparação ao tratamento completo (Tabela 3).

De maneira geral ao longo deste estudo percebe-se que o tratamento completo apresentou uma tendência para a formação de cafés com menor qualidade, tendo em vista que este tratamento também apresentou valores mais elevados de condutividade e lixiviação de potássio, valores mais baixos de índice de coloração e de açúcares.

Tabela 3 - Perfil sensorial de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em fósforo (-P) e enxofre (-S).

Tratamento	Variedades	Aroma	Sabor	Finalização	Acidez	Corpo	Uniform.	Xícara	Doçura	Balanço	Geral	Média
Completo	Aranãs	7,75	7,50	7,25	7,25	7,50	8,00	8,00	10,00	7,25	7,00	77,50
Completo	Oeiras	7,75	7,75	7,50	7,50	7,50	10,00	10,00	10,00	7,50	7,50	83,00
Completo	Paraiso	7,75	7,50	7,00	7,00	7,25	10,00	10,00	10,00	7,00	7,25	80,75
Completo	Catuai A	7,75	7,25	7,00	6,75	7,00	10,00	10,00	10,00	7,00	7,00	79,75
Menos Ca	Aranãs	8,00	7,75	7,50	7,50	7,50	10,00	10,00	10,00	7,50	7,50	83,25
Menos Ca	Oeiras	8,00	7,75	7,25	7,50	7,75	10,00	10,00	10,00	7,50	7,50	83,25
Menos Ca	Paraiso	8,00	8,00	7,75	7,75	8,00	10,00	10,00	10,00	8,00	7,75	85,25
Menos Ca	Catuai A	7,50	7,75	7,25	7,50	7,75	10,00	10,00	10,00	7,50	7,50	82,75
Menos Mg	Aranãs	7,50	7,25	7,00	7,50	7,25	10,00	10,00	10,00	7,50	7,25	81,25
Menos Mg	Oeiras	7,50	7,25	7,00	7,25	7,50	10,00	10,00	10,00	7,50	7,25	81,25
Menos Mg	Paraiso	8,00	8,00	7,50	7,50	7,75	10,00	10,00	10,00	7,50	7,50	83,75
Menos Mg	Catuai A	7,50	7,25	7,00	7,50	7,50	10,00	10,00	10,00	7,25	7,50	81,50

Pode-se presumir que a solução completa pode ter alterado a proporcionalidade entre alguns compostos químicos nos grãos. No entanto ressalta-se que o aumento desproporcional da presença de certos compostos, como os ácidos clorogênicos, que possuem sua formação favorecida pelo aumento de alguns nutrientes minerais (MARTINEZ et al., 2016; IVANIÂ et al., 2019) pode resultar na formação de sabor amargo e um desequilíbrio na acidez do café, podendo impactar adversamente o perfil sensorial da bebida (MOON et al., 2009; NARITA et al., 2015; ZANIN et al., 2016).

Os ácidos clorogênicos são compostos fenólicos naturalmente presentes nos grãos de café e são conhecidos por contribuir para características como sabor e aroma. Contudo, em níveis excessivos, esses ácidos podem se tornar predominantes, alterando a experiência gustativa de forma indesejada. Além disso, o desequilíbrio na acidez compromete a complexidade e a harmonia dos sabores presentes na xícara, características essenciais para cafés de alta qualidade (MOON et al., 2009; NARITA et al., 2015; ZANIN et al., 2016).

No tratamento com menor teor de fósforo (Tabela 3), todas as variedades alcançaram pontuações sensoriais superiores a 82,75 pontos. A variedade Paraíso merece destaque, fornecendo a pontuação sensorial mais alta de todo o ensaio experimental, atingindo 85,25 pontos. No tratamento com restrição de enxofre (Tabela 3), todos os cafés também receberam pontuações sensoriais acima de 80 pontos. A variedade Paraíso novamente liderou, conquistando a maior pontuação (83,75 pontos), enquanto a menor pontuação foi atribuída às variedades Aranãs e Oeiras (81,25 pontos).

A associação entre a qualidade sensorial superior da variedade Paraíso nos tratamentos com restrição de enxofre e restrição de fósforo possivelmente está associada à sua base genética e a sua boa resposta sensorial quando cultivada foi cultivada sob deficiência de fósforo e enxofre comparada as outras variedades (FERREIRA et al., 2021b; FERREIRA et al., 2021c).

Ressalta-se ainda que a variedade Paraíso no tratamento com restrição de enxofre apresentou as maiores concentrações de açúcares não redutores, que conforme anteriormente descrito possibilita essa variedade a apresentar perfil sensorial único. Esses resultados podem estar associados a variação no

ambiente de cultivo, especialmente em relação à nutrição, tendo em vista que um único genótipo, quando cultivado em ambientes diferentes, pode apresentar variações no perfil de açúcares nos grãos e sensorial da bebida dos cafés (FERREIRA et al., 2022; GOMES et al., 2022; FILETE et al., 2022).

3.4. Atividade da Polifenoloxidase

Pela análise de polifenoloxidase (PPO), percebe-se que a variedade Aranãs, Oeiras e Paraíso apresentaram as maiores médias de PPO para o tratamento com restrição de fósforo (Figura 7). O Catuaí não apresentou variação de PPO entre os tratamentos testados, apresentando para todos os tratamentos concentração inferiores a 40 U_g⁻¹.

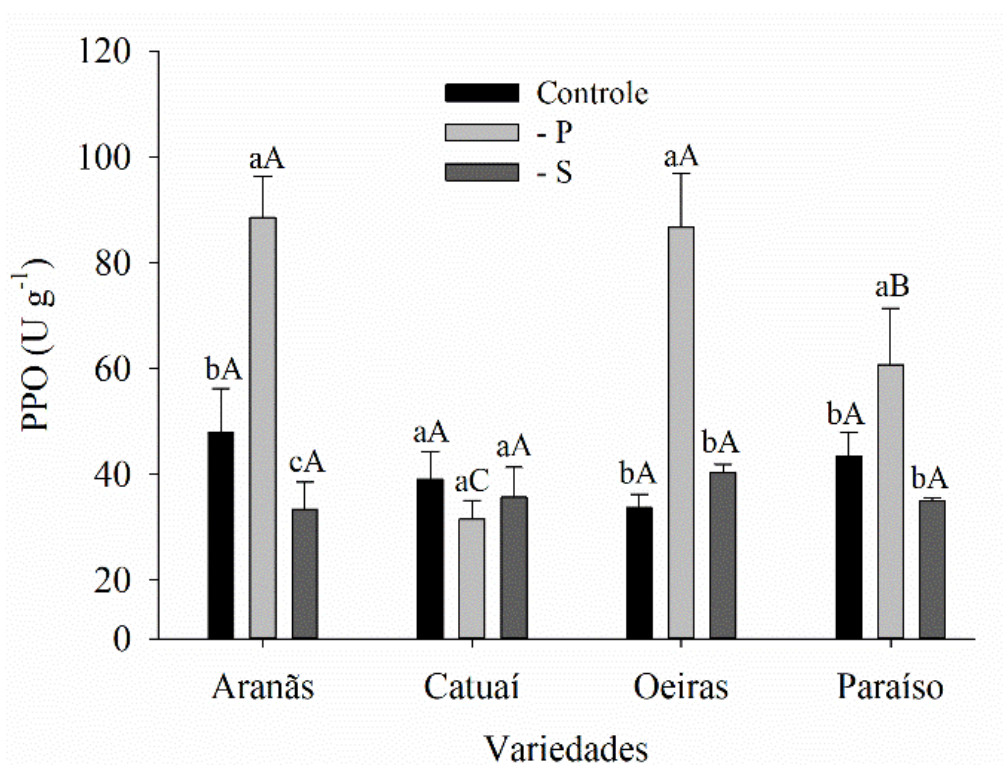


Figura 7 - Atividade da Polifenoloxidase de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em fósforo (-P) e enxofre (-S). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Destaca-se, que diversos relatos na literatura tentam estabelecerem uma associação entre a atividade da PPO com a qualidade sensorial de grãos de café (MALTA et al., 2013; TAVEIRA et al., 2012; CLEMENTE et al., 2015; SPEROTTO et. al., 2015; LACERDA et al., 2018; MARTINEZ et al., 2018). Essa associação seria embasada pelo fato de que a oxidação dos polifenóis pela PPO tende a variar em função da qualidade que os grãos de cafés possuem.

Tal fato ocorre tendo em vista que, quando o sistema de membranas celulares dos grãos é comprometido, os polifenóis são liberados e ativam a polifenoloxidase, resultando na formação de compostos que podem prejudicar tanto o sabor quanto o aroma do café (MALTA et al., 2013; TAVEIRA et al., 2012; CLEMENTE et al., 2015; SPEROTTO et. al., 2015). Assim, é razoável presumir que a carência de nutrientes que tem participação direta ou indireta na formação das paredes celulares (como é o caso do cálcio, fósforo entre outros nutrientes), possa exibir uma baixa atividade da polifenoloxidase e, por conseguinte, uma qualidade de bebida inferior (MALTA et al., 2013; TAVEIRA et al., 2012; CLEMENTE et al., 2015; SPEROTTO et. al., 2015).

A participação do fosforo na formação da parede celular em plantas ocorre por meio da participação do fosfato na formação de moléculas de energia como a adenosina trifosfato (ATP) e por ele ser uma componente fundamental dos fosfolipídios, que são os constituintes importantes na formação da parede celular das células vegetais (MARSCHNER, 2012; ALMEIDA et al., 2017; GUELFÍ et al., 2018). Ressalta-se por fim, que em caso de ausência ou restrição de fosforo na planta pode proporcionar um desequilíbrio iônico que pode afetar a integridade das membranas celulares (SIQUEIRA e ABREU, 2006; SAATH et al., 2012; MARSCHNER, 2012; TAIZ et al., 2021).

3.5. Condutividade elétrica e lixiviação de potássio

Na Figura 8 percebe-se que existe variabilidade entre as variedades de café arábica e os tratamentos estudados para as variáveis condutividade

elétrica e lixiviação de potássio. A lixiviação de potássio e a condutividade elétrica de grãos de cafés auxiliam na interpretação a respeito da integridade das membranas celulares das plantas, estando associados como atributos acessórios como marcadores da qualidade do café (PRETE, 1992; MALTA; CHAGAS, 2009; ISQUIERDO et al., 2011).

Destarte, como referência, maiores valores de condutividade elétrica e de lixiviação de potássio podem estar associados a menores integridades da membrana celular e por consequência podem impactar a qualidade sensorial dos grãos de café, afetando a longo prazo os atributos sensoriais da bebida (ALVEZ et al., 2018; CLEMENTE et al., 2015; BELLÉ et al., 2018; ARAÚJO et al., 2020; MOREIRA et al., 2021).

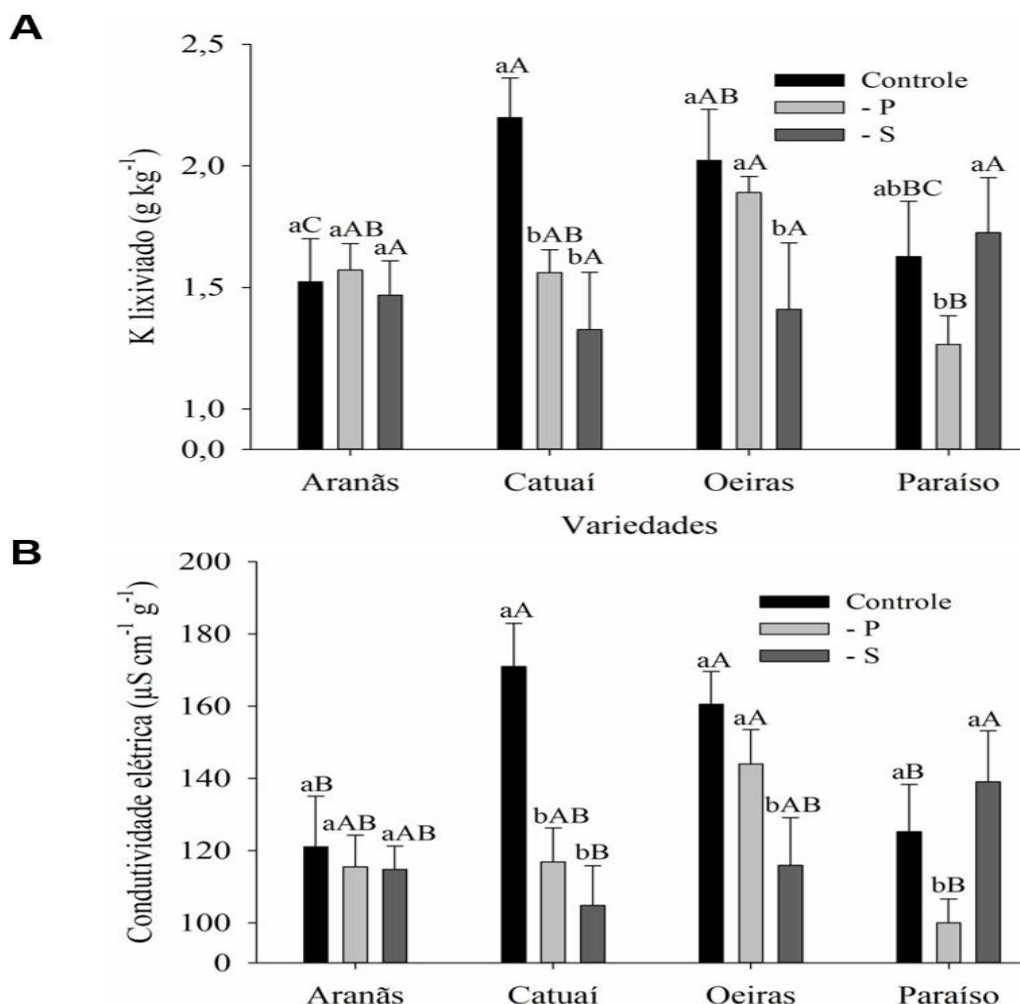


Figura 8 - Potássio Lixiviado (A) e Condutividade elétrica (B) de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em fósforo (-P) e enxofre (-S). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A resposta da variedade Aranãs mantendo valores estatisticamente iguais em todos os tratamentos estudados e com valores mais baixos de condutividade elétrica quando comparado as demais variedades estudadas, sugere que essa variedade pode ser mais estável em termos de condutividade elétrica dos grãos de café, independentemente das variações nos tratamentos aplicados (Figura 8B).

No entanto, a variabilidade observada em outras variedades, com valores diferentes de lixiviação de potássio (Figura 8A) e condutividade elétrica (Figura 8B) e a dos grãos de café em função dos tratamentos nutricionais aplicados, ressalta a existência de variabilidade entre variedades e tratamentos para essas variáveis estudadas.

Analisando a Figura 8B, constata-se que o maior valor de condutividade elétrica pode ser observado para a variedade Catuaí no tratamento completo ($170 \mu\text{S g}^{-1}$ de amostra) e os menores valores para a variedade Paraíso no tratamento com redução de fósforo ($100 \mu\text{S g}^{-1}$ de amostra). Percebe-se ainda que a variedade Oeiras apresentou a maior condutividade elétrica no tratamento com redução de fósforo (-P) e o Paraíso como maior condutividade elétrica no tratamento com redução de enxofre (-S) essas respostas demonstram a complexidade da relação do café arábica com esses dois nutrientes essenciais.

Ressalta-se que o fato da variedade Oeiras apresentar maior lixiviação de potássio (Figura 8A) e condutividade elétrica (Figura 8B) com a redução de fósforo em comparação as demais variedades sugere que essa variedade pode ser mais sensível à disponibilidade desse nutriente. A condutividade elétrica dos grãos de café é influenciada por diversos fatores, e a falta de fósforo pode afetar a capacidade da planta em regular o equilíbrio de íons, levando a uma maior condutividade (SIQUEIRA e ABREU, 2006; SAATH et al., 2012; MARSCHNER, 2012; TAIZ et al., 2021).

A preservação da integridade da membrana celular assume uma importância crucial no setor comercial cafeeiro, uma vez que está ligada à manutenção da qualidade dos grãos e, por consequência, à excelência da bebida a longo prazo (MALTA e CHAGAS, 2009; ISQUIERDO et al., 2011). A

ocorrência de danos nas membranas celulares impacta negativamente na habilidade da célula de reter os compostos aromáticos e de sabor nos grãos, elementos fundamentais para a qualidade sensorial do café (GOULART et al., 2007). Dessa maneira, destaca-se que genótipos que possuem grãos com valores mais elevados de condutividade elétrica e lixiviação de potássio tendem a apresentar menor integridade da membrana celular, aumentando a propensão à perda de qualidade ao longo do período de armazenamento dos grãos (GOULART et al., 2007; FERREIRA et al., 2021b).

Essas observações apontam para a complexidade das interações entre o café arábica e esses dois nutrientes essenciais. Cada variedade parece responder de maneira única às condições de manejo nutricional, ressaltando a importância de ajustar as práticas de cultivo de acordo com as características específicas de cada variedade (RODRIGUES et al., 2016; RODRIGUES et al., 2017; MARTINEZ et al., 2018).

Ressalta-se deste modo que a condutividade elétrica e a lixiviação de potássio dos grãos de café são influenciadas por diversos fatores e estão diretamente atrelados a integridade da parede celular, e a falta de fósforo pode afetar a capacidade da planta em regular o equilíbrio de íons, levando a uma maior condutividade (SIQUEIRA e ABREU, 2006; SAATH et al., 2012; MARSCHNER, 2012; TAIZ et al., 2021).

Por outro lado, os maiores valores de condutividade elétrica encontrados na variedade Paraíso em função do tratamento com a ausência de enxofre indicam que essa variedade pode ser mais sensível à carência deste nutriente (Figura 25). Na literatura é destacado que o enxofre é um elemento essencial em vitaminas de compostos orgânicos plantas (MARSCHNER, 2012; TAIZ et al., 2021), e sua falta pode impactar a produção de compostos que afetam a condutividade elétrica das (YADESSA et al., 2019).

Destaca-se que o enxofre é um componente essencial de aminoácidos, como a cisteína e a metionina. A falta de enxofre pode afetar a síntese desses aminoácidos, que desempenham um papel fundamental na formação de proteínas. As proteínas, por sua vez, podem influenciar as características físicas e químicas dos grãos de café, incluindo sua condutividade elétrica

(FESSEL et al., 2006). Os grupos ionizáveis como as carboxilas e os grupos amino presentes nas proteínas podem dissociar-se, essa dissociação tende a favorecer a liberação de íons no meio, o aumento da concentração destes íons na solução proporciona no aumento da condutividade elétrica (CUSTÓDIO e MARCOS FILHO, 1997; FESSEL. et al., 2006; PANOBIANCO; VIEIRA, 2007).

Outro ponto fundamental está associado à glutatona. A glutatona é um tripeptídeo que contém enxofre e atua como um importante antioxidante nas plantas. A falta de enxofre pode prejudicar a síntese de glutatona, o que pode afetar a capacidade da planta de se proteger contra danos oxidativos. Esses danos podem, indiretamente, influenciar a qualidade dos grãos (MARSCHNER, 2012; TAIZ et al., 2021; KEUTGEN et al., 2021; NGUGI et al., 2021; VIDOVIC et al., 2022).

Essa variabilidade entre as variedades e os tratamentos destaca que a relação entre o café arábica e a disponibilidade de fósforo e enxofre é altamente complexa. Cada genótipo pode responder de maneira diferente às variações na oferta desses nutrientes, o que é essencial quando se pensa em melhorar o crescimento e a qualidade do café, desta forma, a compreensão dessa complexa relação entre nutrientes, variedades e qualidade dos grãos é crucial para a produção sustentável e a manutenção da qualidade do café arábica (MARTINS et al., 2019; BARROS et al., 2021; COLODETTI et al., 2022).

3.6. Acidez Titulável e potencial hidrogeniônico (pH)

Analisando a variável pH (Figura 9A), percebe-se que apenas a variedade Oeiras exibiu diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos. No caso do tratamento com redução de fósforo, percebe-se a presença dos valores de pH inferiores em comparação com os outros tratamentos avaliados.

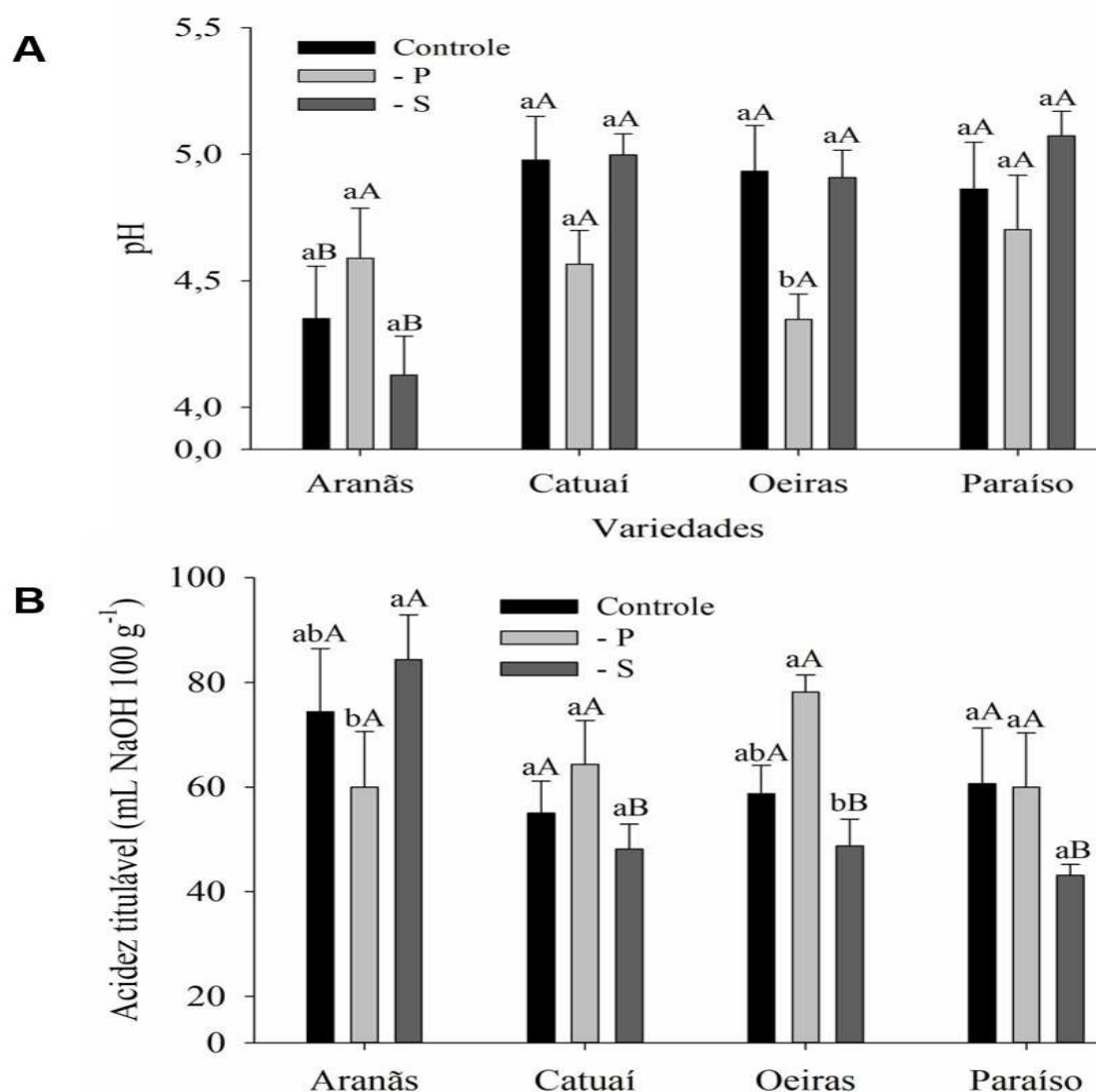


Figura 9 - potencial hidrogeniônico (pH) (A) e Acidez titulável (B) de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em fósforo (-P) e enxofre (-S). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O estudo do pH dos grãos de café é fundamental, tendo em vista que esse atributo auxilia na compreensão da qualidade dos grãos e dos possíveis impactos na qualidade sensorial da bebida. Valores de pH mais baixos pode indicar a ocorrência de cafés mais ácidos, enquanto valores mais altos podem estar associados a cafés mais amargos (FRANÇA et al., 2005; SIQUEIRA e ABREU, 2006; FERREIRA et al, 2013). Portanto, o tratamento com redução de fósforo, que diminui o pH dos grãos (Figura 9A), pode levar a um café com uma acidez mais pronunciada, proporcionando um impacto positivo na qualidade sensorial, desde que se mantenha dentro dos limites aceitáveis.

Na literatura é comum encontrar valores de pH do café em grão cru na faixa de 5,30 a 5,90 (BARRIOS, 2001; SIQUEIRA; ABREU, 2006; BUTT et al., 2011; FERREIRA et al., 2013; CLEMENTE et al., 2015; LACERDA et al., 2018). No entanto é destacado que a variação dos teores de pH entre 4,95 e 5,20 não comprometem a palatabilidade do café (SILVETZ; DESROSIER, 1979).

Quando se observa o comportamento das variedades em relação aos tratamentos completo e com redução de enxofre, nota-se que a variedade Aranãs foi a que apresentou os valores mais baixos de pH entre todas as variedades estudadas (Figura 9A). Por outro lado, no tratamento com redução de fósforo, não foi possível identificar uma diferença significativa entre as variedades em estudo.

Variedades de café podem ter respostas variáveis em função da condição de edáfica, climática e de manejo em que são conduzidas (SOBREIRA et al., 2016; MARTINS et al., 2019; BARBOSA et al., 2019; BARBOSA et al., 2020; BARROS et al., 2021; FERREIRA et al., 2021b). Desta forma, pode-se presumir que a variedade Aranãs pode apresentar componentes genéticos que proporcionam uma diminuição nos valores de pH de seus grãos em comparação às demais variedades de cafés em estudo (Figura 9A), que possivelmente pode ter sido maximizado em função da redução de enxofre no tratamento.

Essa variabilidade genética é uma parte importante na escolha da variedade a ser implantada, podendo ser aplicada para encontrar variedades que se adaptem a diferentes condições de cultivo e práticas de manejo. Isso destaca a importância da pesquisa contínua e da adaptação de técnicas de cultivo para atender às necessidades específicas de variedades de plantas individuais (SOBREIRA et al., 2016; MARTINS et al., 2019; BARBOSA et al., 2019; BARBOSA et al., 2020; BARROS et al., 2021; FERREIRA et al., 2021b).

Esta análise reforça a sensibilidade de algumas variedades de café, como Aranãs e Oeiras, à alteração das disponibilidades de fósforo e enxofre. A variedade Oeiras mostrou-se particularmente sensível ao tratamento com redução de fósforo, proporcionando uma redução significativa no pH (Figura

9A). Por outro lado, o tratamento com redução de fósforo não apresentou variações significativas entre as variedades.

Ao analisar a variável de acidez titulável (Figura 9B), observa-se que a variedade Aranãs apresentou os maiores valores de acidez titulável quando submetida ao tratamento com redução de enxofre, enquanto, tanto no tratamento completo quanto no tratamento com menos fósforo, todas as variedades tiveram médias estatisticamente semelhantes.

Percebe-se ainda, que a variedade Aranãs foi a única que mostrou valores menores de acidez titulável no tratamento com redução de fósforo, o que vai um contra o esperado, considerando que essa variedade parecia ser mais sensível ao fósforo do que ao enxofre. No caso do Catuaí, ela apresentou os valores mais baixos de acidez titulável no tratamento com restrição de fósforo, enquanto as demais variedades não apresentam diferenças importantes com base nos tratamentos aplicados (Figura 9B).

3.7. Índice de coloração

Para a variável índice de coloração (Figura 10) o genótipo Paraíso apresentou os valores mais baixos para todos os tratamentos testados. A coloração dos grãos de café é um atributo acessório importante para o alcance do mercado consumidor de café, uma vez que grãos uniformes costumam estar associados a sabores e aromas superiores (SILVA et al., 2002; FARAH et al., 2006; CLEMENTE et al., 2010), desta forma cafés com índice de coloração superiores tentem a está associados a cafés de melhor qualidade.

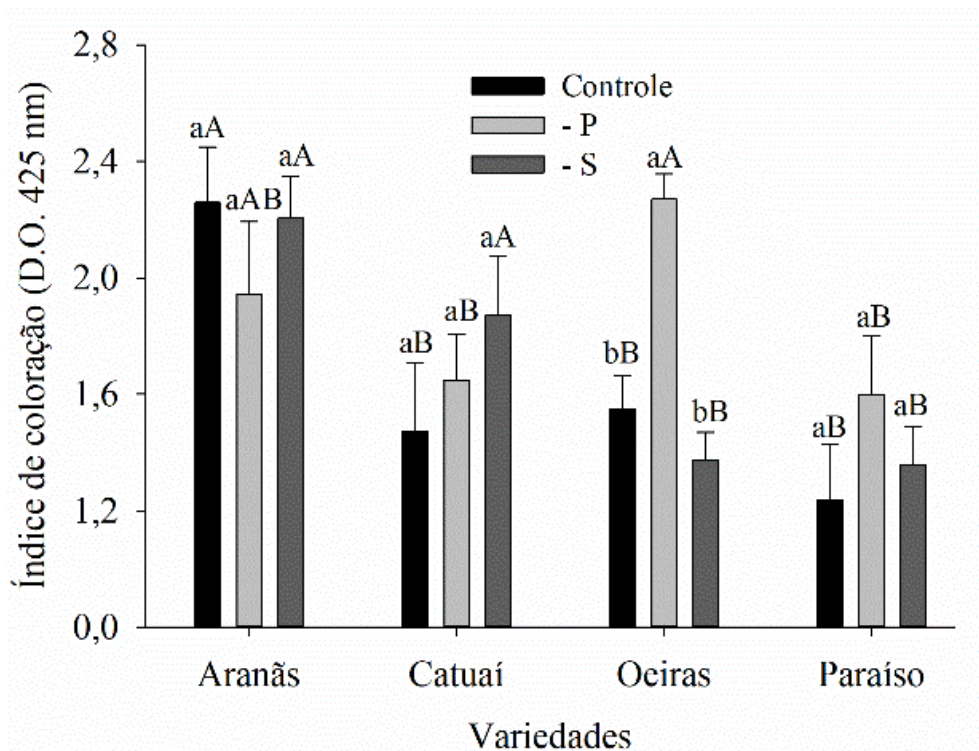


Figura 10 2- Índice de coloração de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em fósforo (-P) e enxofre (-S). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Em termos práticos, essas descobertas ressaltam a importância da escolha criteriosa das variedades de café com base nas características de qualidade desejadas, incluindo a coloração dos grãos. Além disso, indica que o manejo nutricional pode exercer influência sobre essa característica, conforme ilustrado pelas diferenças observadas entre os tratamentos.

3.8. Açúcares solúveis totais, redutores e não-redutores

Ressalta-se que não ocorreu diferença significativa entre genótipos e tratamentos para a variável açúcares solúveis totais (Figura 11A), levando a interpretação de que independentemente do tratamento e variedade testados o valor desta variável se manteve estável.

Os resultados contidos na Figura 11B e C, revelam, no entanto, variações nas concentrações de açúcares redutores e não redutores,

dependendo das variedades e dos tratamentos nutricionais aplicados. Os açúcares redutores e não redutores desempenham um papel crucial na determinação do sabor e da qualidade do café. Os açúcares redutores, como a glicose e a frutose, são conhecidos por conferir a doçura ao café. Por outro lado, os açúcares não redutores, principalmente a sacarose (açúcar que aparece em maiores proporção nos grãos de café), podem influenciar a complexidade dos sabores encontrados na bebida (PEREIRA, 1997; CARVALHO et al., 1989; CHAGAS, 1996; DAGILA et al., 2000; BUCKERIDGE et al., 2000).

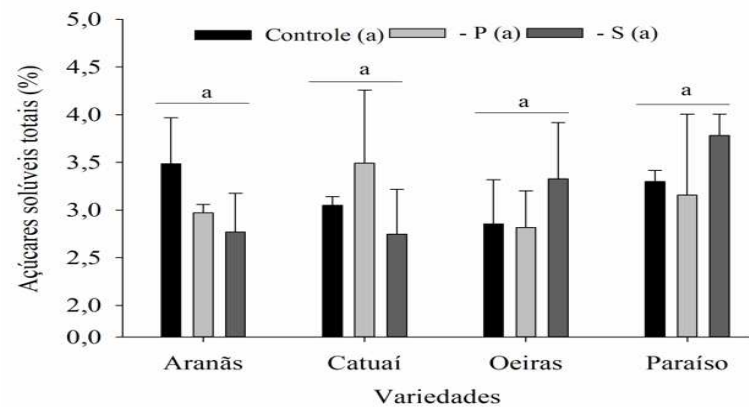
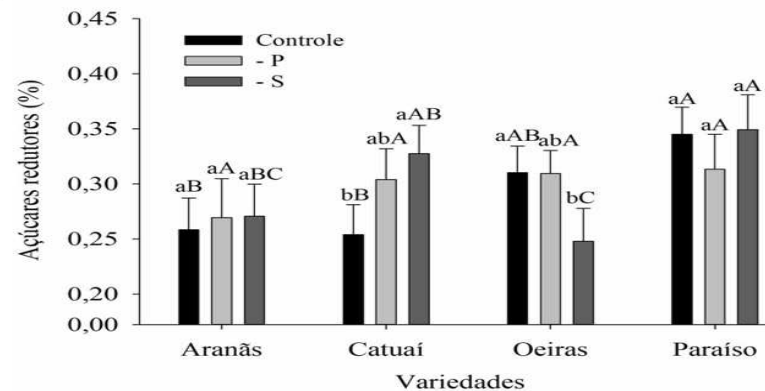
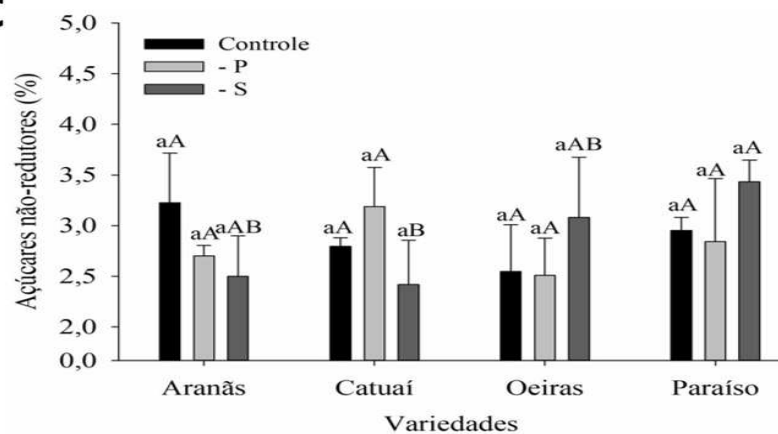
A**B****C**

Figura 11 – Açúcares solúveis toais (A), açúcares redutores (B) e açúcares não-redutores (C) de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em fósforo (-P) e enxofre (-S). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

Ao analisar os açúcares redutores (Figura 11B), percebe-se que a variedade Paraíso apresentou os valores mais altos nos tratamentos com menos enxofre e no tratamento completo quando comparado com as demais variedades estudadas. Pode-se presumir que a variedade Paraíso é particularmente bem adaptada ou responsiva às condições específicas dos tratamentos menos enxofre e completo. Isso pode ser um reflexo de suas características genéticas e a influência na síntese de açúcares em seu metabolismo vegetal.

Na literatura é destacado que as variedades do grupo Paraíso se destacam por seu sabor distinto e características sensoriais únicas (BARBOSA et al., 2019; BARBOSA et al., 2020; FERREIRA et al., 2021b). A associação entre essa variedade e o acúmulo de açúcares redutores e não redutores possivelmente é o que contribui para essa singularidade. No entanto, essa associação não é uma constante universal, mas sim influenciada por diversos fatores. A variação no ambiente de cultivo principalmente quando se pensa no componente nutricional desempenha um papel importante, tendo em vista a importância da nutrição no metabolismo das plantas de café. Portanto, o mesmo genótipo cultivado em condição ambiental e nutricional diferente pode apresentar variações no perfil de açúcares nos grãos (FERREIRA et al., 2022; GOMES et al., 2022; FILETE et al., 2022).

Desta forma presume-se que, esse resultado pode estar relacionado com o manejo nutricional especificamente o teor de enxofre, sobre os níveis de açúcares nos grãos. O fato de a variedade Paraíso ter os valores mais altos nos tratamentos com menos enxofre pode indicar uma resposta específica dessa variedade a esse nutriente, que pode não ser tão pronunciada em outras variedades estudadas (Figura 11).

Percebe-se ainda que a variedade Oeiras apresentou a menor concentração de açúcares redutores no tratamento com restrição de enxofre (Figura 11B), essa resposta específica desta variedade pode ser explicada pela relação entre o enxofre e a síntese de aminoácidos. Como descrito anteriormente, o enxofre é um componente fundamental na formação de aminoácidos sulfurosos, que, por sua vez, influencia o metabolismo dos

açúcares (MARSCHNER, 2012; TAIZ et al., 2021; KEUTGEN et al., 2021; NGUGI et al., 2021; VIDOVIC et al., 2022). A redução do enxofre na solução nutritiva pode ter afetado a produção desses aminoácidos nas plantas desta variedade, resultando em uma diminuição na concentração de açúcares redutores.

Em relação aos açúcares não redutores, as variedades Aranãs e Oeiras não apresentaram diferenças entre os diferentes manejos nutricionais estudados (Figura 11C). Esse resultado sugere que, essas duas variedades de café possuem características de resposta semelhantes às diferentes condições nutricionais, quando se considera a variável açúcares não redutores, ou seja, a concentração de açúcares não redutores não foi significativamente afetada pelas variações nutricionais aplicadas.

A resposta apresentada por essas duas variedades pode ser explicada possivelmente em função das suas características genéticas. Embora seja sabido que a base genética do cafeeiro Arábica seja estreita, os inúmeros eventos de melhoramento e seleção de variedades proporcionaram a formação de variedades de café apresentando cada uma delas características únicas (SOBREIRA et al., 2016; MARTINS et al., 2019; BARBOSA et al., 2019; BARBOSA et al., 2020; BARROS et al., 2021; FERREIRA et al., 2021b). Se for presumido que Aranãs e Oeiras foram melhoradas e possuem características genéticas específicas na via metabólica que controlam a produção de açúcares não redutores, isso pode levar a respostas semelhantes sob diferentes condições nutricionais.

As vias metabólicas e bioquímicas envolvidas na síntese de açúcares não redutores são complexas e altamente reguladas (AWADA et al., 2019; FARAG et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020). Desta forma, se for presumido que as duas variedades tenham mecanismos bioquímicos que não são facilmente afetados pelas variações da nutrição. Isso poderia resultar em uma produção consistente de açúcares não redutores, independentemente das variações no ambiente nutricional, proporcionando assim melhorias consistentes na qualidade sensorial do café.

3.9. Fenóis Totais

Analisando a variável fenóis totais dos grãos de café (Figura 12), percebe-se que não ocorreu diferença significativa entre os tratamentos aplicados para as variedades em estudo. Percebe-se ainda que a variedade Oeiras apresentou os menores valores de fenóis entre as variedades em estudo para o tratamento completo.

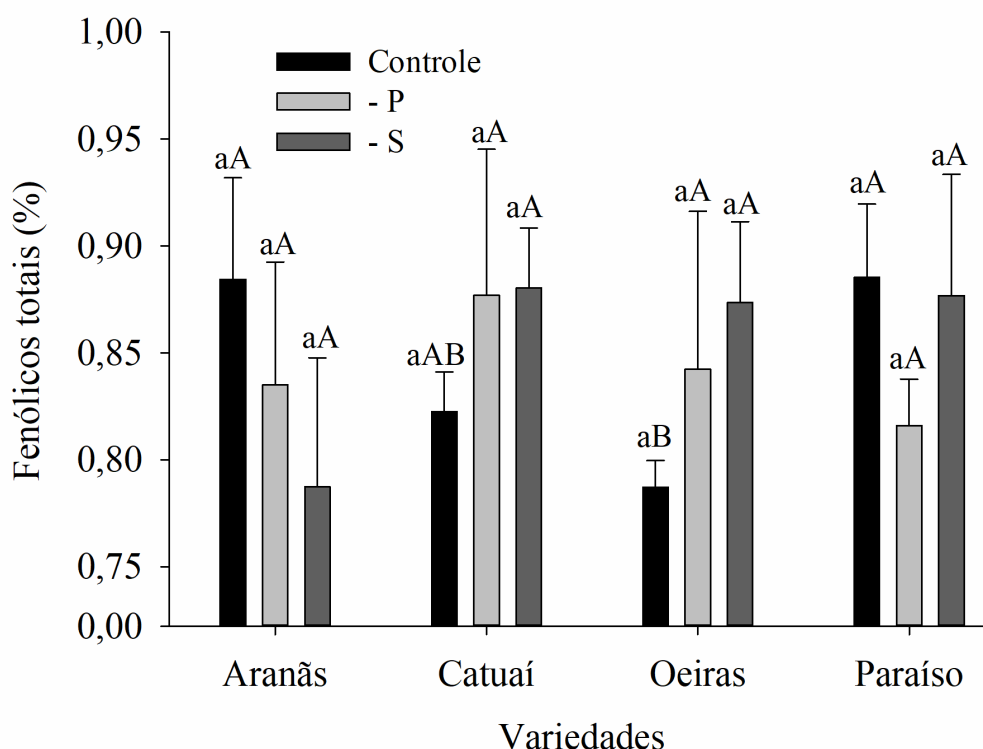


Figura 12 - Fenóis totais de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em fósforo (-P) e enxofre (-S). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários que comumente se manifestam em plantas superiores e em bebidas de origem vegetal (FARAH e DONANGELO, 2006; WU et al., 2022). Estes componentes são predominantemente encontrados na forma solúvel nos vacúolos das células

vegetais, ao passo que também se associam, de forma insolúvel, às moléculas poliméricas da parede celular por meio de ligações éster e glicosídeo.

Em estudos conduzidos por LU et al. (2020), e enfatizado por Wu et al. (2022), destaca que os principais compostos fenólicos presentes em grãos de café são os ácidos clorogênicos, com ênfase no ácido 5-O-cafeoilquínico. Na literatura é destacado que normalmente, o teor de ácidos clorogênicos em grãos de café Arábica pode variar entre 4% a 8,4% (STALMACH, 2012). Esses ácidos contribuem para a complexidade do sabor, conferindo notas amargas, ácidas e adstringentes à bebida do café (FARAH, 2012).

Ressalta-se desta forma que cafés com concentrações elevadas de compostos fenólicos frequentemente exibem uma qualidade sensorial inferior. Isso se explica pelo fato de que a enzima PPO age sobre esses compostos fenólicos, conferindo à bebida de café um sabor indesejável e adstringente quando encontrados em grandes quantidades. Logo, se a atividade da enzima for reduzida, isso indica uma interação limitada com os compostos fenólicos, resultando em uma bebida de café menos adstringente e mais agradável ao paladar (ABRAHÃO et al., 2010; SAATH et al., 2012).

3.10. Análise Qualitativa dos componentes lipídicos do café

A fim de obter a identificação dos compostos lipídicos dos grãos de café, após a extração a amostra foi analisada por CG-EM. A Figura 5 apresenta o cromatograma com destaque para as regiões de eluição por classe de compostos. Na primeira região são observados os picos de ésteres metílicos de ácidos graxos e da cafeína. Na segunda, os diterpenos cafestol e caveol (C;K), β -tocoferol e esteróis. Na terceira há diacilgliceróis e ésteres diterpênicos de C;K. Por fim, a última região é composta por triacilgliceróis (TAGs) (Figura 13).

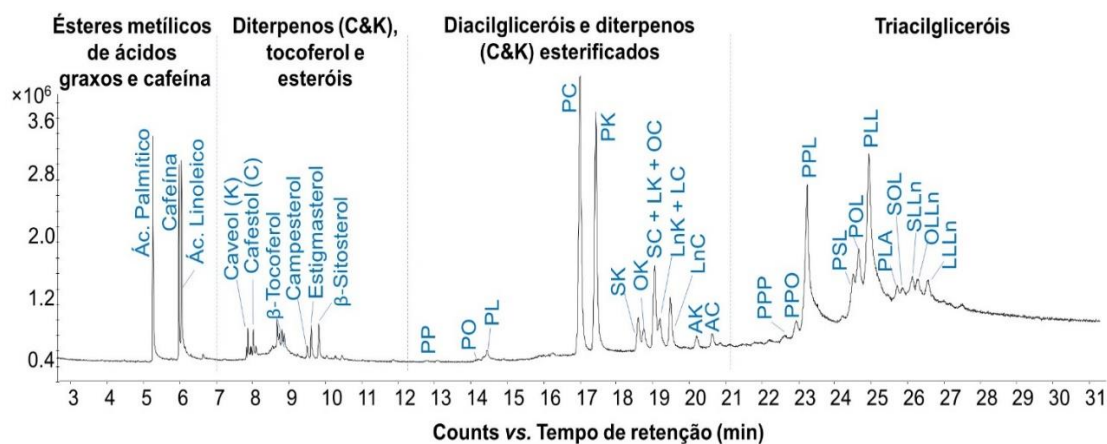


Figura 13 - Cromatograma referente à análise lipídica do grão de café Arábica verde com realce para as regiões de eluição. Siglas: Cafestol (C), caveol (K), palmitato (P), oleato (O), linoleato (L), estearato (S), araquidato (A), e linoleinato (Ln), dipalmitina (PP), palmitina-oleína (PO), palmitina-linoleína (PL), palmitato de cafestol (PC), palmitato de caveol (PK), estearato de caveol (SK), oleato de caveol (OK), estearato de cafestol (SC), linoleato de caveol (LK), oleato de cafestol (OC), linoleinato de caveol (LnK), linoleato de cafestol (LC), linoleinato de cafestol (LnC), araquidato de caveol (AK), araquidato de cafestol (AC), PPP (tripalmitoil-glicerol); PPO (1,2-dipalmitoil-3-oleoil-glicerol); PPL (1,2-dipalmitoil-3-linoleoilglicerol); PSL (1-palmitoil-2-estearoil-3-linoleoil-glicerol); POL (1-palmitoil-2-oleoil-3-linoleoil-glicerol); PLL (1-palmitoil-2,3-dilinoil-glicerol); PAL (1-palmitoil-2-araquidonil-3-linoleoil-glicerol); SOL (1-estearoil-2-oleoil-3-linoleoil-glicerol); SLLn (1-estearoil-2-linoleoil-3-linoleoil-glicerol); OLLn (1-oleoil-2-linoleoil-3-linoleoil-glicerol) e LLLn (1-linoleoil-2,3-dilinoil-glicerol).

3.11. Fração Lipídica

Analisando o teor de lipídios (Figura 14A), percebe-se que o tratamento completo proporcionou uma porcentagem de lipídios significativamente maior nas variedades Oeiras e Paraíso em comparação com os tratamentos de restrição de fósforo e enxofre. Destaca-se, ademais, que o tratamento com restrição de fósforo resultou nos valores mais baixos de lipídios para praticamente todas as variedades de café estudadas.

Destaca-se que a fração lipídica, ou os óleos do café, é constituída por complexos compostos que desempenham um papel relevante como fonte de componentes bioativos para os grãos e a bebida de café (Cavin et al., 2002; Kurzrock e Speer, 2007; Ren et al., 2019; Mohammed et al., 2022), desta forma maiores concentrações destes compostos nos cafés podem ser associadas a componentes de qualidade ao produto final, levando a interpretação que o

tratamento completo pode favorecer a qualidade do café quando considerado a fração lipídica.

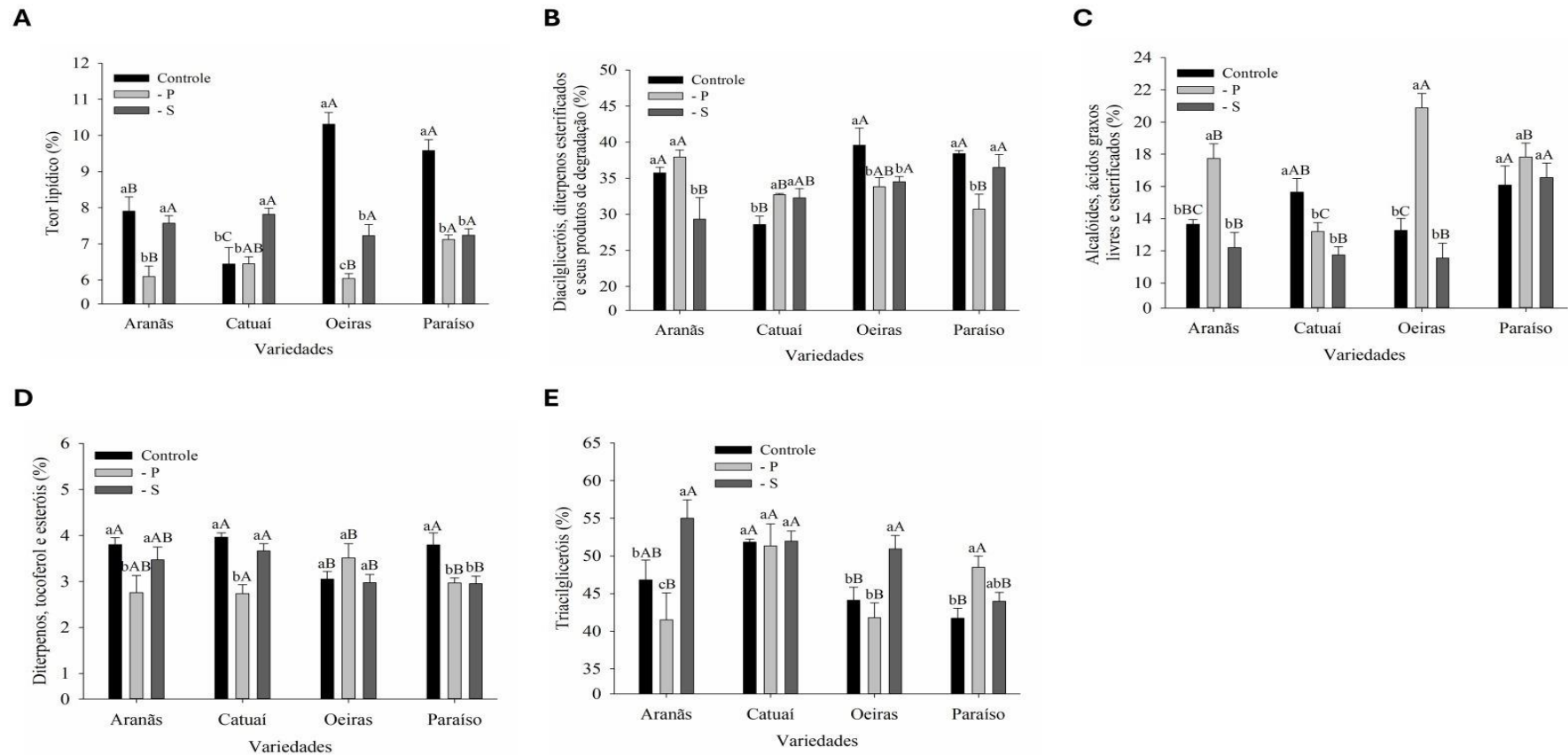


Figura 14 - Teor de lipídios de quatro variedades de *Coffea arabica* cultivadas em solução nutritiva deficiente em fósforo (-P) e enxofre (-S). (A), Diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus produtos de degradação (B), Alcalóides, ácidos graxos livres e esterificados (C), Diterpenos, tocoferol esteróis (D), Triglicerídios (E). Médias seguidas pela mesma letra minúscula para nutrição dentro de variedade maiúscula para variedades dentro de nutrição não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

No tratamento completo, as variedades Oeiras e Paraíso apresentaram os maiores teores lipídicos. No tratamento com restrição de fósforo, os resultados mais elevados foram alcançados nas variedades Paraíso e Catuaí, e no tratamento com restrição de enxofre, na variedade Paraíso e Oeiras (Figura 14A).

Tal comportamento diferenciado pode ser justificado em virtude de que, após passar pelo processo de pós-colheita e torra, a fração lipídica dos grãos revela uma composição físico-química diferenciada em função do processo pós-colheita adotado, que proporciona a síntese de carboidratos, lipídios, melanoidinas, compostos aromáticos voláteis, vitaminas, minerais e outros compostos nitrogenados. Esses elementos podem conferir à bebida não apenas um sabor e aroma únicos, mas também influenciam de maneira variável a saúde humana (Farah, 2012; Larsson et al., 2018), variando, no entanto, mediante o processo pós-colheita utilizado.

Ressalta-se ainda, que a fração lipídica abriga a maioria dos compostos voláteis responsáveis pelo aroma distintivo da bebida (Calligaris et al., 2009; Wagemaker et al., 2011; Hurtado-Benavides et al., 2016). Além disso, contribui para a viscosidade da preparação do café (Pacetti et al., 2015), agregando uma dimensão adicional à experiência sensorial e à qualidade da bebida final.

Analisando os diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus produtos de degradação, percebe-se que, no tratamento completo, somente a variedade Catuaí exibiu os menores valores de diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus produtos de degradação. Sob a restrição de fósforo, a variedade Aranãs apresentou a média mais elevada, enquanto, para o tratamento com limitação de enxofre, Aranãs demonstrou as médias mais baixas de diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus produtos de degradação (Figura 14B).

Ressalta-se, que os diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus derivados estão presentes no endosperma do café maduro, desempenhando uma função crucial na formação de corpos oleosos, os quais atuam como reserva energética mobilizada durante o processo de germinação das sementes ou formando compostos químicos importantes para a qualidade sensorial dos grãos (DENTAN, 1986; AMÉLIO et al., 2013).

Adicionalmente, destaca-se a importância destes compostos quando se considera a qualidade sensorial da bebida de café. O diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus derivados contribuem para uma interação complexa em termos de composição química resultando em um perfil de ácidos graxos únicos. Essa interação exerce um impacto direto nos aspectos sensoriais e concomitantemente à qualidade da bebida de café, podendo conferir perfis sensoriais exóticos e particulares à bebida (JHAM et al., 2001; AMÉLIO et al., 2013).

Estudos prévios, conduzidos por Damyanova et al. (1998) e Jham et al. (2001), debatem a associação entre a presença dos diacilgliceróis, diterpenos esterificados e seus derivados e a qualidade sensorial do café, evidenciando que a presença desses compostos pode contribuir de maneira positiva para a qualidade global da bebida.

Ressalta-se também, que a variedade Oeiras apresentou um aumento de 35,72% e 45,23% nos teores de alcaloides, ácidos graxos livres e esterificados no tratamento com restrição de fósforo, em comparação ao completo, e em relação ao tratamento com restrição de enxofre, respectivamente (Figura 14C).

A variedade Aranãs apresentou padrão semelhante ao da variedade Oeiras, exibindo os valores mais altos de alcaloides, ácidos graxos livres e esterificados no tratamento com restrição de fósforo, seguido do tratamento completo e, por fim, do tratamento com restrição de enxofre. Por outro lado, a variedade Catuaí apresentou os maiores valores de alcaloides, ácidos graxos livres e esterificados no tratamento completo em relação aos demais tratamentos, enquanto o Paraíso não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos (Figura 14C).

Quanto aos triacilgliceróis, percebe-se que, nas variedades Aranãs e Oeiras apresentaram os maiores valores no tratamento com restrição de enxofre, enquanto Catuaí não apresentou diferença significativa entre os tratamentos. Nota-se ainda, que a variedade Paraíso apresentou os valores mais elevados no tratamento com restrição de fósforo (Figura 14D). Ressalta-se, que as Variedades Aranãs e Oeiras apresentaram as menores

porcentagens de triacilgliceróis entre as variedades no tratamento com restrição de fósforo, Paraíso no tratamento com restrição de fósforo e completo, e Paraíso e Oeiras no tratamento completo (Figura 14D).

Ademais, considerando que os triacilgliceróis desempenham um papel fundamental na riqueza e textura do corpo da bebida de café, contribuindo para características sensoriais como viscosidade e sensação na boca (FARAH, 2012; LARSSON et al., 2018), esses compostos atuam de forma direta na qualidade sensorial e na percepção do atributo retrogosto na análise sensorial do café. No entanto, o equilíbrio e a concentração adequada desses compostos são essenciais para assegurar uma qualidade de sabor desejável (FARAH, 2012; LARSSON et al., 2018). A literatura destaca que, após a degradação desse composto, seja por ação de microorganismos durante o armazenamento ou pelo processo de torra e extração da bebida, ocorre a formação de ácidos graxos livres e acilgliceróis, podendo conferir um sabor "rançoso" e prejudicar a qualidade da bebida (DAMYANOVA et al., 1998; ARTEAGA et al., 2022).

Considerando que a qualidade do café pode ser impactada por diversos fatores, incluindo a oxidação de compostos orgânicos presentes nos grãos, destaca-se o papel do enxofre nesse contexto. Através de sua contribuição na formação de antioxidantes como por meio da presença da glutathione, o enxofre desempenha um papel crucial na proteção contra danos oxidativos (MUKWEVHO et al., 2014; BATTIN e BRUMAGHIM, 2009; ATMACA 2004). Dessa maneira, é razoável presumir que os menores valores de triacilgliceróis observados nos tratamentos com redução de enxofre podem estar associados à degradação desse composto, devido à menor participação do enxofre na ação antioxidante nos grãos.

Ao analisar os diterpenos, tocoferol e esteróis (Figura 14E), observa-se que o tratamento com restrição de fósforo resultou nos valores mais baixos para todas as variedades, com exceção apenas da variedade Oeiras, que apresentou os menores valores desses compostos em comparação com as demais variedades, sendo estatisticamente igual para todos os tratamentos testados.

Essa observação ganha relevância ao considerar estudos que associam a presença de diterpenos nos alimentos a efeitos benéficos para a saúde. Esses compostos têm sido vinculados a melhorias na atividade biológica do corpo, conferindo propriedades anti-hipertensivas, cardioprotetoras, antimicrobianas, anticancerígenas, antivirais, anti-inflamatórias e antioxidantes (Mohammed et al., 2022). Ademais, alimentos enriquecidos com diterpenos tendem a ser mais propícios à saúde humana. Portanto, a constatação dos menores valores de diterpenos nas variedades sob restrição de fósforo destaca uma peculiaridade digna de atenção, indicando uma possível interação significativa entre a deficiência de fosforo e a concentração destes compostos nos grãos.

4. CONCLUSÕES

De modo geral a restrição de P reduziu ANR, AST, lipídios totais, diterpenos e triacilgliceróis.

Os pequenos níveis de restrição de S alcançados não resultaram em alterações químicas acentuadas.

Houve tendência de obter cafés com valores elevados de CE e KL, juntamente com índices mais baixos de coloração, açúcares e nota sensorial no tratamento sem restrição nutricional (completo).

A variedade Oeiras alcançou a pontuação sensorial mais elevada no tratamento completo, sugerindo maior exigência nutricional que as demais variedades.

O efeito dos componentes químicos no sabor da bebida, avaliado pela prova de xícara depende, em cada situação, do equilíbrio entre quantidades e proporções desses compostos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHÃO, S. A.; PEREIRA, R. G. F.; DUARTE, S. M. da S.; LIMA, A. R.; ALVARENGA, D. J.; FERREIRA, E. B. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café (*Coffea arabica* L.). *Ciência e Agrotecnologia*, v. 34, n. 2, p. 414-420, 2010.

ALMEIDA, L. H. C.; KLEIN, P. H.; DE OLIVEIRA, E. C.; MIGLIORANZA, E. Silício e disponibilidade de fósforo no crescimento e desenvolvimento de mudas de café. *Revista Cultura Agronômica*, v. 26, n. 2, p. 123-131, 2017.

ALVES, A. L.; PESSOA, M. S.; DE SOUZA, P. E. N.; PARTELLI, F. L.; MOSCON, P. S.; DA SILVA, E. C.; MORAIS, P. C. Influence of environmental and microclimate factors on the coffee beans quality (*C. canephora*): correlation between chemical analysis and stable free radicals. *Agricultural Sciences*, v. 9, n. 9, p. 1173-1187, 2018.

AMARAL, J. F. T.; MARTINEZ, H. E. P.; LAVIOLA, B. G.; FERNANDES FILHO, E. I.; CRUZ, C. D. Eficiência de utilização de nutrientes por cultivares de cafeeiro. *Ciência Rural*, v. 41, p. 621-629, 2011.

AMÉLIO, N. D.; ANGELIS, E.; NOVARINI, L.; SCHIEVANO, E. Green coffee oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Talanta*, v. 110, n. 15, p. 118-127, 2013.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analyses of the Association of Official Analytical Chemists. 15. ed. Washington: AOAC, 1990. 684 p.

ARAUJO, C.; VIMERCATI, W. C.; MACEDO, L. L.; FERREIRA, A.; PREZOTTI, L. C.; TEIXEIRA, L. J. Q.; SARAIVA, S. H. Predicting the electric conductivity and potassium leaching of coffee by NIR spectroscopy technique. *Food Analytical Methods*, v. 13, p. 2312-2320, 2020.

ARTEAGA PAZMIÑO, J.; GALLARDO, C.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, T.; WINKLER, R. Loss of sensory cup quality: Physiological and chemical changes during green coffee storage. *Plant Foods for Human Nutrition*, v. 77, n. 1, p. 1-11, 2022.

ASSEFA, S.; HAILE, W.; TENA, W. Effects of phosphorus and sulfur on yield and nutrient uptake of wheat (*Triticum aestivum* L.) on Vertisols, North Central, Ethiopia. *Heliyon*, v. 7, n. 06614, 2021.

ATMACA, G. Antioxidant effects of sulfur-containing amino acids. *Yonsei Medical Journal*, v. 45, n. 5, p. 776-788, 2004.

AWADA, R.; CAMPA, C.; GIBAULT, E.; DECHAMP, E.; GEORGET, F.; LEPELLEY, M.; ABDALLAH, C.; ERBAN, A.; SEIDEI, F. M.; KOPKA, J.; LEGENDRE, L.; LERAN, S.; CONEJERO, G.; VARDEIL, J. L.; CROUZILLAT, D.; BRETON, D.; BERTRAND, B.; ETIENNE, H. Unraveling the Metabolic and Hormonal Machinery During Key Steps of Somatic Embryogenesis: A Case Study in Coffee. *International Journal Molecular Science*, v. 20, n. 19, p. 4665, 2019.

BARBOSA, I. P.; DE OLIVEIRA, A. C. B.; ROSADO, R. D. S.; SAKIYAMA, N. S.; CRUZ, C. D.; PEREIRA, A. A. Sensory analysis of Arabica coffee: Cultivars of rust resistance with potential for the specialty coffee market. *Euphytica*, v. 216, p. 165, 2020.

BARBOSA, I. P.; OLIVEIRA, A. C. B.; ROSADO, R. D. S.; SAKIYAMA, N. S.; CRUZ, C. D.; PEREIRA, A. A. Sensory quality of *Coffea arabica* L. genotypes influenced by postharvest processing. *Crop Breeding and Applied Biotechnology*, v. 19, p. 428, 2019.

BARRIOS, B. B. E. Caracterização física, química, microbiológica e sensorial de cafés (*Coffea arábica* L.) da região Alto Rio Grande - Sul de Minas Gerais. 2001. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.

BARROS, V. M. de S.; MARTINS, L. D.; RODRIGUES, W. N.; FERREIRA, D. S.; CHRISTO, B. F.; AMARAL, J. F. T. do; TOMAZ, M. A. Combined doses of nitrogen and phosphorus in conilon coffee plants: changes in absorption, translocation and use in plant compartments. *Journal of Plant Nutrition*, v. 44, p. 1-12, 2021.

BATTIN, E. E.; BRUMAGHIM, J. L. Antioxidant activity of sulfur and selenium: a review of reactive oxygen species scavenging, glutathione peroxidase, and metal-binding antioxidant mechanisms. *Cell Biochemistry and Biophysics*, v. 55, n. 1, p. 1-23, 2009.

BELLÉ, C.; KULCZYNSKY, S. M.; BASSO, C. J.; KASPARY, T. E.; LAMEGO, F. P.; PINTO, M. A. B. Yield and quality of wheat seeds as a function of desiccation stages and herbicides. *Journal of Seed Science*, v. 36, p. 63-70, 2017.

BLANCHAR, R. W.; REHM, G.; CALDWELL, A. C. Sulfur in plant material by digestion with nitric and perchloric acid. *Proceedings – Soil Science Society of America*, v. 29, p. 71-72, 1965.

BOAVENTURA, P. S. M.; ABDALLA, C. C.; ARAÚJO, C. B.; ARAKELIAN, J. S. Value co-creation in the specialty coffee value chain: The third-wave coffee movement. *Revista de Administração de Empresas*, v. 58, n. 3, p. 254-266, 2018.

BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. *Revista Ceres*, v. 21, n. 113, p. 73-85, 1974.

BREMNER, J. M. Total nitrogen. In: BLACK, C. A. (Ed.). *Methods of Soil Analysis*. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 1149-1178.

BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, H. P.; TINÉ, M. A. S. Mobilisation of storage cell wall polysaccharides in seeds. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 38, p. 141-156, 2000. BUTT M.S, AHMED M.T, SULTAN A.M, YASIN M, IMRAN M.

Evaluating the effects of decaffeination on nutritional and antioxidant status of different coffee brands. *Internet J. Food Saf.* 13:198-207, 2011.

CALLIGARIS, S.; MUNARI, M.; ARRIGHETTI, G.; BARBA, L. Insights into the physicochemical properties of coffee oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 111, p. 1270-1277, 2009.

CARVALHO, V. D.; CHALFOUN, S. M.; CHAGAS, S. J. R. Relação entre classificação do café pela bebida e composição físico-química, química e microflora do grão beneficiado. In: Congresso Brasileiro de Pesquisas Cafeeiras. 1989. p. 25-26.

CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S. J. R.; CHALFOUN, S. M.; BOTREL, N.; JUSTE JUNIOR, E. S. G. Relação entre a composição físico-química e química do grão beneficiado e a qualidade de bebida do café. I. Atividades de polifenoloxidase e peroxidase, índice de coloração de acidez. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 29, p. 449-454, 1994.

CAVIN, C.; HOLZHAUSER, D.; SCHARF, G.; CONSTABLE, A.; HUBER, W. W.; SCHILTER, B. Cafestol and kahweol, two coffee-specific diterpenes with anticarcinogenic activity. *Food and Chemical Toxicology*, v. 40, n. 8, p. 1155-1163, 2002.

CORRÊA, P. C.; SILVA, C. G.; MIANDA, L. C. G. Qualidade da bebida do café (*Coffea arabica* L.) avaliada por espectrofotometria. *Revista Brasileira de Armazenamento, Viçosa*, v. 22, p. 9-12, 1997.

CERNY, C. The aroma side of the Maillard reaction. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 1126, n. 1, p. 66-71, 2008.

CHAGAS, S. J.; CARVALHO, V. D.; COSTA, L. Caracterização química e qualitativa de cafés de alguns municípios de três regiões produtoras de Minas Gerais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 31, p. 555-561, 1996.

CHRISTO, B. F.; RODRIGUES, W. N.; TOMAZ, M. A.; VERDIN FILHO, A. C.; OLIVAS, D. B. L.; COLODETTI, T. V.; MARTINS, L. D. Caracterização

nutricional e exportação de nutrientes de genótipos de cafeeiro conilon consorciado com coqueiro-anão. *DELOS: Desarrollo Local Sostenible*, v. 16, p. 2403-2415, 2023.

CLEMENTE, J. Nutrição nitrogenada e potássica afetando crescimento, produção, composição química e qualidade da bebida de *Coffea arabica* L. 2010. 52 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

CLEMENTE, J. M.; MARTINEZ, H. E. P.; ALVES, L. C.; FINGER, F. L.; CECON, P. R. Effects of nitrogen and potassium on the chemical composition of coffee beans and on beverage quality. *Acta Scientiarum. Agronomy*, v. 37, n. 3, p. 297-305, 2015.

COLODETTI, T. V.; RODRIGUES, W. N.; MARTINS, L. D.; BRINATE, S. V. B.; CHRISTO, B. F.; PIZETTA, S. C.; TOMAZ, M. A. Razões biométricas e nutricionais de *Crambe abyssinica* em função da adubação fosfatada e disponibilidade hídrica. *PENS@R ACADÊMICO*, v. 20, p. 435-451, 2022.

CUSTÓDIO, C. C.; MARCOS-FILHO, J. Potassium leachate test for the evaluation of soybean seed physiological quality. *Seed Science and Technology*, Zürich, v. 25, p. 549-563, 1997.

DAGLIA, M.; PAPETTI, A.; GREGOTTI, C.; BERTÈ, F.; GAZZANI, G. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, 2000.

DAMYANOVA, B. N.; VELIKOVA, R.; JHAM, G. N. Lipid classes, fatty acid composition and triacylglycerol molecular species in crude coffee beans harvested in Brazil. *Food Research International*, v. 31, n. 6-7, p. 479-486, 1998.

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). *Fertilidade do solo*. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. Cap. 3, p. 91-132.

DENTAN, E. Etude microscopique du développement et de la maturation du grain de café. In: Colloque scientifique international sur le café. v. 11. p. 381-398, 1986.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related compounds. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

DULSAT-SERRA, N.; QUINTANILLA-CASAS, B.; VICHI, S. Volatile thiols in coffee: A review on their formation, degradation, assessment and influence on coffee sensory quality. *Food Research International*, v. 89, p. 982-988, 2016.

FAGERIA, N. K. Otimização da eficiência nutricional na produção das culturas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 2, p. 6-16, 1998.

FARAG, M. A.; ABDELWARETH, A.; SALLAM, I. E.; EL SHORBAGI, M.; JEHLICH, N.; FRITZ-WALLACE, K.; VON BERGEN, M. Metabolomics reveals impact of seven functional foods on metabolic pathways in a gut microbiota model. *Journal of Advanced Research*, v. 23, p. 47-59, 2020.

FARAH, A. Coffee constituents. In: CHU, Y. F. (Ed.). *Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention*. vol. 59, p. 22-57, 2012.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, v. 18, n. 1, p. 23-26, 2006.

FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A. ExpDes: Experimental Designs Package. R package version 1.2.2. Disponível em: <https://CRAN.R-project.org/package=ExpDes>. Acesso em: [data de acesso].

FERREIRA, D. S.; AMARAL, J. F. T.; PERERIRA, L. L.; FERREIRA, J. M. S. F.; GUARÇONI, R. C.; MOREIRA, T. R.; OLIVEIRA, A. C.; RODRIGUES, W. N.; ALMEIDA, S. L. H.; RIBEIRO, W. R.; TOMAZ, M. A.; CASTANHEIRA, D. T.; LIMA FILHO, T. Physico-chemical and sensory interactions of arabica coffee genotypes in different water regimes. *The Journal of Agricultural Science*, v. 159, n. 1-2, p. 50-58, 2021.

FERREIRA, D.S.; CANAL, G.B.; NASCIMENTO, M.; NASCIMENTO, A.C.C.; FERREIRA, J.M.S.; AMARAL, J.F.T.; PEREIRA, L.L.; RODRIGUES, W.N.; RIBEIRO, W.R.; CASTANHEIRA, D.T.; TOMAZ, M.A. Exploring the multivariate technique in the discrimination of *Coffea arabica* L. cultivars regarding the production and quality of grains under the effect of water management. *Euphytica*. V.217, n.118. 2021b.

FERREIRA, D. S.; DA SILVA OLIVEIRA, M. E.; RIBEIRO, W. R.; FILETE, C. A.; CASTANHEIRA, D. T.; ROCHA, B. C. P.; PEREIRA, L. L. Association of altitude and solar radiation to understand coffee quality. *Agronomy*, v. 12, n. 8, 2022.

FERREIRA, G. F. P.; NOVAES, Q. D.; MALTA, M. R.; SOUZA, S. D. Quality of coffee produced in the Southwest region of Bahia, Brazil subjected to different forms of processing and drying. *African Journal of Agricultural Research*, v. 8, n. 20, p. 2334-2339, 2013.

FERREIRA, W. P.; QUEIROZ, D. M.; SILVAC, S. A.; TOMAZ, R. S.; CORRÊA, P. Effects of the orientation of the mountainside, altitude and varieties on the quality of the coffee beverage from the “Matas de Minas” region, Brazilian Southeast. *American Journal of Plant Sciences*, v. 7, p. 1291-1303, 2016.

FESSEL, S. A.; VIEIRA, R. D.; CRUZ, M. C. P. Teste de condutividade elétrica em sementes de milho armazenadas sob diferentes temperaturas e períodos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 41, n. 10, p. 1551-1559, 2006.

FILETE, C. A.; MOREIRA, T. R.; DOS SANTOS, A. R.; DOS SANTOS GOMES, W.; GUARÇONI, R. C.; MORELI, A. P.; PEREIRA, L. L. The new standpoints for the terroir of *Coffea canephora* from Southwestern Brazil: Edaphic and sensorial perspective. *Agronomy*, v. 12, n. 8, p. 1931, 2022.

FU, L.; XU, B.-T.; XU, X.-R.; QIN, X.-S.; GAN, R.-Y.; LI, H.-B. Antioxidant capacities and total phenolic contents of 56 wild fruits from South China. *Molecules*, v. 15, p. 8602-8617, 2010.

GOMES, W. S.; PEREIRA, L. L.; FILETE, C. A.; MOREIRA, T. R.; GUARÇONI, R. C.; OLIVEIRA, E. C. S.; MORELI, A. P.; GUIMARÃES, C. V.; SIMMER, M. M. B.; LACERDA UNIOR, V.; RAMÃO, W.; CASTRO, E. V. R.; PARTELLI, F. L. Changes in the chemical and sensory profile of *Coffea canephora* var. Conilon promoted by carbonic maceration. *Agronomy*, v. 12, n. 10, p. 2265, 2022.

GONÇALVES, C.; RODRIGUEZ-JASSO, R. M.; GOMES, N.; TEIXEIRA, J. A.; BELO, I. Adaptation of dinitrosalicylic acid method to microtiter plates. *Analytical Methods*, v. 2, p. 2046-2048, 2010.

GOULART, P. F. P.; ALVES, J. D.; CASTRO, E. M.; FRIES, D. D.; MAGALHÃES, M. M.; MELO, H. C. Aspectos histoquímicos e morfológicos de grãos de café de diferentes qualidades. *Ciência Rural*, v. 37, p. 662-666, 2007.

GUELFY, D. R.; CHAGAS, W. F. T.; LACERDA, J. R.; CHAGAS, R. M. R.; SOUZA, T. L. D.; ANDRADE, A. B. Monoammonium phosphate coated with polymers and magnesium for coffee plants. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 42, n. 3, p. 261-270, 2018.

HIPPLER, F. W.; MATTOS-JR, D.; BOARETTO, R. M.; WILLIAMS, L. E. Excess copper reduces nitrate uptake by Arabidopsis roots with specific effects on gene expression. *Journal of Plant Physiology*, v. 228, p. 158-165, 2018.

HURTADO-BENAVIDES, A.; DORADO, D.; DEL PILAR SÁNCHEZ-CAMARGO, A. Study of the fatty acid profile and the aroma composition of oil obtained from roasted Colombian coffee beans by supercritical fluid extraction. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 113, p. 44-52, 2016.

ISQUIERDO, E. P.; BORÉM, F. M.; CIRILLO, M. Â.; OLIVEIRA, P. D. D.; CARDOSO, R. A.; FORTUNATO, V. A. Qualidade do café cereja desmucilado

submetido ao parcelamento da secagem. *Coffee Science*, v. 6, n. 1, p. 83-90, 2011.

IVANIÁ, E.; CZAKĀOVĀ, M.; TVRDĀ, E. Nutritional and technological properties of selected kinds of coffee. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, v. 9, p. 400-403, 2019.

JHAM, G. N.; VELIKOVA, R.; MULLER, H. V.; DAMYANOVA, B. N.; CECON, P. R. Lipid classes and triacylglycerols in coffee samples from Brazil: effects of coffee type and drying procedures. *Food Research International*, v. 34, n. 2-3, p. 111-115, 2001.

KERAM, K. S.; SHARMA, B. L.; SAWARKAR, S. D. Impact of Zn application on yield, quality, nutrients uptake and soil fertility in a medium deep black soil (vertisol). *International Journal of Science, Environment and Technology*, v. 1, n. 5, p. 563-571, 2012.

KEUTGEN, N.; HAUSKNECHT, M.; SOWA, M. T.; KEUTGEN, A. J. Nutritional and sensory quality of two types of cress microgreens depending on the mineral nutrition. *Food and Bioproducts Processing*, v. 11, n. 6, 2021.

KITZBERGER, C. S.; SCHOLZ, M. B. S.; PEREIRA, L. F. P.; BENASSI, M. T. Composição química de cafés arábica de cultivares tradicionais e modernas. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 48, n. 11, p. 1436-1444, 2013.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Diterpenes and diterpene esters in coffee. *Food Reviews International*, v. 17, n. 4, p. 433-450, 2001.

LACERDA, J. S.; MARTINEZ, H. E.; PEDROSA, A. W.; CLEMENTE, J. M.; SANTOS, R. H.; OLIVEIRA, G. L.; JIFON, J. L. Importance of zinc for Arabica coffee, and its effects on the chemical composition of raw grain and beverage quality. *Crop Science*, v. 58, p. 1360-1370, 2018.

LARSSON, S. C.; WOLK, A.; HÅKANSSON, N.; BÄCK, M. Coffee consumption and risk of aortic valve stenosis: A prospective study. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, v. 28, n. 8, p. 803-807, 2018.

LU, H.; TIAN, Z.; CUI, Y.; LIU, Z.; MA, X. Chlorogenic acid: A comprehensive review of the dietary sources, processing effects, bioavailability, beneficial properties, mechanisms of action, and future directions. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 19, n. 6, p. 3130-3158, 2020.

MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MALTA, M. R.; CHAGAS, S. J. R. Avaliação de compostos não-voláteis em diferentes cultivares de cafeeiro produzidas na região sul de Minas Gerais. *Acta Scientiarum Agronomy*, v. 31, n. 1, p. 57-61, 2009.

MALTA, M. R.; ROSA, S. D. V. F. DA; LIMA, P. M. DE; FASSIO, L. DE O.; SANTOS, J. B. DOS. Alterações na qualidade do café submetido a diferentes formas de processamento e secagem. *Engenharia na Agricultura*, v. 21, n. 5, p. 431-440, 2013.

MARSCHNER, H. Mineral Nutrition of Higher Plants. 4. ed. London: Academic Press, 2023. 702 p.

MARTINEZ, H. E. P.; LACERDA, J. S. D.; CLEMENTE, J. M.; SILVA FILHO, J. B. D.; PEDROSA, A. W.; SANTOS, R. H. S.; CECON, P. R. Production, chemical composition, and quality of Arabic coffee subjected to copper doses. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 53, n. 4, p. 443-452, 2018.

MARTINS, L. D.; MACHADO, L. S.; TOMAZ, M. A.; AMARAL, J. F. T. The nutritional efficiency of *Coffea* spp.: A review. *African Journal of Biotechnology*, v. 14, n. 9, p. 728-734, 2015.

MARTINS, L. D.; RODRIGUES, W. N.; MACHADO, L. S.; BRINATE, S. V. B.; COLODETTI, T. V.; FERREIRA, D. S.; CÔGO, A. D.; APOSTÓLICO, M. A.; TEODORO, P. E.; TOMAZ, M. A.; AMARAL, J. F. T.; PARTELLI, F. L.; RAMALHO, J. D. C. Genotypes of conilon coffee can be simultaneously clustered for efficiencies of absorption and utilization of N, P and K. *African Journal of Agricultural Research*, v. 11, n. 38, p. 3633-3642, 2016.

MARTINS, L. D.; FERREIRA, D. S.; RODRIGUES, W. N.; COLODETTI, T. V.; CÔGO, A. D.; DE SOUZA BARROS, V. M.; TOMAZ, M. A. Exploring the nutritional efficiency of genotypes of *Coffea arabica* L. from different parental lineages in contrasting environments for N availability. *African Journal of Biotechnology*, v. 18, n. 20, p. 435-443, 2019.

MCGORRIN, R. J. The significance of volatile sulfur compounds in food flavors: An overview. In: *Volatile sulfur compounds in food*, p. 3-31, 2011.

MOHAMMED, A.; TAJUDDEEN, N.; IBRAHIM, M. A.; ISAH, M. B.; ALIYU, A. B.; ISLAM, M. S. Potential of diterpenes as antidiabetic agents: Evidence from clinical and pre-clinical studies. *Pharmacological Research*, v. 179, n. 106158, 2022.

MOON, J. K.; YOO, H. S.; SHIBAMOTO, T. Role of roasting conditions in the level of chlorogenic acid content in coffee beans: correlation with coffee acidity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 57, n. 12, p. 5365-5369, 2009.

NOVAES, F. J. M.; BAYAN, F. C.; NETO, F. R. A.; RESENDE, C. M. The occurrence of cafestol and kahweol diterpenes in different coffee brews. *Coffee Science*, v. 14, n. 2, p. 265-280, 2019.

UMAR, S.; MOINUDDIN. Influence of the combined application of potassium and sulfur on potato productivity, quality and storage behavior. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 35, n. 7-8, p. 1047-1060, 2004.

MOREIRA, A.; MORAES, L. A. C.; MORETTI, L. G.; AQUINO, G. S. Phosphorus, potassium, and sulfur interactions in soybean plants in a typical Hapludox. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 49, n. 4, p. 405-415, 2018.

MOREIRA, D. T.; MELLIS, E. V.; GIOMO, G. S.; TEIXEIRA, L. A. J.; CAVALLI, E.; RAMOS, L. Determination of physical and chemical quality of coffee beans under improved potassium fertilization managements. *Coffee Science*, v. 16, p. e161895, 2021.

MUKWEVHO, E.; FERREIRA, Z.; AYELESO, A. Potential role of sulfur-containing antioxidant systems in highly oxidative environments. *Molecules*, v. 19, n. 12, p. 19376-19389, 2014.

NARITA, Y.; INOUE, K. Chlorogenic acids from coffee. In: *Coffee in Health and Disease Prevention*, p. 189-199. Academic Press, 2015.

NEVES, M. I.; PRAJAPATI, D. H.; PARMAR, S.; AGHAJANZADEH, T. A.; HAWKESFORD, M. J.; DE KOK, L. J. Manganese toxicity hardly affects sulfur metabolism in *Brassica rapa*. In: *Sulfur Metabolism in Higher Plants - Fundamental, Environmental and Agricultural Aspects*, p. 155-162, 2017.

NGUGI, K.; CHSERCH, J. J.; OMONDI, C. O. Organoleptic, sensory, and biochemical traits of Arabica coffee and their arabusta hybrids. In: Mozsik, G.; Soto, G. D. *Mineral deficiencies: Electrolyte disturbances, genes, diet, and disease interface*. IntechOpen, p. 137-154, 2021.

OIC, ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ. Relatório sobre o mercado de café. 2021. Disponível em: http://consorciopesquisacafe.com.br/arquivos/consorcio/publicacoes_tecnicas/relatorio_oic_agosto_2021.pdf. Acesso em: 03 set. 2024.

OLIVEIRA, R. R.; RIBEIRO, T. H. C.; CARDON, C. H.; FEDENIA, L.; MAIA, V. A.; BARBOSA, B. C. F.; CHALFUN-JUNIOR, A. Elevated Temperatures Impose Transcriptional Constraints and Elicit Intraspecific Differences Between Coffee Genotypes. *Frontiers in Plant Science*, v. 11, n. 1113, 2020.

PACETTI, D.; LUCCI, P.; FREGA, N. G. Unsaponifiable matter of coffee. In: PREEDY, V. R. (Ed.). *Coffee in Health and Disease Prevention*. London, England: Academic Press, 2015. p. 119-127.

PALANI, V.; RAJU, I. Synergistic and Antagonistic Interactions of Calcium with Other Nutrients in Soil and Plants. 2019. Disponível em: <https://ssrn.com/abstract=3503225> ou <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3503225>. Acesso em: 07 nov. 2023.

PANOBIANCO, M.; VIEIRA, R. D. Electrical conductivity and deterioration of soybean seeds exposed to different storage conditions. *Revista Brasileira de Sementes*, Pelotas, v. 29, n. 2, p. 97-105, 2007.

PEREIRA, R. G. F. A. Efeito da inclusão de grãos defeituosos na composição química e qualidade do café (*Coffea arabica* L.) “estritamente mole”. 1997. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 1997.

PIZETTA, S. C.; RODRIGUES, R. R.; RIBEIRO, W. R.; REIS, E. F.; COLODETTI, T. V. Análise do crescimento do cafeeiro Arábica, em relação à fração de água transpirável do solo. *Coffee Science*, v. 11, n. 1, p. 46–54, 2016.

PRETE, C. E. C. Condutividade elétrica do exsudato de grãos de café (*Coffea arabica* L.) e sua relação com a qualidade da bebida. 1992. 125 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 1992.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. Viena, Áustria, 2023.

REN, Y.; WANG, C.; XU, J.; WANG, S. Cafestol and kahweol: A review on their bioactivities and pharmacological properties. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 20, n. 17, p. 4238, 2019.

RODRIGUES, R. R.; PIZETTA, S. C.; SILVA, N. K. C.; RIBEIRO, W. R.; REIS, E. F. Crescimento inicial de cafeeiro conilon sob déficit hídrico no solo. *Coffee Science*, v. 11, n. 1, p. 33-38, 2016.

RODRIGUES, W. N.; BRINATE, S. B. V.; MARTINS, L. D.; COLODETTI, T. V.; TOMAZ, M. A. Genetic variability and expression of agromorphological traits among genotypes of *Coffea arabica* being promoted by supplementary irrigation. *Genetics and Molecular Research*, v. 16, n. 2, p. 1-12, 2016.

SAMREEN, T.; SHAH, H. U.; ULLAH, S.; JAVID, M. Zinc effect on growth rate, chlorophyll, protein, and mineral contents of hydroponically grown mungbeans plant (*Vigna radiata*). *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. 1802-1807, 2017.

SAATH, R.; BIAGGIONI, M. A. M.; BORÉM, F. M.; BROETTO, F.; FORTUNATO, V. A. Alterações na composição química e sensorial de café (*Coffea arabica* L.) nos processos pós-colheita. Revista Energia na Agricultura, v. 27, n. 2, p. 96-112, 2012.

SCA. SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION. Coffee Standards. Specialty Coffee Association, 2022. Disponível em: <https://sca.coffee/research/coffee-standards>. Acesso em: 23 ago. 2024.

SERAG, A. H. I.; EL-SAMET, R. M.; SEADH, A. K. Impacts of sulfur fertilizers such as soil addition, foliar application of potassium and their interactions on rice plants under saline conditions. Journal of Soil Sciences and Agricultural Engineering, v. 13, n. 10, p. 347-354, 2022.

SILVETZ, M.; DESROSIER, N. W. Coffee Technology. Westport, Connecticut: AVI Publishing Company, 1979. 716 p.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. American Journal of Enology and Viticulture, v. 16, 1965.

SKWIERAWSKA, M.; SKWIERAWSKI, A.; NOGALSKA, A. The effect of sulfate and elemental sulfur application on modification of concentrations of manganese and lead in soil. Polish Journal of Natural Sciences, v. 28, p. 409-421, 2013.

SILVA, E. B.; NOGUEIRA, F. D.; GUIMARÃES, P. T. G. Qualidade dos grãos de café em função de doses de potássio. Acta Scientiarum, v. 24, p. 1291-1297, 2002.

SIQUEIRA, H. H. D.; ABREU, C. M. P. D. Composição físico-química e qualidade do café submetido a dois tipos de torração e com diferentes formas de processamento. Ciência e Agrotecnologia, v. 30, p. 112-117, 2006.

SPEROTTO, F. C. S.; BIAGGIONI, M. A. M.; DA SILVA, M. A. P.; BRANDÃO, F. J. B.; SAATH, R. Qualidade dos grãos e da bebida do café armazenados em

dois tipos de embalagens e dois tipos de processamento. *Energia na Agricultura*, v. 30, n. 2, p. 210-216, 2015.

SOBREIRA, F. M.; BAIÃO DE OLIVEIRA, A. C.; PEREIRA, A. A.; ANDRE, G. M.; SAKIYAMA, N. S. Divergence among Arabica coffee genotypes for sensory quality. *Australian Journal of Crop Science*, v. 10, p. 1442-1448, 2016.

SOUZA, L. H. B. P.; LUZ, J. M. R.; SILVA, M. C. S.; MORELI, A. P.; VELOSO, T. G. R.; GUARÇONI, R. C.; MOREIRA, T. R.; BARROS, M. V. P.; KASUYA, M. C. M.; MARCADO, J. P. P.; BRIOSHI JUNIOR, D.; GOMES, W. S.; PEREIRA, L. P.; OLIVEIRA, E. C. S. Relationship between sensory and microbial profiles of fermented coffee by dry and washed methods. *Food Chemistry Advances*, v. 2, n. 100259, 2023.

STALMACH, A. Bioavailability of coffee chlorogenic acids. In: CHU, Y. F. (Ed.). *Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention*. v. 59, 2012. p. 59–76.

STARLING, L. C. T.; MARTINS, L. D.; RODRIGUES, W. N.; REINICKE, T. M.; DO AMARAL, J. F. T.; TOMAZ, M. A.; ESPINDULA, M. C. Variability and nutritional balance between *Coffea canephora* (Rubiaceae) genotypes in drought versus adequate water supply. *Genetics and Molecular Research*, v. 17, p. 1, 2018.

STIPP, S. R.; CASARIN, V. A importância do enxofre na agricultura brasileira. *Informações Agronômicas*, Piracicaba, n. 129, p. 14-20, 2010.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MÖLLER, I. M.; MURPHY, A. *Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal*. 7. ed. São Paulo: Artmed, 2021. 888 p.

TAVEIRA, J. H. DA S.; ROSA, S. D. V. DA; BORÉM, F. M.; GIOMO, G. S.; SAATH, R. Perfis proteicos e desempenho fisiológico de sementes de café submetidas a diferentes métodos de processamento e secagem. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 47, n. 10, p. 1511-1517, 2012.

TAZEH, E. S.; ALIASGHARZADEH, N.; RAMESHKANIA, Y.; RAD, S. N.; TAHMASEBPOOR, B. Microbial Sulfur Oxidation Effect on Micronutrients

Availability of Municipal Compost for Wheat Plant. *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, v. 2, n. 6, 2012.

TOLEDO, P. R.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; TOCI, A. T. Relationship between the different aspects related to coffee quality and their volatile compounds. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 15, n. 4, p. 705-719, 2016.

TOMAZ, M. A.; SAKIYAMA, N. S.; MARTINEZ, H. E. P.; CRUZ, C. D.; ZAMBOLIM, L.; PEREIRA, A. A. Comparação da eficiência nutricional entre cafeeiros jovens enxertados hidropônicos para N, P e K. *Crop Breeding and Applied Biotechnology*, v. 4, n. 1, 2004.

TOSELLI, M.; BALDI, E.; MARCOLINI, G.; MALAGUTI, D.; QUARTIERI, M.; SORRENTI, G.; MARANGONI, B. Response of potted grapevines to increasing soil copper concentration. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, v. 15, n. 1, p. 85-92, 2009.

TYERMAN, S. D.; SKERRETT, I. M. Root ion channels and salinity. *Scientia Horticulturae*, v. 78, n. 1-4, p. 175-225, 1998.

UMAR, S.; MOINUDDIN. Influence of the combined application of potassium and sulfur on potato productivity, quality, and storage behavior. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 35, n. 7-8, p. 1047-1060, 2004.

VELOSO, T. G. R.; DA SILVA, M. C. S.; CARDOSO, W. S.; GUARÇONI, R. C.; KASUYA, M. C. M.; PEREIRA, L. L. Efeitos de fatores ambientais na microbiota de frutos e solo de *Coffea arabica* no Brasil. *Scientific Reports*, v. 10, 2020.

VIDOVIĆ, N.; PASKOVIĆ, I.; MARCELIĆ, Š.; LUKIĆ, I.; BRKIĆ BUBOLA, K.; KLISOVIĆ, D.; GORETA BAN, S. Effect of Combined Sulfur and Nitrogen Foliar Supply on Olive Oil Volatile Compounds and Sensory Attributes. *Horticulturae*, v. 8, n. 10, 2022.

WAGEMAKER, T. A. L.; CARVALHO, C. R. L.; MAIA, N. B.; BAGGIO, S. R.; GUERREIRO FILHO, O. Sun protection factor, content, and composition of lipid fraction of green coffee beans. *Industrial Crops and Products*, n. 33, p. 469-473, 2011.

WU, H.; LU, P.; LIU, Z.; SHARIFI-RAD, J.; SULERIA, H. A. Impact of roasting on the phenolic and volatile compounds in coffee beans. *Food Science & Nutrition*, v. 10, n. 7, p. 2408-2425, 2022.

YADESSA, A. Y.; BURKHARDT, J.; ENDASHAW BEKELE, E. B.; KITESSA HUNDERA, K. H.; GOLDBACH, H. The role of soil nutrient ratios in coffee quality: Their influence on bean size and cup quality in the natural coffee forest ecosystems of Ethiopia. *African Journal of Agricultural Research*, v. 14, n. 35, p. 2090-2103, 2019.

ZANIN, R. C.; CORSO, M. P.; KITZBERGER, C. S. G.; DOS SANTOS SCHOLZ, M. B.; DE TOLEDO BENASSI, M. Good cup quality roasted coffees show wide variation in chlorogenic acids content. *LWT*, v. 74, p. 480-483, 2016.

ZHU, Y. G.; SMITH, S. E.; SMITH, F. A. Zinc (Zn)-phosphorus (P) interactions in two cultivars of spring wheat (*Triticum aestivum* L.) differing in P uptake efficiency. *Annals of Botany*, v. 88, n. 5, p. 941-945, 2001.