

CONSTITUINTES VOLÁTEIS E VOLATILIZÁVEIS DO CAFÉ TORRADO DO CERRADO E EFEITO DA COLHEITA E IRRIGAÇÃO EM SUA COMPOSIÇÃO¹

Evandro A. Nascimento²
Sérgio A. L. de Moraes²
Roberto Chang²
Francisco J. T. Aquino³

RESUMO

Compostos voláteis e volatilizáveis de 24 amostras de café torrado provenientes do cerrado foram analisados por meio da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os cultivos foram irrigados e a colheita foi seletiva. Os componentes principais identificados no óleo essencial foram os furfurais e pirazinas e, na bebida, os ácidos, açúcares, aminoácidos, ácido clorogênico e cafeína. Não se observou nenhuma relação entre os sistemas de irrigação e os processos de colheita e a composição química das amostras.

Palavras-chaves: *Coffea arabica*, óleo essencial, composição química.

¹ Aceito para publicação em 16.04.2002.

² Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química. Av. João Naves de Ávila s/n, 38400-902 Uberlândia, MG. Correio eletrônico: eanascimento@ufu.br

³ Centro Universitário do Triângulo, Instituto de Saúde. R. Rafael Marino Neto 600, 38000-000 Uberlândia, MG.

ABSTRACT

VOLATILE AND VOLATILIZABLE CONSTITUENTS OF ROASTED COFFEE FROM CERRADO AND THE EFFECT OF HARVEST AND IRRIGATION ON ITS COMPOSITION

Volatile and volatilizable compounds of twenty-four samples of roasted coffee from the Brazilian cerrado were analyzed by GC-MS. The cultures were irrigated and the harvesting was selective. The results showed that furfurals and pyrazines were the major volatile compounds in the oils and that acids, sugars, amino acids, chlorogenic acid and caffeine were the major volatilizable constituents identified in the coffee bean. No correlation between irrigation, harvesting process and chemical composition was observed.

Key words: *Coffea arabica*, essential oil, chemical composition.

INTRODUÇÃO

O consumo mundial de café aumenta a cada ano. Sua produção e comercialização empregam cerca de 20 milhões de pessoas em todo o mundo e envolvem grandes cifras e disputas pelos mercados atuais e futuros, o que leva o mercado mundial a exigir padrões de qualidade cada vez mais rigorosos (4).

Os grãos usados na preparação da bebida provêm de áreas geográficas diferentes e, conseqüentemente, os cafés se distinguem pelos variados sabores. Portanto, o estudo do plantio, colheita, armazenamento e torrefação do café é muito importante para a obtenção de bebidas finas.

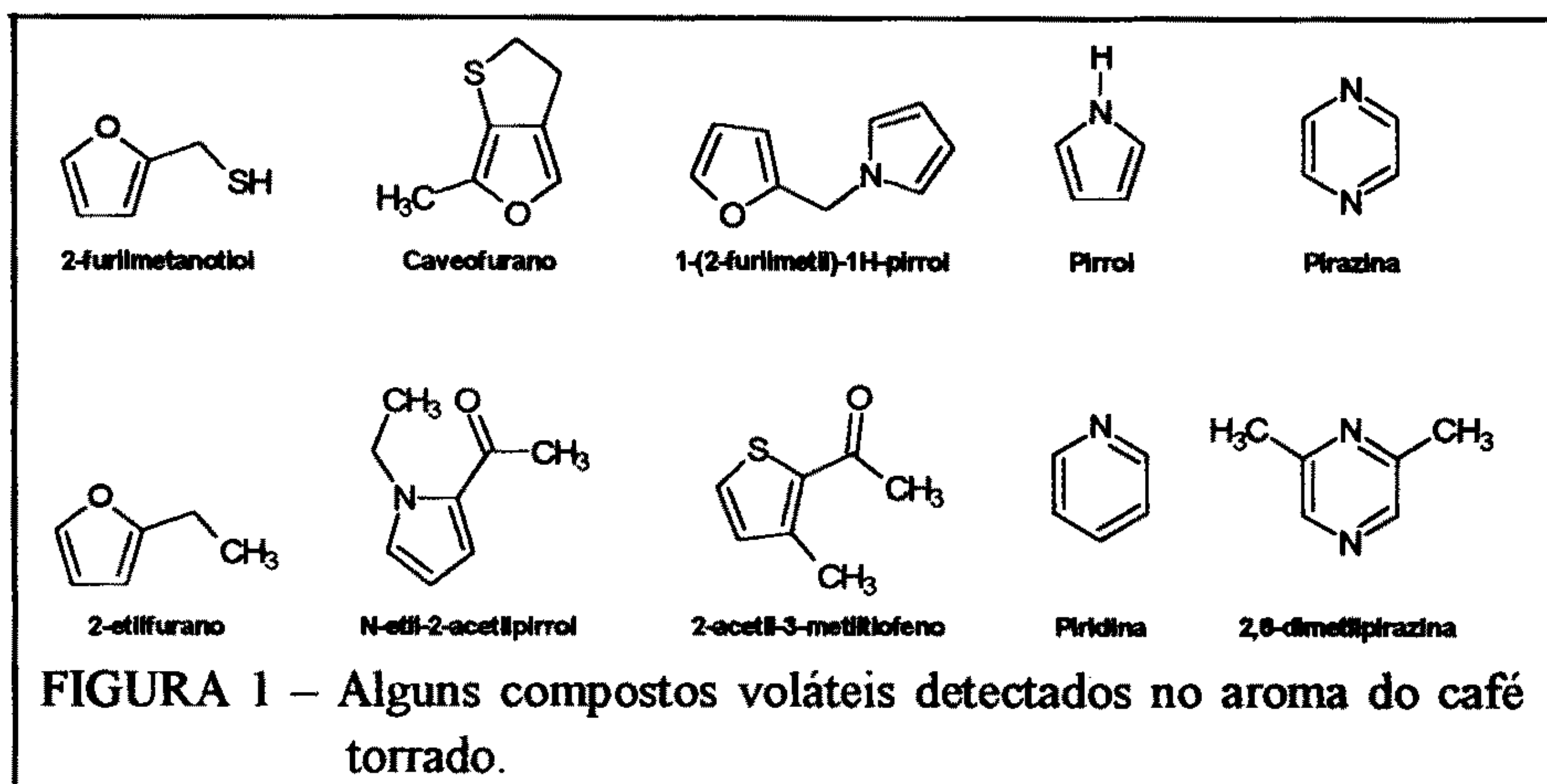
Como a qualidade do café está diretamente relacionada com suas características de sabor e aroma, é crescente o interesse da comunidade científica em relacionar os diferentes tipos de café com sua composição química (7,8,9,10,12,17,21). Novas metodologias vêm sendo empregadas na análise dos componentes químicos do aroma e do sabor do café, de forma a auxiliar na classificação da bebida, atualmente feita por especialistas treinados na análise sensorial.

Os diversos tipos de café brasileiro têm boa aceitação no mercado, devido à qualidade de sua bebida (2). Pela prova de degustação da xícara, os tipos da bebida do café são classificados como mole, duro, rio, e suas subdivisões, em ordem decrescente de qualidade (18). Estudo mais recente sobre a atividade da polifenoxidase do grão permitiu a introdução de uma nova

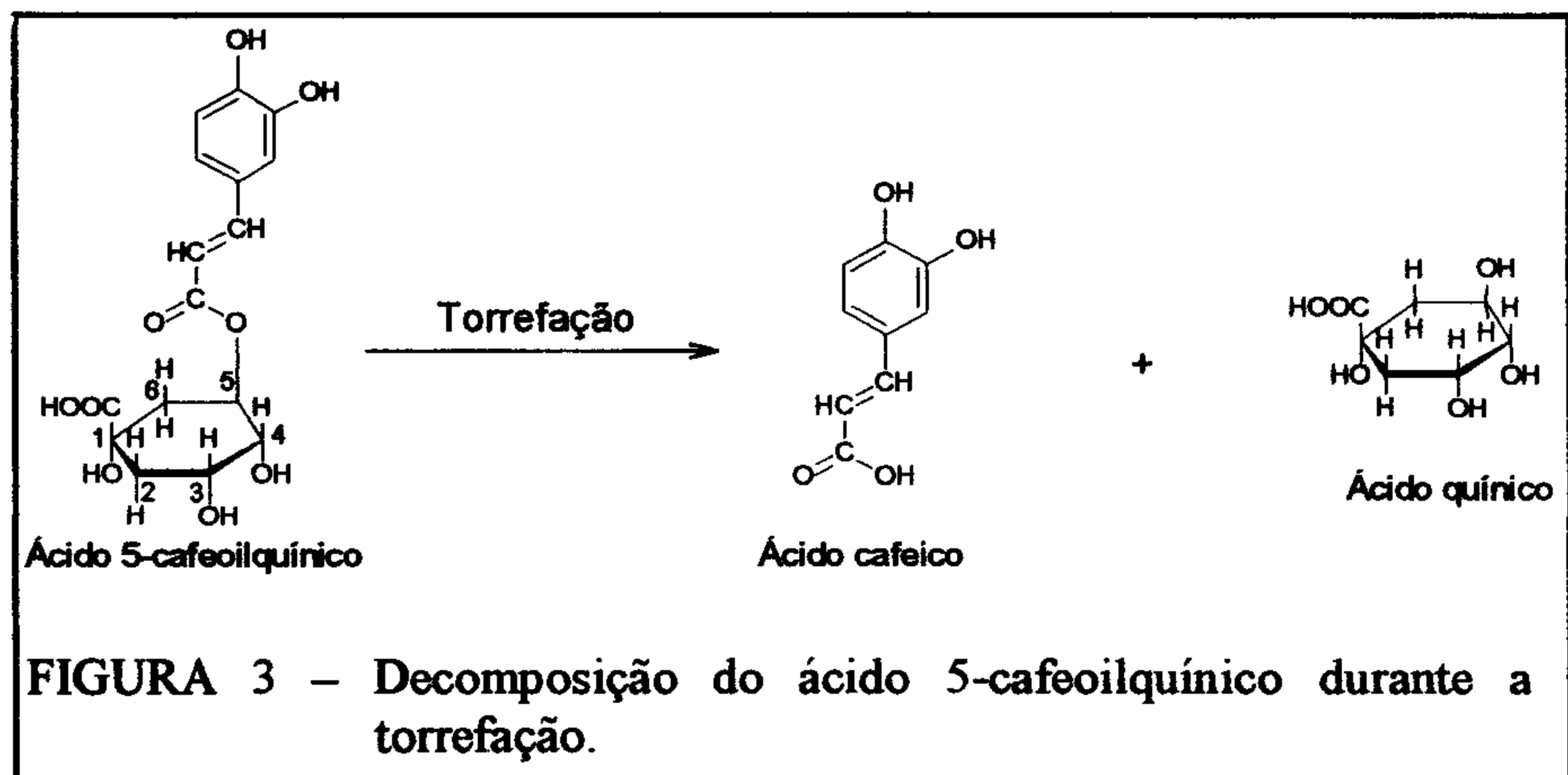
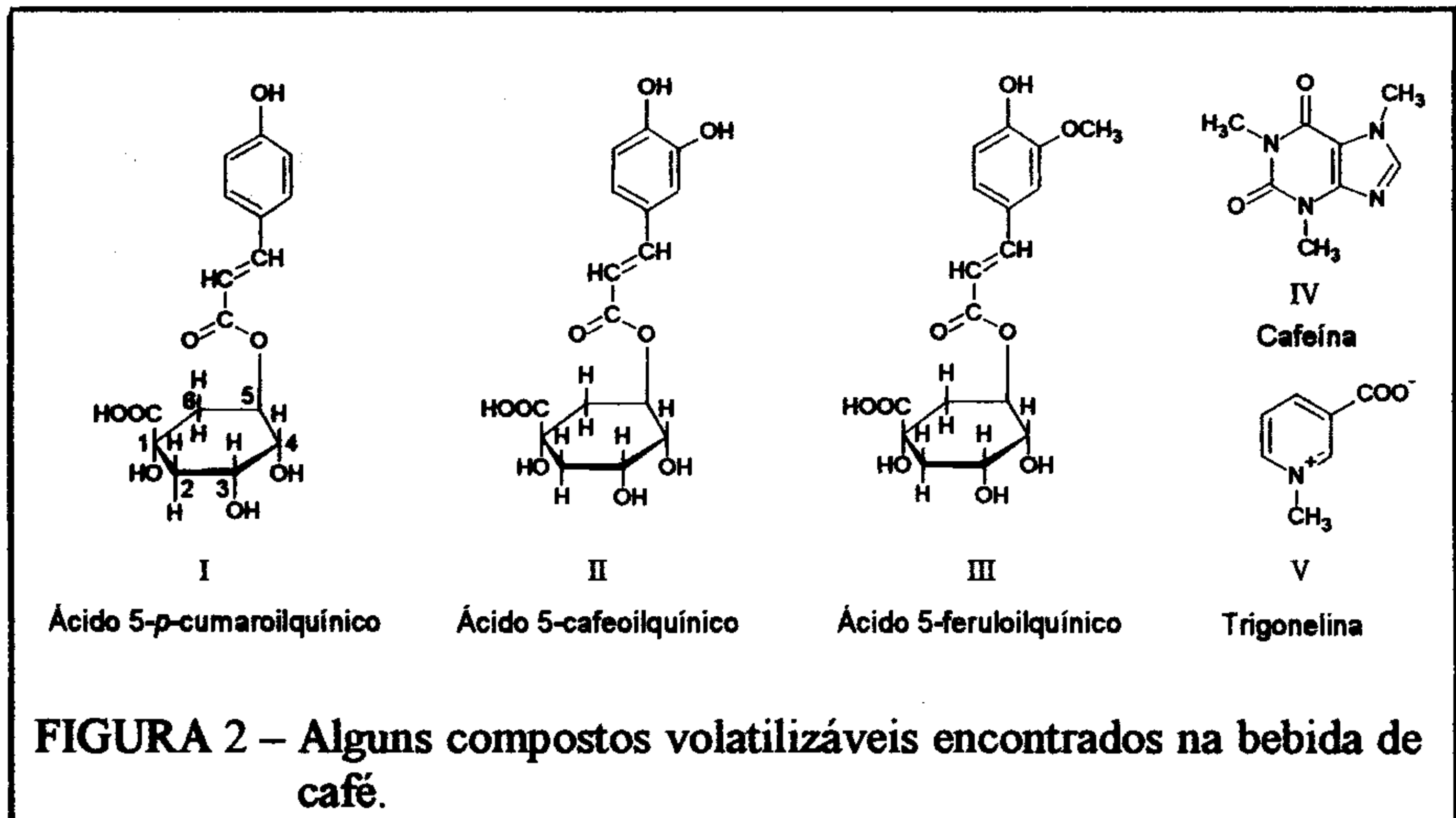
classificação: café extrafino (estritamente mole), fino (mole), aceitável (duro) e não-aceitável (rio, constituído em cerca de 20% de café brasileiro) (21).

Embora o café seja conhecido há vários séculos, a análise sistemática de sua bebida só foi introduzida no século passado e se baseia no aroma exalado e na degustação. Apesar de todo o avanço das metodologias de análise química, a prova da xícara continua vigorando até os dias atuais, como a prova do cálice utilizada na classificação de vinhos. Muitos laboratórios de pesquisa se engajaram em projetos envolvendo a análise de aromas e sabores de café, utilizando as cromatografias gasosa e líquida. Estas técnicas alcançaram tal grau de sofisticação que é possível discriminar componentes de café verde ou torrado de diferentes origens e culturas ou que tenham sido submetidos a diferentes tecnologias de tratamento (5, 6, 7, 10, 13,14, 18,19, 20).

Em relação ao aroma do café torrado, duas revisões críticas sobre os compostos voláteis foram recentemente publicadas (9, 21). Na Figura 1 encontram-se alguns dos compostos voláteis (heterocíclicos) do café torrado que produzem forte impacto no aroma (3,9).



Dentre os componentes volatilizáveis os mais importantes são os derivados fenólicos, açúcares, cafeína e trigonelina (11). Dos compostos fenólicos destacam-se, principalmente, os ácidos clorogênicos ilustrados na Figura 2 pelos compostos I, II e III (a esterificação pode ocorrer também nos carbonos 3 e 4 do anel do açúcar). Os ácidos clorogênicos reagem durante a torrefação produzindo compostos ácidos e outros derivados fenólicos, como ácido cafeico, guaiacol, ácido quínico etc. (Figura 3) (1, 11,20).



Minas Gerais é o estado brasileiro que detém a maior área plantada de café (aproximadamente 46% do total cultivado no Brasil), graças à introdução da cultura cafeeira irrigada na área do cerrado, que propicia maior produtividade. A cafeicultura mineira, localizada em diversas regiões produtoras, emprega tecnologias modernas de produção e armazenamento da semente do café (Figura 4) (2). O café do cerrado mineiro é de excelente qualidade e tem sido apresentado em diversos eventos nacionais e internacionais, com o propósito de torná-lo mais conhecido.

O objetivo deste estudo é verificar se há uma relação entre o perfil de compostos voláteis e volatilizáveis do café torrado do cerrado mineiro (classificado como tipo duro) e as técnicas de irrigação e colheita empregadas.

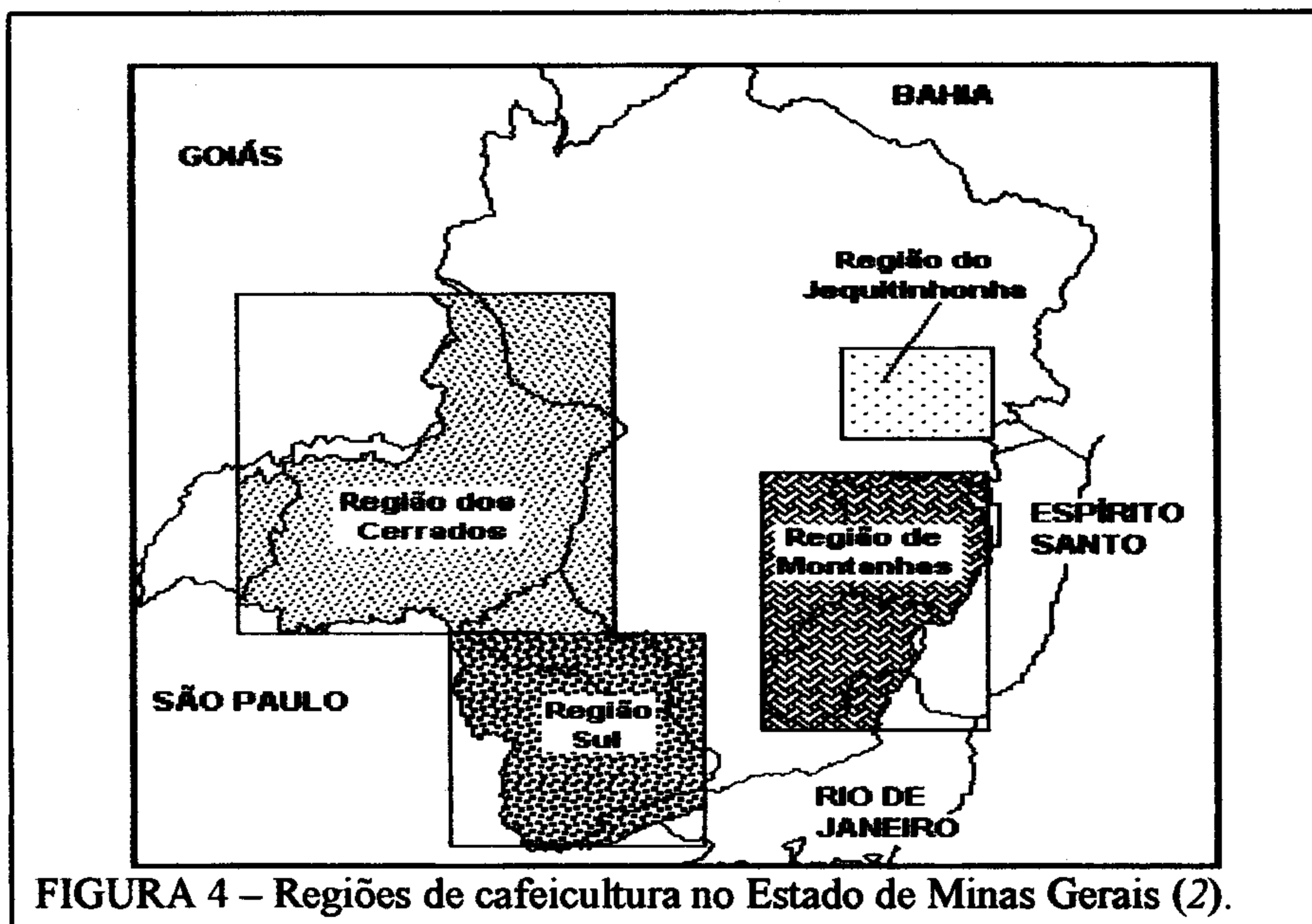


FIGURA 4 – Regiões de cafeicultura no Estado de Minas Gerais (2).

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido numa área de 12 ha no município de Araguari–MG, importante região cafeeira e que representa bem o tipo de exploração predominante na região do Triângulo Mineiro. Utilizou-se um cafezal de oito anos da variedade Mundo Novo, com espaçamento de 4 x 1 m, totalizando 2.500 plantas por hectare.

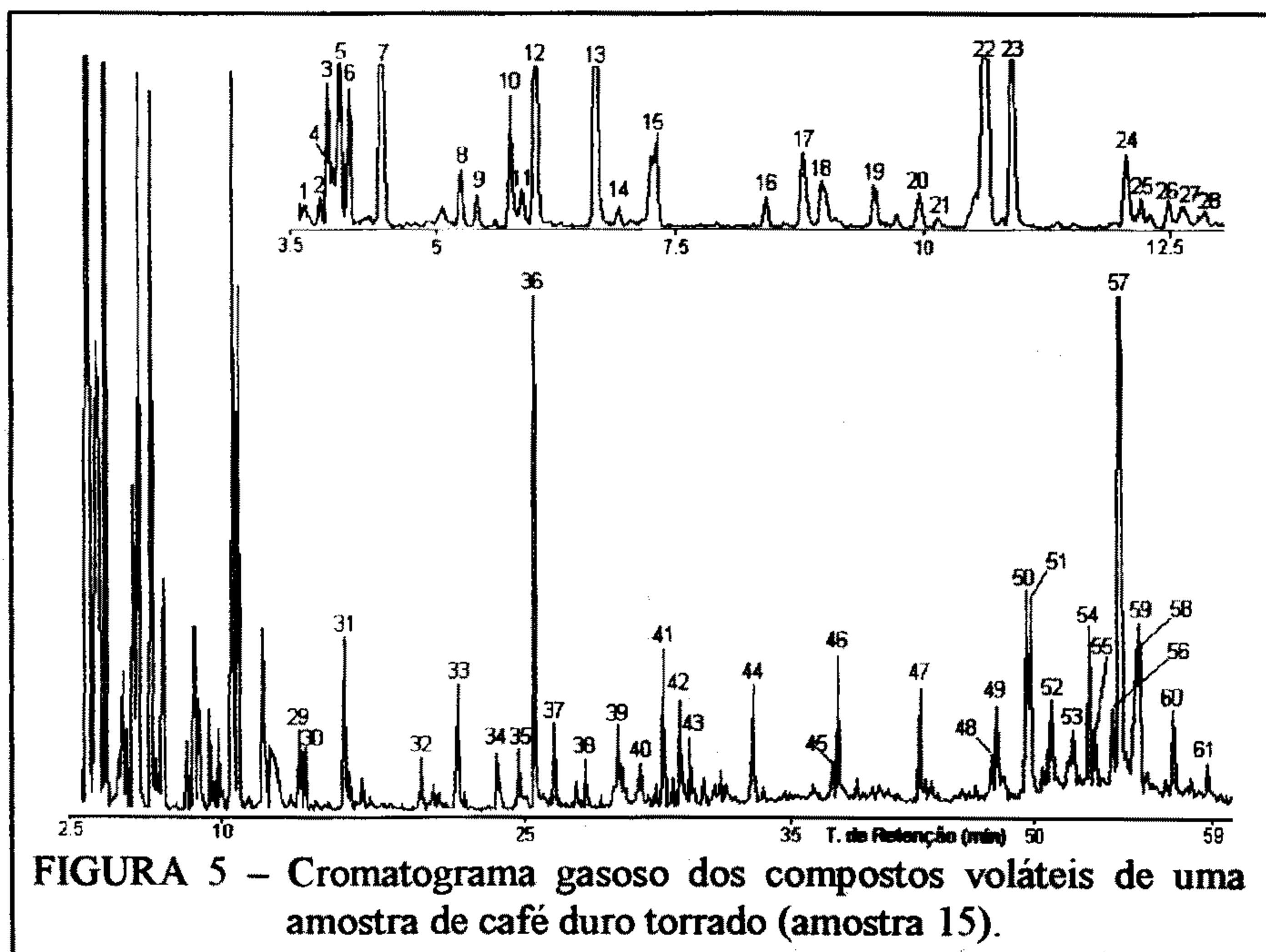
As irrigações foram feitas com três sistemas: gotejamento (lâminas de 60, 80 e 100 mm); tripa (80, 100 e 120 mm); e pivô central (100 mm), e o monitoramento foi realizado por pluviômetros convencionais (Quadro 1). As testemunhas foram amostras não irrigadas: cereja (nº 22), bóia (nº 23) e varreção (nº 24).

Para a identificação dos componentes voláteis, amostras de 50 g de café torrado (torra americana) foram moídas em moinho caseiro e submetidas a um processo de extração com arraste de vapor, em um aparelho de Clevenger, durante 2 horas. O óleo essencial resultante foi extraído com éter dietílico. O extrato orgânico foi concentrado a 2 mL, seco com o sulfato de sódio anidro, e 1 µL de solução foi injetado num cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (Shimadzu–QP 5000). As condições operacionais usadas na cromatografia foram: coluna DB5 de 30 m, 0,25 µ de espessura de revestimento interno e 0,25 mm d.i.; programa de temperatura de 60°C–240°C (5°C/min); 240°C (15min); e temperatura do injetor e do detector de 220°C e 240°C, respectivamente. A espectrometria de massas foi feita com energia de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 5 apresenta um cromatograma gasoso típico dos compostos voláteis, provenientes da amostra 15, tipo cereja, irrigado com sistema de gotejamento com 100 mm/mês. No Quadro 2 estão os principais componentes voláteis identificados nesta amostra e que estão enumerados na Figura 5.

Há grande diversidade de compostos no óleo essencial do café torrado, e estão presentes substâncias de sabor e odor extremamente desagradáveis, como compostos nitrogenados, furfural e derivados (Quadro 2). Com exceção dos hidrocarbonetos, as substâncias identificadas exercem grande influência no aroma exalado do café e seguramente no sabor (19). Não se deve esquecer, no entanto, que foram consideradas somente as substâncias de maior concentração, e nas 24 amostras foram encontradas mais 150 substâncias. Embora contenha muitas substâncias de sabor e odor desagradáveis, a mistura delas produz uma bebida muito apreciada, o que mostra a importância da sinergia entre os compostos no balanço global do sabor e aroma.



O Quadro 3 apresenta os componentes voláteis encontrados em cinco ou mais amostras de café (15). Dentre eles, o amil etil éter, 2-metilpirazina, furfural, álcool furfurílico e 5-metilfurfural estão em todas


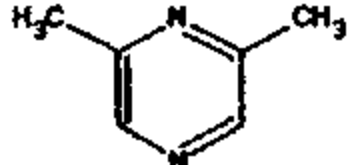
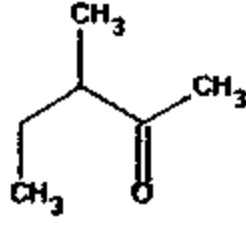
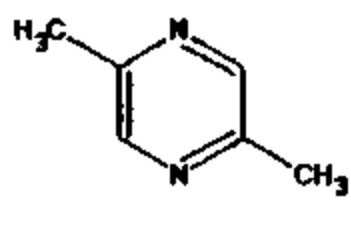
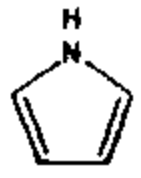
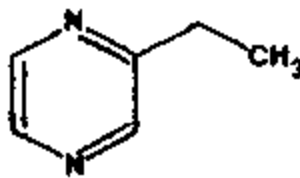
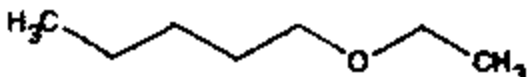
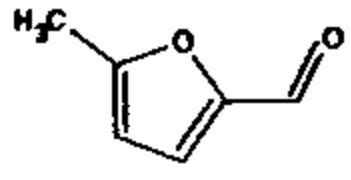
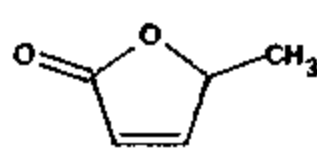
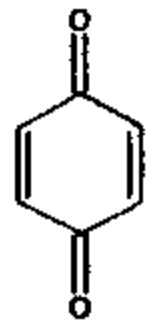
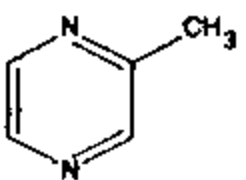
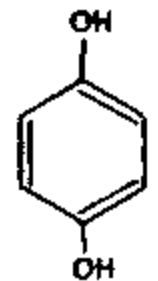
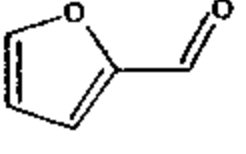
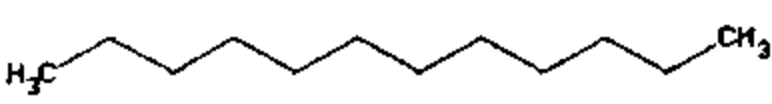
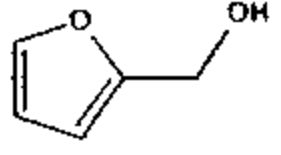
as amostras, sendo o furfural e derivados sempre em elevada concentração. Também foi significativa a presença de piridina, 3,5-dimetilpirazina e 2-etilpirazina em muitas amostras.

QUADRO 2 – Principais componentes voláteis identificados na amostra do café duro torrado (amostra 15)

Nº	Composto	Nº	Composto	Nº	Composto
1	Pirazina	22	Canfeno	43	Sesquiterpeno
2	ni	23	5-metilfurfural	44	Pentadecano
3	Piridina	24	4[8]-menteno	45	Hexadec-1-eno
4	Propionato de vinila	25	Acetato de furfurila	46	Hexadecano
5	3-metil-2-pentanona	26	2-etil-5-metilpirazina	47	Heptadecano
6	Amil etil éter	27	2-etil-3-metilpirazina	48	ni
7	Solvente	28	1-metil-2-pirrolecarboxaldeído	49	Octadecano
8	2-metil-3-tetraidrofuranona	29	Tertbutilbenzeno	50	Acetato de famesila [E,E]
9	1,1-dietoxipropano	30	Hidrocarboneto	51	Acetato de famesila [E,Z]
10	2-metilpirazina	31	2-metilnon-1-en-3-ino	52	Ftalato (contaminante)
11	ni	32	ni	53	Acetato de famesila [Z,Z]
12	Furfural	33	<i>p</i> -8-cimenol	54	Éster metílico (cad. longa)
13	Álcool furfurílico	34	ni	55	ni
14	Hidrocarboneto alifático	35	ni	56	Ácido palmítico
15	1-isopropil-3-metilciclopentano	36	Quimidrona	57	Ftalato (contaminante)
16	ni	37	ni	58	ni
17	ni	38	3-(2-furanil)-pent-3-en-2-ona	59	ni
18	Etilpirazina	39	Monoterpeno	60	ni
19	Alfapineno	40	Sesquiterpeno	61	ni
20	ni	41	Tetradecano		
21	ni	42	ni		

ni: composto não-identificado.

QUADRO 3 – Constituintes em cinco ou mais amostras.

Estrutura	Nome	Estrutura	Nome
	Piridina		2,6-dimetilpirazina
	3-metil-2-pentanona		2,5-dimetilpirazina
	Pirrol		2-etilpirazina
	Etoxipentano		5-metilfurfural
	5-metil-2(5H)-furanona		Quinona
	2-metilpirazina		Hidroquinona
	Furfural		Dodecano
	Álcool furfúrico		

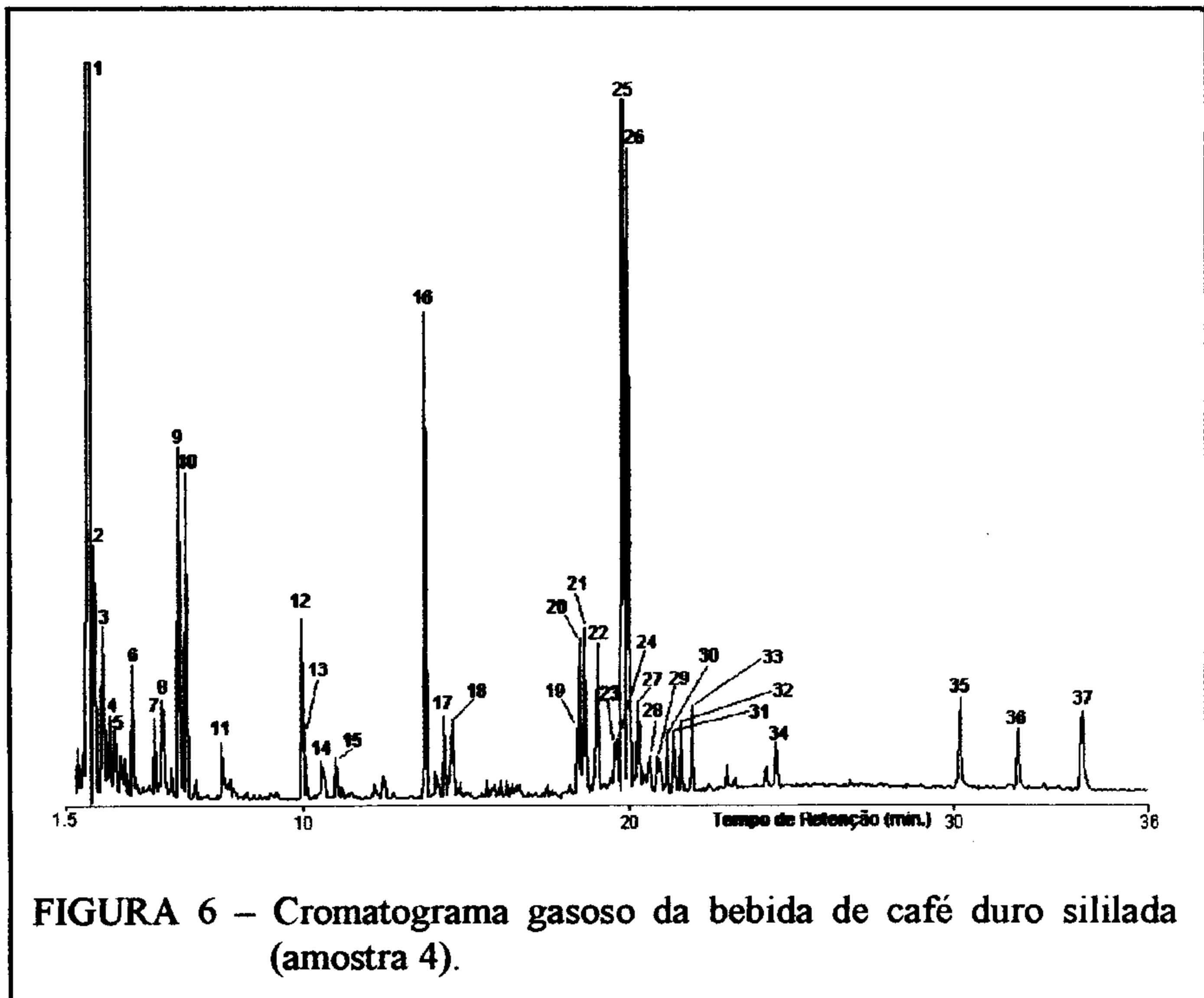
O amil etil éter aparece em quantidades apreciáveis em quase todas as amostras. Normalmente os éteres estão em pequenas quantidades no café torrado e não têm forte impacto no aroma. A hidroquinona não foi detectada nas amostras de café bóia. Os fenóis têm grande impacto no aroma do café arábica torrado, destacando-se o vinilguaicol, guaiacol e o fenol, mas, nas presentes amostras, foram compostos minoritários. Chama a atenção, portanto, a hidroquinona (e não aqueles fenóis normalmente mais abundantes) em algumas amostras de café cereja e de varredura. A 3-metilpentan-2-ona, cujo aroma é de menta, foi a cetona que mais apareceu nas amostras, mas ela não é considerada entre as que têm forte impacto no aroma do café torrado.

O café brasileiro é profundamente marcado pelo 5-metilfurfural, o que o diferencia dos demais cafés internacionais. Uma amostra de café duro, originada de outra plantação da região de Araguari-MG, continha também furfural (e derivados) e alquilpirazinas (16), mas os constituintes principais e dominantes foram a hidroquinona (52%), *p*-benzoquinona (12%) e metanoato de isopropila (14%), que aparecem somente em

algumas amostras no presente estudo. Isto demonstra quão complexa é a relação entre a constituição química dos componentes voláteis e a prova sensorial de degustação.

A Figura 6 apresenta um cromatograma gasoso típico dos extrativos volatilizáveis sililados de uma amostra de café duro (amostra 4). No Quadro 4 estão os componentes volatilizáveis sililados que predominaram nas 24 amostras (16).

A grande maioria dos componentes detectados é constituída de ácidos carboxílicos, que dão sabor azedo à bebida. Estes componentes não permitem, em princípio, a diferenciação de uma bebida. Além deles, observam-se os aminoácidos, que dão sabor encorpado de proteínas, e as substâncias nitrogenadas, como etilamina, *N*-etil-*N*-isopropilamina e cafeína, que exercem forte impacto no sabor.



Em todas as amostras de extratos sililados os constituintes mais abundantes foram o ácido clorogênico (3-cafeoilquínico) e a cafeína (compostos 25 e 26, respectivamente). Em seguida se destacaram o ácido málico (16), glicerol (12), ribitol (22), açúcar não identificado (19), composto também não identificado (21) e ácido palmítico (33). O ácido glicólico (10) se destaca, principalmente, na amostra 4 (Figura 6), mas nas

outras sua concentração é pequena. Os outros componentes estão, quase sempre, em concentrações minoritárias.

QUADRO 4 – Principais componentes volatilizáveis identificados na amostra 4

Nº	Composto	Nº	Composto	Nº	Composto
1	Ácido oxálico	14	Ácido picolínico	27	Açúcar
2	ni	15	Ácido carboxílico	28	Açúcar
3	L-alanina	16	Ácido málico	29	Açúcar
4	Açúcar	17	ni	30	D(+)-galactose
5	Aminoácido	18	Ácido glutâmico	31	Açúcar
6	Etilamina	19	Açúcar	32	Açúcar
7	Contaminante (BSTFA)	20	Açúcar	33	Ácido palmítico
8	N-etil-N-isopropilamina	21	Açúcar	34	Ácido esteárico
9	Aminoácido	22	Ribitol	35	Açúcar
10	Ácido glicólico	23	Açúcar	36	Açúcar
11	Ácido 2-aminobutanóico	24	Açúcar	37	Açúcar
12	Glicerol	25	Ácido clorogênico		
13	Ácido fosfórico	26	Cafeína		

ni: composto não-identificado.

A análise dos constituintes voláteis e volatilizáveis das 24 amostras revelou que o perfil dos cromatogramas é muito parecido. Pequena variação se notou, no entanto, na concentração de cada componente. Portanto, estes resultados indicam que os diferentes tipos de irrigação e colheita não alteram significativamente a composição química do café torrado, tanto dos constituintes voláteis quanto dos componentes volatilizáveis da bebida.

Finalmente, é importante assinalar que os cerca de 150 constituintes voláteis destas amostras não foram identificados na bebida, o que indica que eles estão em concentração relativamente baixa, pois não se pode imaginar que tenham se evaporado totalmente com a secagem da bebida na estufa em condições suaves.

CONCLUSÕES

O presente estudo permite concluir que os diferentes tipos de irrigação e colheita não alteram a composição do óleo essencial nem dos

constituintes volatilizáveis do café duro do cerrado. O furfural e derivados e a pirazina e derivados são os constituintes principais dos óleos essenciais; os ácidos, açúcares, aminoácidos, ácido clorogênico (3-cafeoilquínico) e cafeína são os principais componentes volatilizados da bebida.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Carlos Machado e Benjamin de Melo (Instituto de Ciências Agrárias-UFU) pelas amostras de café, e à COCACER (Cooperativa de Cafeicultores do Cerrado-Araguari), pela torrefação das amostras.

REFERÊNCIAS

1. ADAMS, R. P. Identification of essential oil components by GC/MS. Illinois-USA, Allured Publishing Corp., 1995. 469p.
2. CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S. J. R. & SOUZA, S. M. C. Informe Agropecuário, 18(188): 5-6, 1997.
3. CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B. & FERREIRA, M. A. Development of an HPLC-array detector method for simultaneous determination of trigonelline, nicotinic acid, and caffeine in coffee. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 21: 3187-95, 1998.
4. DART, S. K. & NURSTEN, H. E. Volatile components. In: Clarke, R. J. & Macrae, R. (eds.). *Coffee Chemistry*. London, Elsevier Applied Science Publisher, 1985. Vol.1, p. 223-33.
5. DE MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; MOREIRA, R. F. A. & WERNECK, C. C. Composition of green coffee fractions and their contribution to the volatile profile formed during roasting. *Food Chem.*, 50: 141-5, 1994.
6. DE MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; MOREIRA, R. F. A. & WERNECK, C. C. Simultaneous determination of total chlorogenic acid, trigonelline and caffeine in green coffee samples by high-performance gel-filtration chromatography. *Food Chem.*, 52: 447-9, 1995.
7. DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. & AQUINO NETO, F. R. Composition of green coffee water-soluble fractions and identification of volatiles formed during roasting. *Food Chem.*, 55: 203-7, 1996.
8. DE MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; AQUINO NETO, F. R.; MOREIRA, R. F. A. & SALVIANO, C. S. The GC/MS identification of volatiles formed during the roasting of high molecular mass coffee aroma precursors. *J. Brazil. Chem. Soc.*, 7: 267-70, 1996.
9. DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. & TRUGO, L. C. Volatile components in roasted coffee. Part I: heterocyclic compounds. *Química Nova*, 22: 209-17, 1999.
10. EUSTEJOVSKA, M.; MADERA, J. & CERVENY, L. Occurrence and sensorial properties of alkoxy-pyrazines. *Chem Listy*, 92: 402-5, 1998.
11. HUGHES, W. J. & THORPE, T. M. Determination of organic-acids and sucrose in roasted coffee by capillary gas-chromatography. *J. Food Sci.*, 52: 1078-83, 1987.
12. MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. & DE MARIA, C. A. B. Application of exclusion chromatography and high resolution gas chromatography to coffee analysis. *Química Nova*, 20: 5-8, 1997.
13. MOREIRA, A. C. A chave do mercado. *Panorama Atual*, 19(9): 78-80, 2000.

14. NASCIMENTO, E. A.; BEZZAN, L. C. F.; MORAIS, S. A. L.; CHANG, R. & AQUINO, F. J. T. Constituintes do óleo essencial de diversos tipos de café torrado do Triângulo Mineiro. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 22^a, Poços de Caldas, 1999. Livro de Resumos, 1999, PN-10.
15. NASCIMENTO, E. A.; SANTOS, C. M.; MELO, B.; SILVA, E. A. & AQUINO, F. J. T. Constituintes do óleo essencial do café torrado do Triângulo Mineiro. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 23^a, Poços de Caldas, 2000. Livro de Resumos, 2000, PN-194.
16. NASCIMENTO, E. A.; SANTOS, C. M.; TEODORO, R. E. F.; CHANG, R.; MELO, B. & AQUINO, F. J. T. Comparação dos constituintes voláteis de cafés do cerrado e do sul de Minas Gerais. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 24^a, Poços de Caldas, 2001. Livro de Resumos, 2001, PN-81.
17. PEREIRA, R. G. F.; LOPES, L. M. V.; CORREIA, M. P. & MENDES, A. N. G. Avaliação da qualidade sensorial de 15 linhagens de café (*Coffea arabica* L.) cultivadas na região sul de Minas Gerais. In: Resumos expandidos, Embrapa Café, Belo Horizonte, Minasplan, 2000, p. 641-2.
18. SEMMELROCH, P. & GROSCH, W. Studies on character impact odorants of coffee brews. *J. Agr. Food Chem.*, 44: 537-43, 1996.
19. SPADONE, J. C. Analytical investigation of ryo off-flavor in green coffee. *J. Agr. Food Chem.*, 38: 226-33, 1990.
20. TRUGO, L. C.; DONANGELO, C. M. & DUARTE, Y. A. Phytic acid and selected mineral-composition of seed from wild-species and cultivated varieties of lupin. *Food Chem.*, 47: 391-4, 1993.
21. TRUGO, L. C.; MOREIRA, R. F. A. & DE MARIA, C. A. B. Volatile components in roasted coffee. Part II. Aliphatic, alicyclic and aromatic compounds. *Química Nova*, 23: 195-203, 2000.