

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

COMPARAÇÃO QUÍMICA DOS GRÃOS DE CAFÉ (*COFFEA ARABICA*), SADIO E SEUS GRÃOS PVA (PRETOS, VERDES, ARDIDOS) ORIUNDOS DO SUL DE MINAS E DO CERRADO MINEIRO, SUBMETIDOS A DIFERENTES GRAUS DE TORREFAÇÃO

GRASIELLE SILVA DE OLIVEIRA

UBERLÂNDIA
2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

COMPARAÇÃO QUÍMICA DOS GRÃOS DE CAFÉ (*COFFEA ARABICA*), SADIO E SEUS GRÃOS PVA (PRETOS, VERDES, ARDIDOS) ORIUNDOS DO SUL DE MINAS E DO CERRADO MINEIRO, SUBMETIDOS A DIFERENTES GRAUS DE TORREFAÇÃO

Grasielle Silva de Oliveira

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

UBERLÂNDIA
2006

**A todos que de alguma forma
contribuíram para a concretização deste
trabalho, em especial a minha mãe, pelo
amor e apoio dedicados nestes meus anos
de vida.**

AGRADECIMENTO

A Deus, pela vida, pelas alegrias e tristezas, e por todos os obstáculos superados neste trabalho.

Ao Professor Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes, por ter me concedido este trabalho.

Ao Professor Dr. Evandro Afonso do Nascimento, pela orientação, pela confiança e amizade, dispensados nestes dois anos.

Aos meus pais, Bernadete e Odair, por tudo o que tenho e que sou, em especial a minha mãe pela dedicação, zelo e amor incansável.

As minhas irmãs Helen e Wanessa pelo companheirismo e amizade.

A Professora MSC. Blyeny Hatalita Pereira Alves, pela amizade e orientações. Neste singelo agradecimento expressei minha admiração.

À COOCACER e à CATA BRANCA pelas amostras de café do Cerrado e do Sul de Minas, respectivamente, concedidas para este trabalho e pela importante colaboração na análise sensorial da bebida dos frutos de café.

Ao Professor Dr. Fred, da Universidade Católica de Brasília, pela medição dos metais presente no café.

Ao Professor Dr. Guimes Rodrigues Filho e a Professora Dra. Rosana Nascimento do Assunção pelo incentivo e amizade.

Aos amigos Carla, Daniel, André, Betina, Sabrina, Lucas, Rose, Chang e todos aqueles que não citei, mas que fizeram parte da minha história.

Enfim, a todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional, neste trabalho.

“...nós, viajores da eternidade, devemos olhar a caminhada como um processo cheio de oportunidade para o crescimento. Muitas vezes caímos e outras tantas ainda cairemos. Isso faz parte do aprendizado... O que importa mesmo é a consciência de que somos parte indivisível do todo universal e que nossa função é fazer brilhar a luz interior há tantos séculos embaçada pela ilusória neblina das viciações de toda sorte.”

Luiz Sérgio Gomes

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURA.....	III
ÍNDICE DE TABELA.....	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VII
CAPÍTULO 1.....	1
OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2.....	2
INTRODUÇÃO.....	2
1. ASPECTO BOTÂNICOS.....	2
2. TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO.....	2
2.1. COLHEITA.....	5
2.2. SECAGEM.....	7
2.3. TORREFAÇÃO.....	9
2.4. ARMAZENAMENTO.....	11
2.5. CLASSIFICAÇÃO DO CAFÉ.....	12
2.6. CLASSIFICAÇÃO POR CATEGORIA DE QUALIDADE.....	15
3. FATORES QUE INFLUÊNCIAM A QUALIDADE DO CAFÉ.....	16
4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ.....	18
4.1. CAFEÍNA.....	20
4.2. ÁCIDOS CLOROGÊNICOS.....	21
4.3. TRIGONELINA.....	22
5. COMPONENTES VOLÁTEIS DO CAFÉ TORRADO.....	23
5.1. COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS.....	24
5.2. COMPONENTES ALIFÁTICOS, ALICÍCLICOS E AROMÁTICOS.....	29
CAPÍTULO 3.....	37
METODOLOGIA.....	37
1. AMOSTRAGEM.....	37
2. ANÁLISE SENSORIAL.....	37
3. TORREFAÇÃO DA AMOSTRAS.....	37
4. QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA QUENTE.....	37
5. QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES SOLÚVEIS EM H ₂ SO ₄	38
6. DETERMINAÇÃO ELETROMÉTRICA DO pH.....	38
7. ENSAIOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS.....	38
7.1. OBTENÇÃO DOS EXTRATIVOS POLIFENÓLICOS.....	38
7.2. DETERMINAÇÃO DOS FENÓIS TOTAIS PELO MÉTODO DE FOLIN-CIICALTEU.....	39
7.3. DETERMINAÇÃO DE PROANTOCIANIDINAS PELO MÉTODO DA VANILINA.....	39
8. QUANTIFICAÇÃO DE METAIS.....	40
9. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO.....	40
10. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DE ¹³ C E ¹ H.....	40

11. OBTENÇÃO DOS DERIVADOS SILILADOS	41
12. EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL (AROMA)	41
13. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS	42
14. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).....	42
CAPÍTULO 4.....	43
RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
1. ANÁLISE SENSORIAL	43
2. QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA QUENTE	43
3. QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES SOLÚVEIS EM H ₂ SO ₄	43
4. DETERMINAÇÃO DO pH DO EXTRATO A 25 °C E 100 °C.....	45
5. ANÁLISE DOS POLIFENÓIS	46
5.1. DETERMINAÇÃO DOS FENÓIS TOTAIS PELO MÉTODO DE FOLIN- CIOCALTEAU^{76, 77}	46
5.2. DETERMINAÇÃO DE PROANTOCIANIDINAS PELO MÉTODO DA VANILINA.....	49
6. QUANTIFICAÇÃO DE METAIS	50
7. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO	51
8. ANÁLISE DOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DO AROMA	56
9. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹³ C E ¹ H DAS AMOSTRAS DO SUL DE MINAS.....	73
10. ANÁLISE DOS CONSTITUINTES VOLATILIZÁVEIS DAS AMOSTRAS DO SUL DE MINAS.....	76
11. DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE TRIGONELINA, ÁCIDO CLOROGÊNICO, ÁCIDO CAFEICO, CAFEÍNA E ÁCIDO NICOTÍNICO, POR CLAE, DAS AMOSTRAS DO SUL DE MINAS	78
CAPÍTULO 5.....	85
CONCLUSÃO	85
CAPÍTULO 6.....	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
CAPÍTULO 7.....	96
SUGESTÕES DE POSSÍVEIS TRABALHOS POSTERIORES	96
CAPÍTULO 8.....	97
TRABALHOS ORIUNDOS DESTA DISSERTAÇÃO	97
8.1. TRABALHOS EM CONGRESSO	97
8.2. ARTIGOS	98
CAPÍTULO 9.....	99
ANEXO	99

ÍNDICE DE FIGURA

FIGURA 1. FLUXOGRAMA ILUSTRANDO OS ESTÁGIOS DE PROCESSAMENTO DO CAFÉ.....	4
FIGURA 2. DIFERENTES PARTES DO FRUTO E DO GRÃO DE CAFÉ.	4
FIGURA 3. FRUTOS DE CAFÉ EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE MATURAÇÃO: (A) FRUTOS VERDES; (B) CAFÉ CEREJA; (C) FRUTOS PASSAS; (D) FRUTOS SECOS ⁶	5
FIGURA 4. ESTRUTURA DA CAFEÍNA	20
FIGURA 6. ESTRUTURA DA TRIGONELINA.....	23
FIGURA 7. ESTRUTURA DA B-DAMASCENONA.....	31
FIGURA 9. APARELHO DE CLEVINGER MODIFICADO.	41
FIGURA 10. COMPARAÇÃO DOS VALORES DE MATÉRIA SOLÚVEIS EM ÁCIDO SULFÚRICO.	45
FIGURA 11. COMPARAÇÃO DOS VALORES DE PH PARA AS AMOSTRA A 25 °C E 100 °C.	46
FIGURA 13. GRÁFICO COMPARATIVO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS PARA DIFERENTES AMOSTRAS DE CAFÉ.	48
FIGURA 14. CURVA DE CALIBRAÇÃO DE CATEQUINA.	49
FIGURA 15. GRÁFICO COMPARATIVO DO TEOR DE PROANTOCIANIDINAS PARA DIFERENTES AMOSTRAS DE CAFÉ.	50
FIGURA 16. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS EXTRATOS AQUOSOS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA (B) DO SUL DE MINAS.....	52
FIGURA 17. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS EXTRATOS AQUOSOS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA (B) DO CERRADO, NA TORRA AMERICANA.	53
FIGURA 18. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS EXTRATOS AQUOSOS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA (B) DO CERRADO, NA TORRA MÉDIA.	54
FIGURA 19. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS EXTRATOS AQUOSOS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA (B) DO CERRADO, NA TORRA FORTE.....	55
FIGURA 20. PERFIL DO CROMATOGRAMA GASOSODOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA PROVENIENTE DO SUL DE MINAS.	56
FIGURA 21. PERFIL DOS CROMATOGRAMAS GASOSOS DOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DO CAFÉ SADIO PROVENIENTES DO CERRADO, DETECTADOS NA TORRA AMERICANA (A), NA TORRA MÉDIA (B) E NA TORRA FORTE (C).....	62
FIGURA 22. PERFIL CROMATOGRAMA GASOSO DOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DOS GRÃOS PVA PROVENIENTES DO CERRADO, DETECTADOS NA TORRA AMERICANA (A), NA TORRA MÉDIA (B) E NA TORRA FORTE (C).....	66
FIGURA 23. ESPECTROS DE RMN DE ¹ H DO CAFÉ (A) E DO PVA (B), TORRA MÉDIA PROVENIENTE DO SUL DE MINAS.	74
FIGURA 24. ESPECTROS DE RMN DE ¹³ C DO CAFÉ (A) E DO PVA (B), TORRA MÉDIA, PROVENIENTE DO SUL DE MINAS.	75
FIGURA 25. MECANISMO DE SILILAÇÃO.....	76
FIGURA 26. PERFIL DOS CROMATOGRAMA GASOSSO DOS CONSTITUINTES VOLATILIZÁVEIS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA SILILADOS PROVENIENTE DO SUL DE MINAS, OBTIDOS DA TORRA MÉDIA.	78
FIGURA 27. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DE TRIGONELINA.	78
FIGURA 28. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DO 5-ACQ.	79

FIGURA 29. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DE ÁCIDO CAFEICO.....	79
FIGURA 30. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DE CAFEÍNA.	79
FIGURA 31. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DE ÁCIDO NICOTÍNICO.	80
FIGURA 32. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O PADRÃO DE TRIGONELINA.	80
FIGURA 33. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O PADRÃO DE 5-ACQ.....	81
FIGURA 34. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O PADRÃO DE ÁCIDO CAFEICO.....	81
FIGURA 35. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O PADRÃO DE CAFEÍNA.	81
FIGURA 36. PERFIL DO CROMATOGRAMA LÍQUIDO DOS EXTRATOS AQUOSOS DO CAFÉ SADIO (A) E DO PVA (B) DO SUL DE MINAS.....	82
FIGURA 37. GRÁFICO COMPARATIVO DOS COMPONENTES DETECTADOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PARA A TORRA MÉDIA NO CAFÉ E NO PVA, DAS AMOSTRAS DO SUL DE MINAS.....	83

ÍNDICE DE TABELA

TABELA 1. PARÂMETROS DAS BEBIDAS PARA O TESTE DA XÍCARA.	14
TABELA 2. RELAÇÃO DA ATIVIDADE DA POLIFENOLOXIDASE COM A CLASSIFICAÇÃO DA BEBIDA.	15
TABELA 3. CARACTERÍSTICAS SENSORIAIS E QUALIDADE GLOBAL DA BEBIDA.	15
TABELA 4. PRINCIPAIS DEFEITOS DO CAFÉ, CAUSAS, MODO DE EVITAR E PREJUÍZOS.....	17
TABELA 5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO GRÃO DE CAFÉ CRU, EM G % ³⁵	19
TABELA 6. COMPONENTES VOLÁTEIS DO CAFÉ TORRADO.....	24
TABELA 7. TEOR DE SOLÚVEIS EM ÁGUA QUENTE.....	43
TABELA 8. TEORES DE MATÉRIA SOLÚVEIS EM ÁCIDO SULFÚRICO.....	44
TABELA 9. VALORES DE PH A 25 °C E 100 °C.....	45
TABELA 10. VALORES OBTIDOS DE FENÓIS TOTAIS.....	47
TABELA 11. VALORES OBTIDOS DE PROANTOCIANIDINAS.....	50
TABELA 12. VALORES DE METAIS PRESENTES NAS AMOSTRAS DO SUL DE MINAS.....	51
TABELA 13. CONSTITUINTES VOLÁTEIS IDENTIFICADOS E VAO RELATIVO DO AROMA DO CAFÉ SADIO E DOS GRÃOS PVA, DETECTADOS NA TORRA MÉDIA, ORIUNDOS DO SUL DE MINAS.....	57
TABELA 14. CONSTITUINTES IDENTIFICADOS NO AROMA DO CAFÉ SADIO, DETECTADOS NA TORRA AMERICANA, MÉDIA E FORTE, PROVENIENTE DO CERRADO.....	62
TABELA 15. CONSTITUINTES IDENTIFICADOS NO AROMA DOS GRÃOS PVA DETECTADOS NA TORRA AMERICANA, MÉDIA E FORTE PROVENIENTE DO CERRADO.....	67
TABELA 16. ODORANTES DE FORTE IMPACTO DETECTADOS NA TORRA AMERICANA DO CAFÉ SADIO E DOS GRÃOS PVA PROVENIENTES DO CERRADO MINEIRO.....	70
TABELA 17. ODORANTES DE FORTE IMPACTO DETECTADOS NA TORRA MÉDIA DO CAFÉ SADIO E DOS GRÃOS PVA PROVENIENTES DO CERRADO MINEIRO.....	71
TABELA 18. ODORANTES DE FORTE IMPACTO DETECTADOS NA TORRA FORTE DO CAFÉ SADIO E DOS GRÃOS PVA PROVENIENTES DO CERRADO MINEIRO.....	71
TABELA 19. CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DO CAFÉ SADIO E DOS GRÃOS PVA ORIUNDOS DO CERRADO.....	72
TABELA 20. CONSTITUINTES VOLATILIZÁVEIS DO CAFÉ SADIO E DOS GRÃOS PVA SILILADOS PROVENIENTES DO SUL DE MINAS, NA TORRA MÉDIA.....	77
TABELA 21. QUANTIFICAÇÃO DE ALGUNS CONSTITUINTES IMPORTANTES DAS DUAS BEBIDAS DO SUL DE MINAS, OBTIDOS NA TORRA MÉDIA.....	83

RESUMO

O café é considerado um dos produtos agrícolas de maior importância para o Brasil. Sua qualidade é de fundamental importância, devendo o produto apresentar propriedades físicas, químicas e sensoriais de acordo com as normas estabelecidas. Entre os vários fatores que influenciam a qualidade do café destaca-se a presença de grãos defeituosos (grãos pretos, verdes e ardidos), que são os mais indesejáveis. Assim, este trabalho objetivou uma diferenciação química entre os grãos sadios e os grãos pretos, verdes e ardidos (PVA), obtidos com diferentes graus de torrefação (torra fraca, média e forte), utilizando-se amostras provenientes do Cerrado Mineiro e para a torra média uma amostra do Sul de Minas.

Os resultados mostraram que bebidas preparadas a partir de grãos PVA são mais ácidas devido aos processos fermentativos e mais adstringente decorrente de maiores teores de compostos fenólicos, proantocianidinas e ácidos clorogênicos. Além disso, a presença de defeitos reduz a concentração de óleo essencial, porém aumenta os teores de substâncias indesejáveis para o aroma, como aldeídos de baixa massa molar e sulfetos. Estes grãos são ricos em olefinas e cadeias saturadas. No entanto, o substrato dos grãos defeituosos e sadios são semelhantes, compondo-se basicamente por açúcares, fenóis ácidos carboxílicos e cafeína.

ABSTRACT

Coffee is considered one of Brazil's most important commodities and, therefore, its quality is very important. This product must present physical, chemical and sensorial properties according to established standards to reach the quality degree for exportation. Among the several factors that influence the quality of coffee, the presence of defective beans (black, green and sour beans (BGS)) must be avoided. Thus, the aim of this dissertation was to obtain a chemical differentiation between good and defective roasted beans. To study that, samples from Minas Gerais's cerrado and from the South of this state were used. They were roasted until three different degrees (mild, medium and strong roasting).

The results showed that beverages prepared from BGS beans were more acid due to fermentative processes, and more astringent due to higher content of phenolic compounds, proanthocyanidins and chlorogenic acids. Moreover, the presence of defective beans reduces the essential oil concentration, but increases the content of undesirable substances for the aroma, as low molecular weight aldehydes and sulfides. These beans are rich in olefins and saturated chains. However, the matrixes of the defective and good beans are similar, being basically composed by sugars, phenols, carboxylic acids and caffeine.

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS

Apesar da utilização de sensores eletrônicos nas máquinas mais modernas de beneficiamento de café, os grãos PVA que são facilmente separados, não são descartados e sim procurados pelas torradoras porque permitem a redução de custos dos cafés vendidos no mercado interno. Recentemente, o governo tentou tirar esses grãos defeituosos do mercado via Instrução Normativa, tendo o apoio dos produtores e consumidores, mas devido às pressões dos exportadores e dos industriais que utilizam estes grãos nas suas formulações o governo recuou restringindo sua valia apenas para compras federais. Assim, esta dissertação objetiva uma diferenciação química entre os grãos sadios e seus grãos PVA (pretos, verdes e ardidos), submetidos a diferentes graus de torrefação (torra americana, torra média e torra forte), utilizando amostras provenientes do Cerrado mineiro e para a torra média oriunda do Sul de Minas.

CAPÍTULO 2

INTRODUÇÃO

1. ASPECTO BOTÂNICOS

O café é uma planta dicotiledônea, da família das Rubiáceas e do gênero *Coffea*. As duas espécies de importância comercial são *Coffea arabica* e *Coffea canephora*, sendo que *C. arabica* ocupa 74 % do parque cafeeiro do Brasil, enquanto que *C. canephora* 26 %.

O grupo *C. arabica*, originário da Etiópia, tem como característica principal boa produção de bebida fina e acentuada. Já o grupo *C. canephora* é conhecido principalmente por dar origem a uma bebida neutra e bastante produtiva largamente empregada na preparação de blends.

As principais variedades do *Coffea arabica* são: Typica (considerada uma variedade fundamental e também conhecida pelos nomes de café comum, nacional, crioulo, Brasil); Bourbon (conhecida também pelos nomes de café Java, esta variedade produz frutos com sementes um pouco menores e mais arredondadas que os da variedade *Typica*); Mundo Novo; Caturra; Maragogope (fornece bebidas de qualidade fraca); Cera; Catuaí; Icatú; Blue Mountain (esta variedade alcança altos preços no mercado internacional devido a sua excelente bebida)¹.

2. TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO

O café é considerado um dos produtos agrícolas de maior importância para o Brasil, tanto pela receita gerada pela exportação e industrialização, como também pelo número de empregos diretos e indiretos relacionados ao agronegócio².

Nos atuais mercados nacional e internacional de café, a qualidade é fundamental, devendo o produto apresentar propriedades físicas, químicas, sensoriais e higiênico-sanitárias de acordo com os padrões estabelecidos. Estas propriedades dependem de diversos fatores na pré-colheita, durante a colheita, processamento e armazenamento³.

Dentre os parâmetros mais importante que influenciam a qualidade do café, destacam-se as características das espécies e variedade, condições ambientais durante o seu desenvolvimento, época e procedimento de colheita, métodos de secagem e prática de armazenamento⁴.

A bebida de café não é consumida pelo seu valor nutritivo, mas pelo prazer e satisfação proporcionados a quem a consome. Assim, o material só é valorizado se o café proporcionar aroma e sabor expressivos. Dentro deste contexto, é necessário que se invista na tecnologia de café para manter ou inserir este produto no mercado.

O processamento do café, após a colheita, pode ser feito por via seca ou por via úmida, como mostra a Figura 1.

O preparo por via seca não prescinde totalmente de água, pois é recomendável usar o lavador-separador, logo após a colheita, para eliminar as impurezas (torrões, terra e pedras) e separar os cafés mais leves (secos), facilitando, com isso, a secagem. Compreende, portanto, as operações de lavagem (opcional), secagem, armazenamento e beneficiamento.

Já o preparo por via úmida é feito a partir de frutos maduros requerendo assim, colheitas especiais (a dedo) ou, então, os cafés colhidos por derrça normal, seguidos de pré-separação. O processo compreende a lavagem (opcional), o despulpamento, com degomagem, onde ocorre a remoção da mucilagem (goma açucarada, rica em pectina, muito higroscópica), que pode ser feita por fermentação natural, por meios mecânicos, por meios químicos e pela combinação mecânico-química. Após esta etapa, se faz necessário, a secagem, o armazenamento e o beneficiamento.

O café processado por via seca é mais doce e encorpado, pois os açúcares presentes na casca e na mucilagem migram para o interior do grão. Já o café processado pela via úmida será mais fraco e com menos corpo, pois o café é torrado sem os revestimentos que dão sabores ao grão. A Figura 2 mostra as diferentes partes do fruto e do grão de café⁵.

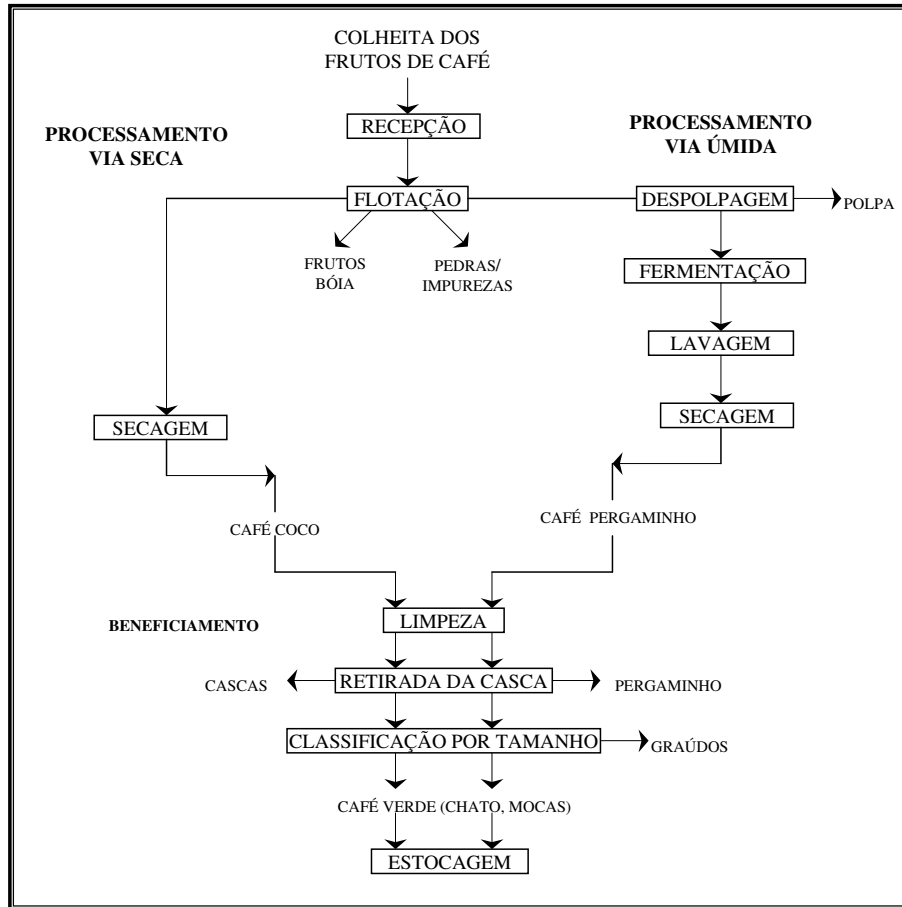


FIGURA 1. FLUXOGRAMA ILUSTRANDO OS ESTÁGIOS DE PROCESSAMENTO DO CAFÉ.

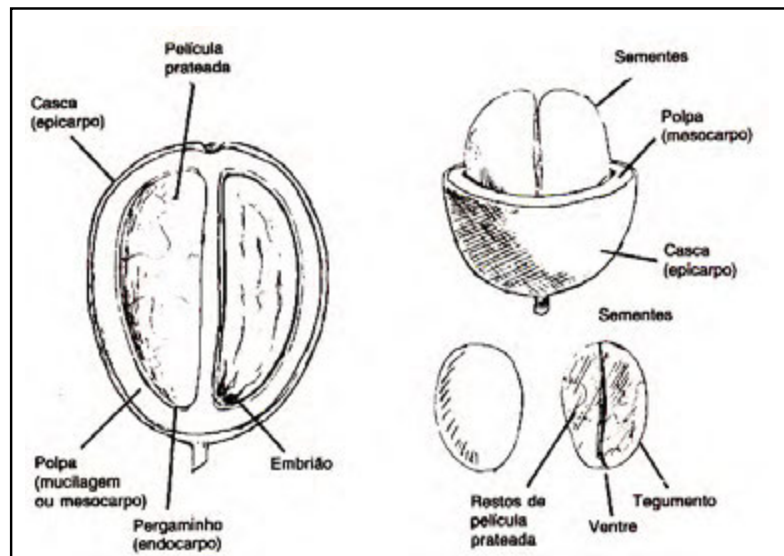


FIGURA 2. DIFERENTES PARTES DO FRUTO E DO GRÃO DE CAFÉ.

2.1. COLHEITA

A época da colheita e o modo pelo qual é efetuada exercem grande influência sobre a qualidade do café. A colheita deve ser iniciada quando a maior parte dos frutos estiver madura. Se antecipada, quando grande parte dos frutos ainda está verde, causa prejuízos, devido à perda de peso e de qualidade do café. Se efetuado muito tarde, maior será a incidência de grãos pretos e ardidos, considerados, juntamente com os verdes os de piores defeitos do café⁴. A Figura 3 mostra os frutos de café cereja e os frutos em diferentes estágios de maturação.

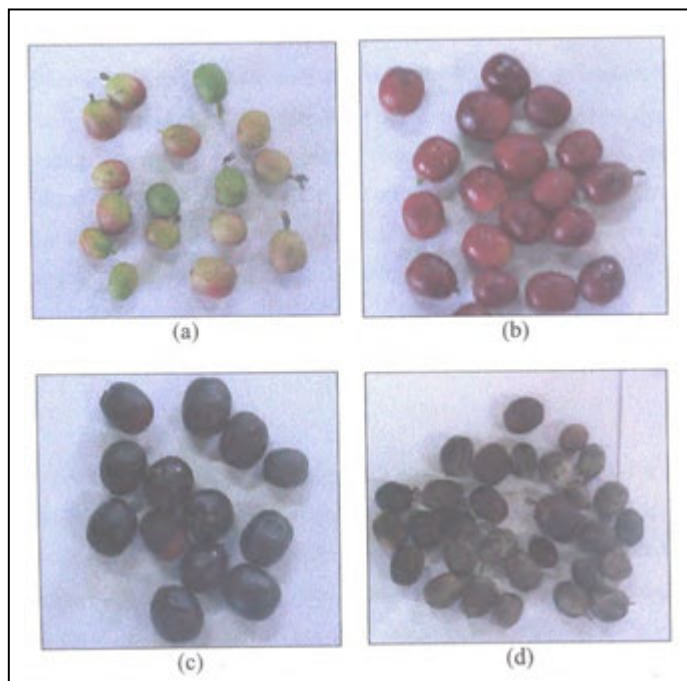


FIGURA 3. FRUTOS DE CAFÉ EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE MATURAÇÃO: (A) FRUTOS VERDES; (B) CAFÉ CEREJA; (C) FRUTOS PASSAS; (D) FRUTOS SECOS⁶.

A maturação desuniforme dos frutos do cafeeiro tem como consequência a queda na qualidade final do produto ou a colheita escalonada, o que aumentaria o custo de produção.

Na tentativa de uniformizar a maturação, produtos químicos com base na síntese de etileno, têm sido recomendados. Entretanto, os resultados advindos dessa prática não são consistentes, uma vez que a ação destes hormônios depende do seu teor endógeno, das condições climáticas e de outros fatores.

Em virtude desses fatos e partindo do princípio de que um estresse moderado leva, de maneira geral, a produção desejada de etileno e/ou de ácido abscísico, ALVES et al (2003)⁷, estudou o efeito da uniformidade da maturação dos frutos no momento da colheita submetendo uma lavoura de café ao estímulo mecânico provocado pelo vento. Os resultados permitiram concluir que os estímulos proporcionaram uma menor porcentagem de frutos verdes com predomínio de frutos passas e secos e por último, cerejas. Quanto à época de aplicação dos tratamentos, verificou-se que apenas uma aplicação desses estímulos (vento) no período da floração ou no período de pré-colheita, foi suficiente para antecipar e homogeneizar a maturação dos frutos.

Existem três tipos de colheita: a dedo, por derrça e mecânica. A escolha do tipo de colheita depende das condições climáticas da disponibilidade de equipamentos, do tipo do solo, do tipo de cultura (idade, variedade e altura das plantas) e do processo de preparo a ser adotado⁵.

A colheita a dedo consiste na coleta apenas dos frutos maduros, tendo em vista o preparo de cafés despulpados. É um processo indicado para as regiões em que a maturação é muito desuniforme ou onde o período de colheita é chuvoso.

A qualidade do café colhido por esse processo é muito boa, já que os frutos são mais uniformes sem grãos imperfeitos e sem impurezas, dependendo, no entanto dos cuidados em seu preparo, principalmente, no que diz respeito ao despulpamento. O rendimento desta colheita é baixo, exigindo muita mão de obra e seu custo é bastante elevado.

A colheita por derrça compreende a derrubada dos frutos no chão (derrça no chão) ou sobre panos (derrça no pano), o rastelamento, o levantamento e a abanação. Este tipo de colheita vem sendo utilizada no Brasil, em regiões montanhosa como a do Sul de Minas.

A abanação é uma etapa indispensável na colheita por derrça para obtenção de um produto final de melhor qualidade. Pois além da eliminação de impurezas que normalmente acompanham os frutos após a colheita, tais como, terra, terrões, pedras, galhos e folhas, a abanação evita também, problemas nas operações de

secagem e beneficiamento, diminuindo assim, o desgaste dos equipamentos envolvidos no processo⁸.

A colheita mecânica vem sendo usada extensivamente em regiões planas como do cerrado, pois permite melhor programação e racionalização dos trabalhos. Por outro lado, este método provoca alguns prejuízos como a desfolhagem e as machucaduras que proporcionam as brotações indevidas e os ataques de microorganismos que afetam diretamente a produtividade dos cafeeiros.

2.2. SECAGEM

No Brasil, o sistema tradicional usado para a colheita do café resulta em um produto desuniforme em razão da heterogeneidade da maturação dos frutos. O café em geral, é colhido quando a porcentagem de frutos verdes está abaixo de 15 % e o teor de umidade em torno de 55 a 70 % b.u. (base úmida). Devido à alta umidade no momento da colheita, os frutos do café apresentam condições favoráveis a alterações deteriorativas em decorrência da respiração, oxidações, fermentações e desenvolvimento de fungos e bactérias^{2,9}.

A homogeneização do café somente será conseguida com a adoção de técnicas adequadas na pós-colheita, como lavagem, separação e secagem lenta ou parcelada. Entre estes fatores a secagem é uma das mais importantes fases no processamento do café, tanto sob o aspecto de consumo de energia como na influência que essa operação tem sobre a qualidade final do produto.

São vários os fatores que influenciam a secagem do café: método de secagem, temperatura e umidade relativa do ar, velocidade do ar e tempo. A falta do controle destes fatores pode comprometer a qualidade do produto final¹⁰.

Existem dois tipos de secagem: a natural, sendo realizada na própria planta, e a artificial que pode ser realizada em terreiros ou em secadores mecânicos.

A secagem natural consiste na exposição do produto a condições ambientes de radiação solar, vento e temperatura. Este tipo de secagem é, muitas das vezes, dificultadas por períodos de baixas taxas de radiação solar e temperatura, além de pequena incidência de vento e elevado índice de nebulosidade. Outro fator a ser

considerado é a possibilidade de degradação do produto em virtude do ataque de microorganismos. Desta maneira, a secagem artificial é empregada largamente pelos produtores rurais.

A secagem artificial com alta temperatura teve maior impulso, no Brasil, somente a partir da década de sessenta, com o aparecimento de secadores de grande porte. No entanto, apesar de novas tecnologias de secagem terem sido desenvolvidas e de vários tipos de secadores encontrarem-se à disposição dos agricultores, a secagem em terreiros é, ainda, muito utilizada.

A pré-secagem em terreiro tem sido recomendada tecnicamente, até que o café atinja cerca de 30 % b.u. (base úmida), diminuindo-se assim o gasto de energia na secagem mecânica. Ressalva-se, no entanto, que principalmente os pequenos produtores rurais utilizam, em sua maioria, a secagem completa em terreiro.

Esse processo de secagem é um método bastante tradicional, utilizada desde o início da cafeicultura. Este tipo de secagem é muito trabalhosa, lenta e depende de condições climáticas favoráveis. Assim, com o aumento do volume de produção, a secagem em terreiros passa a se tornar um problema para a cadeia produtiva do café¹¹.

Tradicionalmente, os terreiros são de chão batido, de cimento ou de asfalto. Recentemente, tem-se feito uso de leito suspenso e da lama asfáltica para secagem do café. A lama asfáltica esta sendo recomendada pela EMATER-MG em substituição ao asfalto, devido ao menor custo de implantação e à possível preservação das características de secagem do asfalto. Apresenta a inconveniência de ter pouca durabilidade, devido à sua espessura².

Se, por um lado, a secagem em terreiro demanda muito mais tempo que a secagem mecânica, por outro lado, a maioria dos equipamentos de secagem disponível no país apresenta, em geral, baixa eficiência e não foram projetados para o café, pois estes secadores são provenientes de modificações do secador contínuo de fluxo cruzado (onde o ar se movimenta numa direção perpendicular à dos grãos), utilizado para cereais. Eles são construídos com câmaras de descanso para homogeneização da umidade e recirculação do café tornando o processo

intermitente (há períodos de interrupção da passagem do ar de secagem através da massa granular) . Geralmente, estes secadores são de custo muito elevado, incompatíveis com o poder aquisitivo do pequeno e do médio produtor rural. Além disso, o custo operacional é elevado, por necessitar de energia para movimentar o café, aquecer e movimentar o ar^{12, 13}.

São vários os combustíveis usados no aquecimento do ar na secagem do café: GLP (gás liquefeito de petróleo), lenha, palha de café, entre outros.

Entre os combustíveis utilizados na secagem a alta temperatura tem-se feito uso mais recentemente do GLP. Porém, diante do contexto mundial atual e por ser um produto derivado do petróleo seu preço tem se elevado muito, restringindo o seu uso como combustível para o aquecimento do ar de secagem. Sua principal vantagem é a praticidade no manuseio e a constância no fornecimento de calor, além de possuir boa eficiência térmica (60 %) e um poder calorífico alto (47440 KJkg⁻¹) em relação à lenha¹⁴.

A lenha possui como vantagem a possibilidade do emprego de mão-de-obra não qualificada, porém possui baixa eficiência térmica (17 %) e baixo poder calorífico (13000 KJkg⁻¹) quando comparada ao GLP. Além disso, o uso da lenha apresenta sérias limitações no que se refere à questão ambiental. Podendo produzir resíduos poluentes provenientes da queima incompleta, diminui a área coberta por vegetação nativa podendo causar sérios impactos na fauna e na estabilização dos mananciais aquáticos⁹.

2.3. TORREFAÇÃO

A torrefação é um ponto importante a ser considerado, pois com ela há o desenvolvimento do sabor e aroma característicos, cujo desenvolvimento ocorre através de alterações físicas e químicas, ou seja, é o que vai proporcionar uma bebida impactante ao paladar e olfato¹⁵.

Na torrefação há uma expressiva perda de matéria seca, principalmente na forma de gás carbônico e outros voláteis da reação de pirólise. De um modo geral pode-se correlacionar a perda de matéria seca com o grau de torrefação:

torrefação clara, perda de 3 a 5 % (mais a perda da umidade do grão); torrefação média, 5 a 8 %; torrefação escura, 8 a 14 %.

Durante a torrefação ocorrem alterações físicas, como a diminuição da densidade devido o aumento de volume dos grãos (popping), além disso, o café torrado torna-se poroso e quebradiço. Estes fenômenos dependem do grau e da velocidade de torrefação. Para uma torrefação variando de clara a escura, o peso do grão é reduzido em 16 a 22 % e seu volume pode aumentar de 30 até 100 %. Na torrefação marrom-escura perde-se cerca de 20 % do peso, sendo 9 a 10 % perda de água (que reduz de 11 a 12 % para 1,5 a 2 % no grão); 1 % devido a eliminação de películas e resíduos e 10 a 12 % pela perda de substância voláteis. Assim, para uma saca de 60 Kg de café, obtém-se cerca de 48 a 51 Kg de café torrado e moído¹⁶.

A primeira etapa do processo de torrefação consiste na eliminação da umidade. Em temperatura alta, acima de 140 °C (zona de torrefação) é alcançada a formação total do aroma. Temperaturas muito altas provocam a perda de aromas, devido a volatilização das substâncias aromáticas, e gostos, podendo, até mesmo ocorrer a carbonização dos grãos e sublimação parcial da cafeína. Quanto mais alta a temperatura final da torrefação, menos desejável será o aroma e mais forte o amargor. Da mesma forma, temperaturas de torrefação baixas não desenvolvem inteiramente aromas desejáveis^{17, 18}.

A avaliação do ponto de torra é realizada através de subseqüentes observações da cor desejada, ou ponto de torra desejado. Cada país possui um padrão de torra característico, no Brasil o café torrado deve ser com coloração marrom escura (torra média), porém, comercialmente ainda são encontrados cafés com torra escura (torra forte). Este fato não deve ser somente atribuído aos costumes do consumidor, mas também é utilizada com o intuito de mascarar a presença de defeitos ou alterações comuns em cafés usados comercialmente¹⁹.

A qualidade da matéria prima é fundamental para a obtenção de um bom café torrado. Para isso é importante que o produto apresente uma secagem homogênea, com grãos de tamanho uniforme, da mesma espécie e safra e não conter defeitos que prejudiquem a qualidade da bebida.

Segundo CAMARGO e TELLES Jr. (1953)²⁰, a homogeneidade da secagem influi na boa apresentação do café torrado. Os grãos mais secos atingem rapidamente o ponto de torrefação do que os mais úmidos, resultando em uma mistura heterogênea. Do mesmo modo, grãos de diversos tamanhos podem oferecer uma mistura idêntica pelo fato de que os grãos miúdos atingem o ponto mais rapidamente do que os graúdos.

2.4. ARMAZENAMENTO

Para suprir as demandas durante a entressafra ou então para que o produto adquira um melhor preço, grande parte da produção de café passa por um período de armazenamento. No Brasil, esse produto vem sendo armazenado em sacos de juta²¹.

COELHO et al (2001)²², avaliando a qualidade do café em função do tempo de armazenamento e de diferentes tipos de embalagens, afirmam que qualquer fator ambiental que altere a estrutura da membrana celular pode provocar uma rápida deterioração do café.

O branqueamento do café é o resultado da morte dos tecidos do grão. GODINHO et al (2000)²³, estudando as alterações ocorridas na coloração e na composição química dos cafés em coco e beneficiado, afirmam que dentre os fatores que afetam sua estabilidade e qualidade no armazenamento estão a temperatura e a umidade relativa do ar. Nesse sentido, estes autores estudaram o efeito dessas mesmas variáveis no branqueamento de grãos de café, combinando níveis de temperatura (10, 20, 30 e 40 °C) com os de umidade relativa (52, 67, 75 e 85 %), verificando que a perda de cor acentuou-se à medida que as condições de umidade relativa e temperatura do ar ambiente foram elevadas.

Ainda durante o armazenamento, a perda de matéria seca, associada à atividade respiratória dos grãos, pode estar intimamente relacionada à sua perda qualitativa. Segundo POPINIGS (1985)²⁴, a velocidade respiratória do grão é também influenciada pelo teor de umidade e pela temperatura, além da permeabilidade das membranas, tensão de oxigênio, presença de fungos e de luz.

Dentro deste contexto, o armazenamento de café em condições inadequadas é considerado um dos principais fatores determinantes de perdas qualitativas e quantitativas. Assim sendo, o conhecimento das técnicas de produção com qualidade e sua preservação no período pós-colheita são indispensáveis para a inserção ou permanência no exigente mercado da cafeicultura moderna.

2.5. CLASSIFICAÇÃO DO CAFÉ

A classificação do café é uma operação importante em nível comercial, pois através dela é determinada a qualidade do café, da qual depende o seu preço e a sua aceitação no mercado. Na classificação do café brasileiro, a avaliação compreende duas fases: a classificação por tipo (defeito) e a classificação pela qualidade (café, fava, peneira, aspecto, cor, seca, preparo, torrefação e bebida).

A classificação por tipos, compreende sete tipos de valores decrescentes, de 2 a 8, determinados em uma amostra de 300 gramas de café beneficiado, segundo as normas estabelecidas pela Tabela Oficial Brasileira de Classificação, (Anexo 1). A cada tipo corresponde um maior ou menor número de defeitos (grãos imperfeitos ou impurezas).

Na classificação por qualidade o café é classificado pela espécie ou variedade que lhe dá origem.

A fava indica o formato do grão de café, que podem ser chato ou moca. O chato é proveniente de frutos apresentando duas sementes com desenvolvimento normal. Já o moca é oriundo da falta de fecundação de um óvulo, restando apenas uma semente por fruto, que se desenvolve ocupando o vazio deixado pela outra semente, ficando com a forma arredondada e mais comprida. O café Conillon (Robusta), apresenta elevada porcentagem de grãos moca.

Na classificação por peneira os grãos são selecionados conforme as dimensões dos crivos das peneiras que retêm.

O aspecto do café é avaliado através de inspeção visual feita pelo classificador, podendo ser: bom, regular ou mau. O aspecto é bom quando a maioria dos grãos são perfeitos, uniforme no tamanho, na cor e na seca. É mau quando algumas ou todas essas características não são uniformes, verificando-se,

além disso, a presença de grãos defeituosos. É regular, quando apresenta condições intermediárias.

A cor é determinada pelas tonalidades do café, podendo ser: verde-cana, verde-azulado (muito desejado nos despolidos), verde-claro, amarelo-claro, esbranquiçado, entre outras tonalidades.

A seca também é avaliada visualmente, podendo ser classificada como boa, regular ou má. A seca boa é aquela que confere aos grãos uniformidade de cor e de consistência. Já a seca má é aquela em decorrência da qual os grãos se apresentem manchados ou úmidos. A seca regular é intermediária.

Quanto ao preparo, classifica-se o café como terreiro ou despolido, podendo-se reconhecer o sistema de sua preparação pela cor dos grãos e pelo aspecto da “película prateada”.

A aparência do café verde após a torrefação amostral (geralmente para uma cor média ou clara) é também usada para a avaliação da qualidade. O Brasil possui uma avaliação em termos do número de defeitos observados em 100 gramas de grãos torrados, com termos característicos: torrefação fina (0-1 defeito); torrefação boa para fina (2-5 defeitos); torrefação boa (8-10 defeitos); torrefação má (mais de 12 defeitos). Os defeitos incluem particularmente aos assim chamados grãos pálidos, mas também aqueles marcadamente diferentes da média de cor e grãos estragados por insetos.

Os defeitos não observados no café crus podem aparecer na torração, sendo que os grãos verdes e ardidos ficam amarelados e os grãos pretos apresentam carbonizados; os quebrados, os conchas e os mal granados, devido ao volume reduzido em relação aos grãos perfeitos, tornam-se escuros.

A análise sensorial ou prova da xícara é realizada desde 1917. Esta técnica consiste na infusão do café torrado (torra fraca também denominada americana) e moído apresentando granulação mais grossa na proporção de 10 gramas de pó para 100 mL de água pura a ebulição. Posteriormente, esta infusão é degustada por especialistas.

A análise sensorial aliada as outras propriedades físicas, leva em consideração o aroma, corpo, acidez, doçura, amargor e todo e qualquer gosto

estranho à bebida. Assim, conhecendo os parâmetros (Tabela 1), a bebida é classificada em: estritamente mole, mole, dura, riada, rio e rio zona.

Os procedimentos rotineiramente utilizados nas avaliações qualitativas de cafés são de caráter subjetivo e, portanto, se faz necessário estabelecer uma relação entre os componentes físico-químicos e químicos do grão, possibilitando classificar de forma objetiva os cafés quanto à qualidade conferindo assim, maior segurança.

Tabela 1. Parâmetros das bebidas para o teste da xícara.

CLASSIFICAÇÃO DA BEBIDA	CARACTERÍSTICAS
Mole	Gosto agradável, doce e suave.
Estritamente Mole	Possui as mesmas características da bebida Mole, porém mais acentuada.
Dura	Gosto acre, adstringente, áspero e sem paladares estranhos.
Riada	Possui em leve sabor típico de iodofórmio.
Rio	Apresenta cheiro e gosto acentuados de iodofórmio.
Rio Zona	Possui características bem mais acentuadas do que as da bebida Rio.

Com o intuito de complementar o teste de degustação (prova da xícara), CARVALHO et al. (1994)²⁶ relacionaram a classificação da bebida do café com a atividade da polifenoloxidase, Tabela 2.

Atualmente, foram fabricados nanofilmes poliméricos ultrafinos através da técnica de automontagem (self-assembly) de um polímero derivado da polianilina complexado com outros materiais sensíveis (lignina sulfonada e lipídios) para a formação de uma língua eletrônica composta por nove unidades sensoriais capazes de diferenciar e classificar de maneira simples, rápida e contínua, sem a necessidade de análises laboratoriais complexas e apresentando uma sensibilidade até mil vezes maior que o limite de detecção biológico da língua humana para os paladares padrões (salgado, doce, amargo e azedo) em água pura²⁷.

Tabela 2. Relação da atividade da polifenoloxidase com a classificação da bebida²⁶.

CLASSIFICAÇÃO DA BEBIDA	FAIXA DA ATIVIDADE DA POLIFENOLOXIDASE EM $\mu\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$
Estritamente Mole	67,66 – 74,66
Mole	64,16 – 67,66
Dura	55,99 – 62,99
Riada	37,33 – 53,66
Rio	36,19 – 47,83
Rio Zona	Valores inferiores aos do Rio

2.6. CLASSIFICAÇÃO POR CATEGORIA DE QUALIDADE

Existe três categorias de cafés: cafés Gourmet, Superiores e Tradicionais. Os cafés Gourmet são aqueles constituídos de cafés 100 % arabica de origem única ou blendados, de bebidas apenas mole ou estritamente mole. Os cafés Superiores são aqueles constituídos de café arábica ou blendados com café robusta/conillon de bebida dura a mole. Os cafés Tradicionais são aqueles constituídos de cafés arabica ou blendados com robusta/conillon, com bebida mole a rio. A Tabela 3 apresentam as características sensoriais e qualidade global da bebida.

Tabela 3. Características sensoriais e qualidade global da bebida.

CARACTERÍSTICAS	GOURMET	SUPERIOR	TRADICIONAL
AROMA	Característico, marcante e intenso	Característico	Fraco a moderado
ACIDEZ	Baixa a alta	Baixa a moderada	Baixa
AMARGOR	Típico	Moderado	Fraco a moderado intenso
SABOR	Característico, equilibrado e limpo	Característico e equilibrado	Razoavelmente característico
SABOR ESTRANHO	Livres de sabores estranhos	Livre de sabor de fermentado, mofado e de terra	Moderado
ADSTRIGÊNCIA	Nenhuma	Baixa	Moderada
CORPO	Encorpado, redondo e suave	Razoavelmente encorpado	Pouca encorpada a encorpada
QUALIDADE GLOBAL	Muito bom a excelente	Razoavelmente bom a bom	Regular a ligeiramente bom

3. FATORES QUE INFLUÊNCIAM A QUALIDADE DO CAFÉ

Ofertar qualidade ao consumidor brasileiro não tem sido uma tarefa fácil para os agentes envolvidos na cadeia produtiva, principalmente no que diz respeito ao retrospecto histórico do agronegócio do café no Brasil, em razão do mercado interno consumir cafés considerados de qualidade inferior aos padrões de qualidade “especiais”, que os classificam para as exportações. Entretanto, nos últimos 10 anos, o Brasil está começando a marcar lentamente presença no mercado dos cafés de qualidade²⁸.

A produção de café dirigida a esses mercados diferenciados requer maior atenção e dedicação por parte do cafeicultor nas diversas etapas do sistema de produção, colheita e processamento, desde que os atuais procedimentos de avaliação comercial da qualidade do café sejam pautados nas características físicas, com a classificação pelo tipo, pela peneira, pela cor e pelos atributos sensoriais de sabor e aroma da bebida²⁹.

Entre os vários fatores que influenciam a qualidade do café, destaca-se a presença de grãos defeituosos. Poucas informações existem sobre as causas e a origem dos defeitos pretos, verdes e ardidos (PVA), que são os mais indesejáveis, sendo apenas conhecida a influência prejudicial desses para o aspecto, a torrefação e principalmente para a bebida de café³⁰.

O defeito preto é caracterizado pela cor preta-opaco do grão; o ardido pela cor parda ou marrom do grão e o verde pela cor verde-cana da película prateada. Os grãos defeituosos, além dos danos que causam à qualidade do café, trazem prejuízos de ordem econômica, por pesarem menos do que os grãos sadios³¹.

Os defeitos podem ser de natureza intrínseca, constituindo-se de grãos alterados (os pretos, os ardidos, os verdes, os chochos, os mal granados) ou extrínseca, compondo-se de elementos estranhos ao café beneficiados (coco, marinho, casca, e pedras)³². Na Tabela 4 pode-se verificar os diferentes defeitos e a sua origem.

Em 1956, Bittancourt observou que a ocorrência de processos fermentativos durante o processamento do grão induz a formação de grãos pretos e a

deterioração da qualidade da bebida²⁸. Assim, para preservar uma bebida de finíssimo paladar, será necessário que durante a secagem o café não sofra nenhuma fermentação em sua polpa açucarada e mucilagínosa, pois segundo Scholz et al (2000), devido a sua composição química com altos teores de açúcares e mucilagens, o fruto de café úmido se constitui em um meio de cultura rico, propício para o desenvolvimento de microorganismos³³.

Tabela 4. Principais defeitos do café, causas, modo de evitar e prejuízos³².

NATUREZA	CAUSA	MODO DE EVITAR E ELIMINAR	PREJUÍZOS NA QUALIDADE
Preto	Permanência prolongada dos frutos no pé e contato com o chão	Colheita racional, catação manual ou eletrônica	Aspecto, cor torração e bebida
Ardido	Colheita de frutos verdes e permanência prolongada dos frutos no pé ou em contato com o chão	Colheita racional, catação manual ou eletrônica	Aspecto, cor torração e bebida
Verde	Colheita de frutos verdes	Colheita em época certa. Emprego de separador de verdes, catação.	Aspecto, cor torração e bebida
Concha	Problema genético da variedade e efeito climático	Manejo racional da cultura. No beneficiamento e na catação manual ou mecânica	Aspecto e torração
Chocho	Problema genéticos, climáticos (seca) e carência nutricional	Troca de variedade e manejo racional de cultura. Ventilação adequada no benefício. Catação manual ou mecânica.	Aspecto e torração
Mal granado	Problema climáticos (seca) e carência nutricional	Nutrição adequada e irrigação. Separação no beneficiamento. Catação manual ou mecânica.	Aspecto e torração
Brocado	Ataque da broca-do-café	Controle à broca. Catação manual ou mecânica.	Aspecto
Quebrado	Seca inadequada e má regulagem do descascador	Secador adequado. Regulagem dos ventiladores. Catação manual ou mecânica.	Aspecto e torração
Coco e marinho	Má regulagem do descascador	Regulagem do descascador. Separação no beneficiamento e catação manual	Aspecto e torração
Paus, pedras, torrões e cascas	Colheita por derrça no chão e abanação malfeita	Colheita por derrça no pano, emprego de lavadores e seletores. Regulagem do catador e da ventilação no beneficiamento. Catação manual.	Aspecto e torração

Quando os frutos estão úmidos observa-se uma sucessão de fermentações favorecidas pelas condições anaeróbicas. Primeiramente ocorre fermentação

alcoólica (odor de álcool etílico), e em seguida ocorre a fermentação acética (odor de vinagre). O manejo inadequado do café levará a fermentação butírica, caracterizada pelo odor desagradável, a qual é uma das principais causas da deterioração do café e da má qualidade da bebida. Se a fermentação atingir o endoplasma ocorre à degradação de componentes do grão que alteram negativamente o aroma e o sabor da bebida de café quando a fermentação se restringe somente a polpa ocorre degradação dos açúcares da mucilagem com a formação dos ácidos lácticos e acéticos.

4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ

A complexidade da composição química do fruto que contém aminoácidos, proteínas, cafeína e outros alcalóides, triglicerídios, açúcares, dextrina, pentosanas, galactomananas, celulose, ácido caféico, ácidos clorogênicos, minerais e um complexo multienzimático que ao atuar sobre alguns desses constituintes, dá como produto de reações, compostos que interferirão no sabor e odor do mesmo, dificultando o estabelecimento do protocolo de determinação laboratorial da qualidade do café.

A composição química do café varia de acordo com a espécie e essa diferença contribui para que os grãos crus quando submetidos os tratamentos térmicos, forneçam bebidas com características sensoriais diferenciadas^{34, 35}. Tabela 5.

O café contém muitas substâncias macromoleculares coloidais hidrofílicas como as proteínas e os polissacarídeos. As proteínas, no café, estão livres no citoplasma ou ligadas a polissacarídeos da parede celular, sendo desnaturada durante a torração. O teor de proteínas do café cru pode variar com a idade e variedade da planta e também com o estágio de maturação dos frutos. A determinação do teor protéico se baseia na quantidade de nitrogênio total, e pode limitar as interpretações por possibilitar a interferências de outros compostos nitrogenados, como a cafeína, trigonelina, pigmentos e outros^{36, 37}.

O café cru contém diversos açúcares de baixa massa molecular (tri, bi e monossacarídeos). O total de açúcares redutores no café arábica é em torno de

0,1 base seca (bs), sendo que a porcentagem de glicose é 0,030 a 0,038 % (bs) e de frutose é 0,023 a 0,030 % (bs).

Tabela 5. Composição química do grão de café cru, em g %³⁵.

COMPONENTES	CAFÉ ARABICA	CAFÉ ROBUSTA
Cafeína	1,2	2,2
Trigonelina	1,0	0,7
Cinzas	4,2	4,4
Ácidos :		
Clorogênicos total	6,5	10,0
Alifáticos	1,0	1,0
Quínico	0,4	0,4
Açúcares:		
Sacarose	8,0	4,0
Redutores	0,1	0,4
Polissacarídeos	44,0	48,0
Lignina	3,0	3,0
Pectina	2,0	2,0
Proteína	11,0	11,0
Aminoácidos livres	0,5	0,8
Lipídeos	16,0	10,0

Durante o processo de torrefação os polissacarídeos se decompõem, sendo assim, sua porcentagem no café pode variar de 24 a 30 %, dependendo do grau de torrefação. Já a sacarose é perdida rapidamente durante esse processo, permanecendo apenas cerca de 3 a 4 % (em relação à composição inicial), após a torrefação clara. Na torrefação regular, a quantidade remanescente de sacarose no grão é de 1 % e na torrefação escura toda a sacarose reage para formar outros compostos.

A fibra é constituída principalmente por celulose, lignina e hemicelulose, componentes da parede celular responsáveis pela sustentação vegetal. A lignina está relacionada ainda, a mecanismos de defesa da planta.

Os polifenóis, responsáveis pela adstringência dos frutos, no caso do café, interferem fortemente no seu aroma e sabor do produto final. De maneira geral, o teor dessas substâncias tende a diminuir com a qualidade do café.

As substâncias minerais encontram-se presentes em um nível muito baixo. O potássio é o principal constituinte das cinzas alcançando cerca de 41 % do total. Cálcio, magnésio, fósforo e enxofre estão presentes em menores quantidades.

Existem também traços de outros elementos químicos como manganês de 25 a 60 ppm e cobre de 1 a 33 ppm³⁸.

4.1. CAFEÍNA

Dentre os componentes do café, a cafeína (1,3,7-trimetilxantina) sempre recebeu maior atenção, devido as suas conhecidas propriedades fisiológicas e farmacológicas, principalmente em relação ao seu efeito na redução do sono e as suas propriedades estimulantes. Embora seja conhecido seu característico sabor amargo e sua alta estabilidade térmica o que promove sua elevada retenção após o processo de torrefação, não existe uma clara definição de sua participação sensorial na bebida do café^{39, 40}. A estrutura química da cafeína é apresentada na Figura 4.

Este composto é o principal alcalóide presente no café, porém quantidades diminutas de teofilina (1,3-dimetilxantina) e teobromina (3,7-dimetilxantina) também estão presentes. Os três alcalóides mencionados contêm um esqueleto de purina que é amplamente difundido pela natureza, sendo detectado em componentes metabólicos importantes, tais como a xantina, ácidos nucleicos e ácido úrico. O conteúdo de cafeína no café verde varia amplamente de uma espécie para outra, geralmente, o café robusta apresenta um conteúdo de cafeína mais elevado do que o café arábica é possível também, encontrar variações dentro de uma mesma espécie ou variações relacionadas à utilização de diferentes métodos analíticos⁴¹.

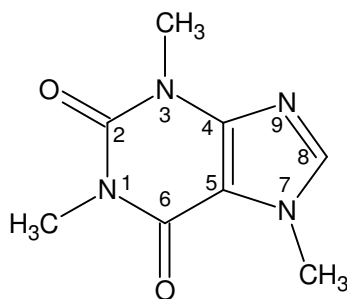


FIGURA 4. ESTRUTURA DA CAFEÍNA

Durante a torrefação do café ocorre uma modesta perda de cafeína, apesar da temperatura do grão do café durante a torrefação ser superior ao ponto de sublimação da cafeína. As razões para esta pequena perda são complexas, sendo as duas maiores contribuições: o aumento da pressão no interior do grão, aumentando o ponto de sublimação da cafeína e uma baixa taxa de difusão do vapor através das camadas externas do fruto. Além disso, devido às condições ácidas no interior do grão pode-se formar sais com a cafeína, porém esses sais são relativamente fracos e se decompõem influenciando pouco no processo de sublimação^{42, 43}.

4.2. ÁCIDOS CLOROGÊNICOS

Atualmente, de acordo com a sistematização de Cifford, pode-se dizer que os ácidos clorogênicos (ACGs) são um conjunto de 5 grupos principais de compostos fenólicos e seus isômeros formados principalmente, pela esterificação do ácido quínico com um dos seguintes ácidos derivados do ácido cinâmico: o ácido cafeico, o ferúlico, ou o p-cumárico. Estes grupos são ácidos cafeoilquínicos com três isômeros principais (3, 4, 5); os ácidos dicafeoilquínicos cujos isômeros principais são 3, 4; 3, 5; 4, 5; ácidos feruloilquínicos (3, 4, 5); ácidos p-cumaroilquínicos e os ácidos cafeoilfuruloilquínicos^{35, 44, 45}. A Figura 5 mostra algumas estruturas dos ácidos clorogênicos.

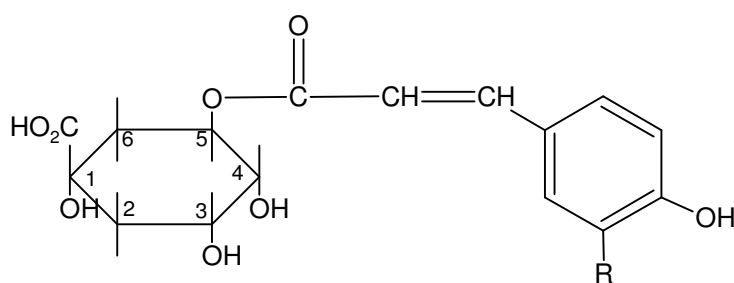


Figura 5. Estrutura dos ácidos clorogênicos.

R= OH, ácido 5-cafeoilquínico (ACQ);

R= H, ácido 5-p-coumaroilquínico (ACoQ);

R= OCH₃, ácido 5-feruloilquínico (AFQ).

A esterificação é possível nos átomos de carbono 3 e 4.

Os ácidos clorogênicos, os principais compostos fenólicos presentes no café verde sofrem intensa degradação térmica, durante o processamento do grão, originando pigmentos e uma série de compostos voláteis, importantes para o flavor da bebida como fenol e o 4-vinilguaiacol⁴⁶.

O conteúdo total de ACGs varia conforme a espécie e a variedade do café, assim como de acordo com a técnica de extração e o método de análise. Estudos dos isômeros individuais, por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) descrevem valores de 5,8 %, 0,87% e 0,25% para os ácidos cafeoilquínico, dicafeoilquínico e o 5-feruloilquínico, respectivamente no café arábica. Já no café robusta, os resultados foram de 6,8 % para os ácidos cafeoilquínico, 1,4 % para os dicafeoilquínico e 0,6 % para o 5-feruloilquínico. Portanto, o 5-feruloilquínico foi o ácido predominante, representando 66 % do conteúdo total de ACGs no café arábica e 56 % no robusta⁴⁷.

Durante as últimas décadas, estudos *in vitro* e *in vivo* levaram os pesquisadores a atribuir diferentes funções farmacológicas aos ACGs, tais como a ligação de centros opióides do cérebro; atividade de inibitória sobre as intergrases que participam na replicação do vírus HIV; indução da diminuição dos níveis sanguíneos de glucose, por meio da inibição da enzima glicose-6-fosfatase; efeito indutor na replicação e na mobilidade de macrófagos de camundongos, o que acarretaria um aumento da imunidade e características anti-mutagênica³⁵.

4.3. TRIGONELINA

A trigonelina (Figura 6) é uma *N-metil-betaína*, importante para o sabor e aroma do café. Ela contribui para o aroma por meio da formação de produtos de degradação durante a torra e, entre esses produtos, estão os derivados da piridina e do pirrol⁴⁸.

A trigonelina, assim como, os ácidos clorogênicos e a cafeína são facilmente solubilizados em água quente e, portanto, estão presentes na bebida do café, em teores dependentes de suas estabilidades aos processos degradativos que ocorrem durante a torrefação⁴⁶.

O café é um dos únicos produtos que, mediante um processo drástico como a torrefação, produz uma vitamina importante para o metabolismo humano, a niacina. Durante a torrefação, a trigonelina sofre desmetilação para formar a niacina, em quantidades que podem chegar próximo a 200 mg.Kg⁻¹ de café torrado⁴⁷.

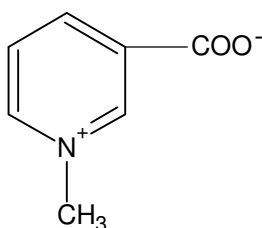


FIGURA 6. ESTRUTURA DA TRIGONELINA.

5. COMPONENTES VOLÁTEIS DO CAFÉ TORRADO

A qualidade da bebida café, caracterizada por seu sabor e aroma, é influenciada por diversos fatores pré e pós-colheita que garantem a expressão final da qualidade do produto⁴⁹.

Uma característica interessante da bebida do café é o fato de não possuir valor nutricional relevante, sendo consumido basicamente devido aos efeitos fisiológicos e psicológicos relacionados à presença da cafeína e, principalmente, pelo prazer e satisfação que seu flavor, ou seja, aroma e sabor são capazes de proporcionar. Dos dois atributos sensoriais mencionados acima, o aroma é indubitavelmente o mais complexo. Enquanto a sensação do sabor é relativamente simples, pois existem apenas quatro variantes: amargo, salgado, ácido e doce (com talvez características adstringentes) as modalidades de aroma ainda estão sendo intensamente discutidas nos meios científicos^{43, 50}.

O aroma do café é formado por uma mistura extremamente complexa de inúmeros compostos voláteis que apresentam qualidades de aroma, intensidades e concentrações diferentes. Dessa maneira, a contribuição de cada um desses compostos voláteis para o aroma final do café é bem variada, podendo ainda ocorrer interações sinérgicas e antagônicas entre esses diferentes compostos. Esses compostos voláteis são gerados basicamente durante a torrefação do café

verde. O café processado contém mais compostos voláteis do que qualquer outro alimento ou bebida (aproximadamente mil compostos voláteis já foram identificados nesse produto)³⁵. TRUGO e et al. (1998 e 2000)^{43, 51}, classificaram os compostos heterocíclicos em dois grupos, o grupo dos heterocíclicos e o grupo que abrangem os alifáticos alicíclicos e aromáticos. Tabela 6.

Tabela 6. Componentes voláteis do café torrado.

COMPONENTES VOLÁTEIS DO CAFÉ TORRADO	
Alifáticos, alicíclicos e aromáticos	Heterocíclicos
Fenóis	Furanos
Aldeídos	Pirróis
Cetonas	Oxazois
Álcoois	Tiofenos
Éteres	Piridinas
Hidrocarbonetos	Pirazinas
Ácidos orgânicos	
Anidridos	
Ésteres	
Lactonas	
Aminas	
Compostos que contém enxofre (sulfetos e disulfetos)	

5.1. COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS

5.1.1. FURANOS

Os furanos são compostos heterocíclicos encontrados em grande quantidade no café torrado e incluem funções como aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois, éteres, ácidos e tióis. Os furanos mais abundantes encontrados no café torrado são: furil-2-metanol, 2-furfural, 2-metil-tetraidro-3-furanona, 2-acetil-furano, acetato de furila. Os furanos de maior impacto para o aroma dos cultivares de café arábica e robusta são: 4-hidroxi-2,5-dimetil-diidro-3-furanona, 3-hidroxi-4,5-dimetil-pentaidro-2-furanona, 5-etil-3-hidroxi-4-metil-2-furanona, 5-etil-4-hidroxi-2-metil-diidro-3-furanona^{52, 53}.

Estes compostos, são oriundos principalmente da degradação de glicídios presente no café⁵⁴. Mas, existem evidências de que os furanos também seriam formados na degradação de terpenos, porém, devido aos baixos teores de terpenos no café, estes devem participar de forma inexpressiva como precursores de furanos durante a torrefação. Recentemente, foi verificada a participação de polissacarídeos, sendo a arabinogalactana o principal polissacarídeo precursor de furanos no café⁵⁵.

Os furanos contribuem consideravelmente para as características do café torrado. O 2-tio-diidroximetil-furano, um composto de impacto para o aroma do café, em concentrações abaixo de $1\mu\text{g.L}^{-1}$ apresenta um aroma de café torrado fresco acima dessa concentração produz um aroma de café velho. O 5-metil-2-tio-hidroximetil-furano é responsável pelo odor característico de enxofre em concentrações acima de 5000 ng.L^{-1} . Os alquil-furanos também apresentam propriedades sensoriais que são importantes para a composição do aroma do café. O 2- etil-furano é responsável pelo aroma de matéria queimada. Já o furano e o 2-metil-furano fornecem um aroma similar ao do éter, o furfural um aroma de grama. As furanonas fornecem um aroma de caramelo e açúcar queimado. O 2-hidroximetil-furano está presente em grande quantidade no café submetido à torrefação muito forte e é um dos responsáveis pelo aroma amargo e de matéria queimada característicos desse café⁵¹.

5.1.2. PIRRÓIS

Os pirróis são compostos característicos de alimentos processados termicamente. Cerca de sessenta pirróis já foram identificados no café torrado na forma de alquil-pirróis (2-etil-pirrol, 2,5-dimetil-pirrol); acetil-pirróis (N-metil-2-acetil pirrol, 2-acetil-pirrol); alquil-formil-pirróis (1-metil-2-formil-pirrol, 1-etil-2-formil-pirrol); furil-pirróis e acil-pirróis.

Os pirróis podem ser formados a partir da reação de Maillard (condensação da carbonila de um glicídio redutor com um grupamento α -amino de um aminoácido), da degradação de Strecker (reação entre α -dicarbonilas e α -

aminoácidos), da pirolise de aminoácidos (glicina, arginina, lisina, serina, treonina), ou ainda da degradação da trigonelina⁵⁶.

Estes compostos apresentam propriedades sensoriais bem características. Foi constatada que os alquil e acil-pirróis apresentam um odor desagradável, porém os alquil-pirróis, em baixas concentrações, fornecem um aroma doce e levemente queimado. Já os acil-pirróis fornecem um odor semelhante ao de pão, enquanto os furil-pirróis foram relacionados ao aroma de cogumelos. O N-furil-2-metil-pirrol, considerado como um componente de impacto para o aroma do café torrado, é responsável pelo aroma de café torrado velho⁵¹.

5.1.3. OXAZÓIS E TIAZÓIS

Os oxazóis são compostos heterocíclicos contendo um átomo de nitrogênio e um outro de oxigênio. Já os tiazóis contêm um átomo de nitrogênio e um outro de enxofre. Cerca de vinte e nove oxazóis e vinte e sete tiazóis já foram identificados no café torrado⁵¹.

Apesar dos oxazóis serem formados exclusivamente por tratamento térmico o mecanismo exato de formação desses compostos ainda não é conhecido. Os tiazóis são formados via reação de Maillard entre a metionina, cisteína ou cistina (aminoácidos sulfurados) e açúcares redutores ou intermediários da reação de Maillard⁵⁶.

Embora os oxazóis sejam compostos característicos de alimentos processados termicamente, nenhum deles têm sido associado à percepção de queimado. Estes compostos possuem um aroma doce e semelhante ao de nozes. Já os tiazóis geralmente possuem um odor semelhante ao de vegetais, de carne, de matéria-torrada e de nozes. Até o momento nenhum oxazol ou tiazol foi identificado como componente de impacto para o aroma do café^{39, 57}.

5.1.4. TIOFENOS

Segundo a literatura, trinta e um tiofenos já foram identificados como componentes da fração volátil do café torrado, sendo que onze desses foram detectados exclusivamente no café. Como exemplo desses compostos podemos

citar o 4-etil-2-metil-tiofeno, o benzo-tiofeno, o 2-acetil-tiofeno, sendo este último o majoritário em termos de quantidade⁵⁸.

A formação dos tiofenos no café provavelmente está relacionada à presença de aminoácidos sulfurados. Esses aminoácidos sofrem degradação individual durante a torrefação e interagem com açúcares redutores e intermediários da reação de Maillard, resultando na formação de uma ampla variedade de compostos voláteis sulfurados⁵⁹.

Foi atribuído aos tiofenos um aroma de cebola, de mostarda e também um aroma sulfuroso, porém aos seus ésteres, aldeídos e cetonas foram atribuídos um aroma doce, de mel, de caramelo. De modo geral, é sabido que o tiofeno apresenta um odor um tanto quanto semelhante ao do benzeno. Uma semelhança mais pronunciada foi observada entre o p-xileno e o 2,5-dimetil-tiofeno. Segundo dados da literatura, o 3-metil-2-acetil-tiofeno apresenta um aroma semelhante ao do café, sendo considerado um dos possíveis compostos voláteis de impacto para o aroma desse produto⁵¹.

5.1.5. PIRAZINAS

As pirazinas são compostos aromáticos contendo dois átomos de nitrogênios nas posições 1 e 4 de um anel de seis membros. Esses compostos voláteis são característicos de alimentos submetidos a tratamento térmico, com exceção das metóxi-pirazinas, que são encontradas geralmente nos vegetais não processados. Isso ocorre, porque as metóxi-pirazinas são normalmente degradadas durante a torrefação do café verde. Atualmente, mais de oitenta pirazinas já foram identificadas como componente da fração volátil do café torrado⁵¹.

O conteúdo de alqui-pirazinas é proporcional ao grau de torrefação. Esse conteúdo aumenta, até um certo limite, à medida que a temperatura aumenta. Quando essa torrefação é muito prolongada começa a ocorrer degradação dessas pirazinas. Geralmente maiores quantidades de pirazinas devem ser encontradas em cafés submetidos à torrefação leve e moderada. Recentemente, foi demonstrado que as razões entre a 2-metil/2,5-dimetil-pirazinas e a 2-metil/2,6-

dimetil-pirazina podem ser de grande utilidade para o monitoramento da torrefação do café^{39, 60}.

Do grupo das alquil-pirazinas, destacam-se as metil e dimetil-pirazinas, que segundo dados da literatura são as pirazinas majoritárias do café torrado. As pirazinas encontradas em maior quantidade no café torrado são, em ordem crescente: metil-pirazina, 2,6-dimetil-pirazina, 2,5-dimetil-pirazina, 2-etil-pirazina, trimetil-pirazina, 2-etil-5-metil-pirazina, pirazina e 2,3-dimetil-pirazina⁵⁸.

Através de estudos com sistemas de reação descobriu-se que as pirazinas podem ser geradas diretamente por reação de Maillard, por degradação de Strecker ou ainda por pirólise de hidróxi-aminoácidos⁵¹.

As pirazinas são componentes que apresentam propriedades sensoriais bem peculiares, sendo considerados flavorizantes importantes para a indústria de produtos alimentícios. As metóxi-pirazinas são odorantes potentes, sendo responsáveis pelo odor peculiar de grama, de café verde, de ervilha, de batata e de outros vegetais crus. As alquil-pirazinas apresentam propriedades sensoriais bem variadas. Segundo dados da literatura, a pirazina pode ser relacionada tanto a um aroma semelhante ao de milho, como também a um odor doce extremamente forte⁵¹.

As descrições odoríferas das dimetil-pirazinas, das dimetil-pirazinas, das etil-metil-pirazinas, variam bastante conforme a posição dos substituintes na molécula. Atribui-se a 2,3-dimetil-pirazina um aroma semelhante ao de óleo de linhaça, já a 2,5-dimetil-pirazina apresentou um aroma semelhante ao de grama e de nozes, e um odor característicos de éter foi descrito para a 2,6-dimetil-pirazina, a 2-etil-3-metil-pirazinas e a 2-etil-6-metil-pirazina apresentarão um aroma semelhante ao de nozes e de matéria queimada, respectivamente⁵¹.

5.1.6. PIRIDINAS

As piridinas são encontradas em alimentos submetidos à atividade microbiana ou a tratamento térmico. Segundo dados da literatura, a quantidade de piridinas no café torrado também depende do grau de torrefação. Entretanto, de

modo contrário às pirazinas, as quantidades de piridinas são maiores no café submetido à torrefação forte^{61, 62}.

Já foram identificados cerca de 12 piridinas, sendo, 6 alquil-piridinas. Esses compostos podem ser geradas por degradação térmica da trigonelina, por pirólise de aminoácidos, por degradação de Strecker ou ainda via reação de Maillard⁵¹.

As piridinas apresentam propriedades sensoriais peculiares, sendo associadas a um odor desagradável característico presentes nos alimentos. Segundo dados da literatura, a piridina foi uma das responsáveis pelo odor desagradável do café torrado velho. Já a 2-metil-piridina foi responsável por uma sensação adstringente semelhante a de avelã e a 2,3-dimetil-piridina por um odor relacionado ao de borracha e de matéria queimada^{61, 62}.

5.2. COMPONENTES ALIFÁTICOS, ALICÍCLICOS E AROMÁTICOS

5.2.1. FENÓIS

Os fenóis são compostos aromáticos encontrados geralmente em baixas concentrações no café torrado. A variedade e a concentração dos compostos fenólicos voláteis no café torrado variam de acordo, com o grau de torrefação, cafés submetidos à torrefação forte possuem maiores quantidades, tanto com relação à variedade quanto à concentração. Estes compostos também dependem da variedade do café, o café da espécie robusta, normalmente, apresenta um perfil de compostos fenólicos mais rico do que o da espécie arábica^{39, 63}.

Os fenóis encontrados em maior quantidade no café torrado são: o 4-vinil-guaiacol, o guaiacol, o fenol e os isômeros do cresol (o, m, p)^{58, 63}.

A principal via de formação dos compostos fenólicos voláteis parece ser a degradação dos ácidos fenólicos livres (ácidos p-cumárico, ferúlico, cafeico, químico), durante a torrefação do café, porém, estes compostos também podem ser formados a partir da degradação dos ácidos clorogênicos.

Os compostos fenólicos voláteis, de maneira geral, apresentam características sensoriais bem variadas, sendo responsáveis pelo odor de matéria-

queimada, de especiarias, de cravo, de fumo e também pela sensação de amargor e adstringência encontrados no café. Foi constatado que o 4-vinil-guaiacol possui um odor semelhante ao de cravo, já o guaiacol um aroma de matéria queimada. Estes dois compostos são considerados odorantes potentes para o café torrado, pois apresentam baixos limites de detecção, além de estarem presentes em concentrações relativamente altas no produto^{51, 64}.

5.2.2. ALDEÍDOS

Os aldeídos são compostos encontrados em grande quantidade no café torrado fresco, sendo perdidos em quantidades elevadas durante a estocagem. Essa perda está relacionada a volatilização e a reações de oxidação⁶⁵.

Segundo dados da literatura, a auto-oxidação de lipídios resulta na formação de aldeídos voláteis, tais como, o hexanal, o (Z)-2-nonenal, o (E)-2-nonenal que são oriundos da quebra de hidroperóxidos de lipídios. Outros aldeídos, como o metional e o 2-metil-propanal, têm sua origem relacionada a degradação de Strecker. A reação de Maillard também é considerada uma das vias de produção de aldeídos, como por exemplo o piruvaldeído⁴³.

Os aldeídos possuem características sensoriais bem diversificadas. O metanal, o etanal e o piruvaldeído apresentam aromas acres e pungentes, sendo indesejáveis em altas concentrações. Por outro lado, os aldeídos de cadeia longa normalmente apresentam um aroma agradável e suave de frutas e flores⁶⁶.

5.2.3. CETONAS

As cetonas de massa molecular baixa são abundantes e, da mesma forma que os aldeídos, diminuem durante a estocagem do café torrado. Nesse caso, a perda deve estar relacionada à volatilização desses compostos, uma vez que a oxidação dos mesmos é bem mais difícil que a dos aldeídos^{39, 67}.

Várias cetonas alifáticas (ex. butanona) e cíclica (ex. ciclopentanona), já foram identificadas na fração volátil do café torrado. As cetonas cíclicas poderiam ser provenientes da pirólise da sacarose. Outros estudos comprovaram que compostos carbocíclicos, como por exemplo a 2-hidróxi-3-metil-2-ciclopenteno-1-

ona (cicloteno), são característicos da pirólise de carboidratos. A auto-oxidação de lipídios, particularmente dos ácidos graxos insaturados, também está relacionada à produção de cetonas como, por exemplo, a 2,3-butanona e a hidroxiacetona. Já a β -damascenona (Figura 7) é um produto característicos da quebra de carotenóides (tetraterpenos), os quais podem ser encontrados na película de revestimento do grão de café verde⁴³.

As cetonas apresentam propriedades sensoriais bem variadas. De acordo com dados da literatura, a propanona possui um odor de fruta, enquanto a 2,3-butanodiona apresenta um aroma semelhante ao de manteiga. Já as cetonas cíclicas como por exemplo a 3-hidróxi-2-metil-4H-pirano-4-ona (maltol) e o cicloteno, apresentam odores que podem ser associados a açúcares queimados. A β -damascenona apresenta um aroma de chá e de fruta, sendo considerada uma das substâncias de impacto para o aroma final do café torrado. Recentemente, foi constatada que a β -damascenona está entre as substâncias que apresentaram maiores valores de odor ativo nas bebidas produzidas a partir dos cafés arábica e robusta torrados⁴³.

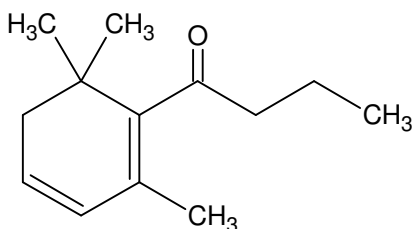


FIGURA 7. ESTRUTURA DA β -DAMASCENONA.

5.2.4. ÁLCOOIS E ÉTERES

Já foram identificados 16 álcoois alifáticos e 2 aromáticos na fração volátil do café torrado. As razões entre determinados compostos e alguns álcoois podem ser usadas como indicadores do tempo de estocagem do café torrado e de seus produtos. A razão 2-metil-furano/metanol, por exemplo, pode ser usada com esse objetivo. O mesmo acontece com a razão entre o 3-metil-butanol e o 3-metil-1-butanol, cuja diminuição indica o aumento do tempo de estocagem em atmosfera de oxigênio e à temperatura ambiente⁶⁸.

Os álcoois presentes no café torrado são um dos produtos secundários da degradação oxidativa de lipídios. A síntese desses compostos também pode ocorrer através da quebra de carotenóides durante a torrefação do café, o que dá origem a monoterpenóides como, por exemplo, o 3,7-dimetil-1,6-octadieno-3-ol (linalol)^{39, 65}.

Segundos dados da literatura, o linalol e o 3-mercaptop-3-metil-butanol, ambos podem ser considerados odorantes potentes do café torrado. Associaram ao linalol a um aroma floral e, contraditoriamente, este composto também foi associado ao odor de mofo. Já 3-mercaptop-3-metil-butanol apresentou um odor doce e semelhante a sopa. O aroma do 2-fenil-etanol foi relacionado a mel e a cerveja⁴³.

Os éteres voláteis estão presentes no café torrado em quantidades não muito elevado. Dentre os éteres voláteis já identificados nesse produto estão, por exemplo, o metóxi-etano, 2-metóxi-2-metil-propano e o éter difurfurílico. Este último (éter heterocíclico) pode ser destacado por estar presente em concentração mais elevada do que os demais. A classe de éteres majoritária na fração volátil do café torrado é composta pelos tioéteres. Na fração volátil de cafés verdes foi encontrado o dimetóxi-cicloexano^{52, 68, 69}.

A quantidade de informações relacionada a origem e as propriedades sensoriais dos éteres voláteis no café ainda é extremamente reduzida. Aparentemente, esses compostos não são considerados odorantes potentes do café torrado⁴³.

5.2.5. HIDROCARBONETOS

Dentre os hidrocarbonetos identificados no café torrados, foram detectados como componentes da fração volátil 35 hidrocarbonetos alifáticos e 32 aromáticos, sendo que os mais abundantes são os alcanos e alquenos de cadeia curta^{70, 71}.

É provável que certos hidrocarbonetos sejam derivados da oxidação dos lipídios do grão verde, desenvolvida durante a estocagem e o transporte anterior a torrefação. Já a formação de alguns hidrocarbonetos aromáticos, como por exemplo, o etil-benzeno e o vinil-benzeno, podem estar relacionados à degradação da fenilalanina ou à reação do feniletanal (degradação de Strecker) com

os produtos de degradação do açúcar. Nenhuma informação sobre as propriedades sensoriais dos hidrocarbonetos foi encontrada na literatura relacionada ao aroma do café⁴³.

5.2.6. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Esses ácidos estão presentes em grande quantidade na fração do café torrado, sendo que cerca de 20 ácidos alifáticos e 2 alicíclicos já foram identificados. Desses, destacam-se os ácidos monocarboxílicos saturados da série de C₁ a C₁₀, isto é, do ácido fórmico ao ácido cáprico, juntamente com os isômeros constitucionais do ácido butírico e do valérico. Nenhum ácido aromático, entretanto, foi detectado nessa fração. Segundo dados da literatura, os principais ácidos carboxílicos voláteis encontrados no café torrado são o ácido acético, o ácido fórmico e o ácido propanóico^{52, 70}.

Os ácidos voláteis sofrem redução em seu conteúdo à medida que o tempo de torrefação aumenta, sendo que essa diminuição foi associada a volatilização dos mesmos. Já no caso dos ácidos não voláteis, essa perda durante a torrefação é associada a sua decomposição térmica. Entretanto o armazenamento prolongado do café torrado verifica-se um aumento da acidez deste produto que poderia estar relacionado à oxidação dos aldeídos a ácidos carboxílicos. Já o aumento da acidez do café verde poderia estar relacionado à hidrólise enzimática dos lipídios que liberam ácidos graxos livres⁴³.

Os ácidos voláteis comumente presentes no café torrado apresentam odores bem característicos. O ácido 2-metil-butanóico, por exemplo, é associado a um odor de queijo, manteiga, creme e chocolate, enquanto que o ácido acético e o ácido fórmico são relacionados a um odor penetrante e irritante. Os ácidos carboxílicos não vêm sendo considerados substâncias de impacto para o aroma final do café torrado⁴³.

5.2.7. ANIDRIDOS E ÉSTERES

Apenas três anidridos foram identificados até o momento na fração volátil do café torrado, sendo eles o anidrido metil-maleico, o anidrido dimetil-maleico e o

anidrido etil-metil maleico. Durante a torrefação, os ácidos carboxílicos (ou derivados) poderiam perder uma molécula de água e, em seguida, sofrer ciclização para dar origem a esses anidridos⁴³.

Os ésteres estão presentes em grande quantidade na fração volátil do café torrado. Segundo dados da literatura, 29 ésteres já foram identificados nessa fração, dentre os quais podemos destacar o formato de metila, o acetato de metila e o acetato de etila. No café torrado, o éster aromático volátil encontrado em maior quantidade foi o salicilato de metila. Outra informação interessante é o fato desses ésteres estarem, normalmente, presentes em concentrações mais elevadas nos grãos verdes do que nos torrados^{70, 71, 72}.

Certos tipos de ésteres, como por exemplo, o isobutanoato de etila, o butanoato de etila, o 2-metil-butanoato de etila e o acetato de n-hexila, podem ser úteis na diferenciação do café verde arábica sadio do café defeituoso e de odor fétido, pois estes compostos estão presentes somente na fração voláteis do café defeituoso. Além disso, o acetato de isobutila, o metóxi-acetato de metila e o acetato de isoamila foram encontrados no café verde defeituoso em concentrações superiores às do café verde sadio⁷³.

A maioria dos ésteres voláteis são produzidos no fruto do café antes da torrefação, sofrendo pirólise durante o aquecimento. Entretanto, os ésteres furfurílicos, tais como o acetato de furfurila e o propanoato de furfurila, são formados somente durante o processo de torrefação. Os ésteres produzidos durante a torrefação poderiam ser gerados a partir da reação de esterificação entre um ácido e um álcool presentes no café. Já para o café verde, condições favoráveis para a esterificação poderiam ser obtidas através de um processo de secagem artificial, no qual temperaturas mais elevadas são usadas. Os ésteres presentes no café verde defeituoso teriam, em parte, sua origem relacionada à atividade microbiana, reações enzimáticas ou químicas, que poderiam ocorrer ao longo de um processamento inadequado para a preparação do café como por exemplo na estocagem prolongada do fruto, fermentação de duração excessiva e secagem a temperatura muito elevadas⁴³.

Os ésteres voláteis apresentam odores bem variados. No estudo realizado para diferenciar os grãos de café arábicos sadios dos defeituosos vários ésteres foram classificados sensorialmente. O butanoato de etila e o isobutanoato de etila apresentam odores semelhantes ao de pinho. Já o 2-metil-butanoato de etila apresenta um odor de fruta do tipo damasco, enquanto que o acetato de n-hexila e o acetato de isoamila apresentam odor de pêra. O acetato de furfurila foi caracterizado como tendo odor floral. O éster formato de 3-mercaptopropil-3-metil-butila mostrou ser um componente volátil potente do café torrado, responsável pelo odor penetrante de suor^{73, 74}.

5.2.8. AMINAS

Foram identificadas 17 aminas voláteis (12 alifáticas e 5 aromáticas) no café torrado, sendo elas primárias e secundárias. A dimetilamina é uma das aminas majoritárias presentes na fração volátil do café torrado. Poucas informações relativas à origem e as propriedades sensoriais das aminas voláteis presentes no café torrado são encontradas na literatura⁴³.

5.2.9. COMPOSTOS SULFURADOS

Os compostos contendo enxofre são considerados de grande importância para o aroma do café torrado. Estes compostos apresentam limites de detecção extremamente baixos e aromas bem potentes e característicos, tendendo, assim, a dominar o aroma total do produto no qual estão presentes. Infelizmente, esses compostos estão presentes em baixíssimas quantidades, dificultando seu estudo quantitativo e a avaliação de suas propriedades sensoriais³⁹.

Excluindo os compostos heterocíclicos, já foram detectados 65 compostos voláteis contendo enxofre, entre os quais o 3,3'-dimetil-4-oxo-1,2-ditiolano foi caracterizado como sendo um dos componentes sulfurados majoritários no café torrado⁴³.

O gás sulfídrico (H₂S) e o metanotiol foram detectados na fração voláteis do café torrado e são responsáveis pelo odor pútrico, conferindo uma nota de aroma desagradável ao café torrado. No entanto, o disulfeto de dimetila, por exemplo, é

capaz de melhorar marcadamente o aroma desse produto. Os compostos sulfurados, tais como, o 3-metil-2-buten-1-ol, o formato de 3-mercaptopropil-2-metil-2-buteno-1-ol e o 3-mercaptopropil-2-metil-2-butanol são compostos caracterizados como de impacto para o aroma do café arábica torrado^{39, 74, 75}.

A origem dos compostos contendo enxofre está geralmente relacionada à degradação direta de aminoácidos sulfurados (cistina, cisteína e metionina) ou, então, à interação desses compostos com açúcares redutores e intermediários da reação de Maillard⁴³.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

1. AMOSTRAGEM

Foi utilizada uma amostra de café arábica (*Coffea arabica* L. variedade Rubi), proveniente do Sul de Minas e uma outra amostra de café arábica (*Coffea arabica* L. variedade Mundo Novo) oriunda do Cerrado Mineiro. As misturas de grãos PVA (preto, verde, ardido) de ambas as regiões foram obtidas através de uma separação manual.

2. ANÁLISE SENSORIAL

A classificação sensorial das amostras do Sul de Minas foi realizada na indústria Cata Branca Ltda, Perdões-MG. Já as amostras do Cerrado foram analisadas pela Cooperativa COOCACER, Araguari-MG. As análises foram realizadas por provadores credenciados pelo Ministério da Agricultura.

3. TORREFAÇÃO DA AMOSTRAS

A torrefação dos grãos de café foi realizada em um microtorrador elétrico de bancada da Carmomaq, à temperatura de 180 a 220 °C. O ponto de torra (americana, média e forte), foi avaliado através de subseqüentes retiradas de amostras durante o processamento, correspondendo aproximadamente 6 minutos de torrefação para a torra americana, 8 minutos para a torra média e 20 minutos para a torra forte . Após a torrefação, o café foi moído até uma granulometria de menor que 20 mesh.

4. QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA QUENTE

Em um funil contendo um filtro de papel da Quanty (JP40-Faixa Branca), previamente pesado, foram colocados 10,00 g de amostra moída (20 mesh de granulometria) a qual foi lavada com 100,0 mL de água em ebulição. O filtrado foi

secado por 6 h à temperatura de 105 ± 5 °C. A quantificação da parte solúvel foi obtida pela diferença de massa.

5. QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES SOLÚVEIS EM H₂SO₄

Para análise dos componentes solúveis em ácido sulfúrico, reagiu-se 1,00 g das amostras com 15,0 mL de ácido sulfúrico 72% (v/v), marca Vetec, à temperatura ambiente, por 2 h, com agitação ocasional. Em seguida a mistura foi diluída num balão de destilação de 1,0 L com 560,0 mL de água e refluxada durante 4 h. A mistura foi filtrada, o resíduo lavado com água quente e secado a 105 ± 5 °C por 6 horas. A parte solúvel foi calculada pela diferença de massa.

6. DETERMINAÇÃO ELETROMÉTRICA DO pH.

Transferiu 10,000 g da amostra para um Erlenmeyer de 250,0 mL, seco, com o auxílio de 100,0 mL de água a 25 °C, recentemente fervida. O conteúdo do frasco foi agitado até que as partículas ficassem uniformemente suspensas. Agitou-se o frasco por 30 minutos, após esse tempo, como não houve dissolução completa, a mistura foi deixada em repouso por 10 minutos. O líquido sobrenadante foi decantado para um frasco seco e o pH foi imediatamente determinado por meio de um pHmetro da Alpha Maré, PG 1800.

Para medir o pH a 100 °C, transferiu-se 10,000 g da amostra para um Erlenmeyer de 250,0 mL, seco, com o auxílio de 100 mL de água a fervura, onde esta permaneceu por 1 minuto. A seguir procedeu de forma análoga ao procedimento anterior. A leitura do pH foi realizada quando a amostra atingiu a temperatura ambiente.

7. ENSAIOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

7.1. OBTENÇÃO DOS EXTRATIVOS POLIFENÓLICOS.

Preparou o extrato a partir de 1,00 g de amostra em 5,0 mL de água fervente. Filtrou-se a infusão, do extrato obtido, transferiu-se 1,0 mL para um frasco tarado

de 5,0 mL, o qual foi seco numa estufa a 105 ± 5 °C , durante 6 h, para quantificação dos extrativos.

7.2. DETERMINAÇÃO DOS FENÓIS TOTAIS PELO MÉTODO DE FOLIN-CIOCALTEU^{76, 77}

0,1 mL do extrato bruto (obtido conforme descrito no item 7.1) foi diluído com água até o volume de 25,0 mL. Desta solução retirou-se uma alíquota de 0,5 mL que foi transferida para um tubo de ensaio. Adicionaram-se 2,5 mL de uma solução aquosa do reativo de Folin-Ciocalteu da Sigma a 10 % (v/v) e 2,0 mL de uma solução de carbonato de sódio a 7,5 % (m/v). A mistura foi mantida em um banho de água a uma temperatura de 50 ± 2 °C por 5 minutos. Esfriou-se a amostra e registrou-se no espectrômetro absorvância molecular a absorvância a 760 nm.

Juntamente com os extratos, preparou-se uma curva de calibração com ácido gálico em diversas concentrações na faixa de 5 – 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Portanto, os valores obtidos se referem à massa equivalente deste ácido. Tanto as amostras quanto os padrões da curva de calibração passaram pelo mesmo tratamento. As leituras foram feitas contra um branco.

7.3. DETERMINAÇÃO DE PROANTOCIANIDINAS PELO MÉTODO DA VANILINA

Retirou-se 0,10 mL do extrato bruto (obtidos conforme descrito no item 7.1) e diluiu-se com água até o volume de 10,0 mL. Em um tubo de ensaio, colocou-se 1,0 mL do extrato diluído e adicionaram-se 2,0 mL de uma solução recém preparada de vanilina em ácido sulfúrico 70% (v/v) na concentração de 1,0 g/100 mL. Aqueceu-se a solução resultante em banho de água a 50 ± 2 °C por 15 minutos. Mediu-se no espectrômetro de absorvância molecular a absorvância a 500 nm. Juntamente com os extratos, preparou-se uma curva de calibração com catequina em diversas concentrações na faixa de 5-40 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Portanto, os valores obtidos se referem à massa equivalente de catequina. Tanto as amostras

quanto os padrões da curva de calibração passaram pelo mesmo tratamento. A leitura foi feita contra um branco.

8. QUANTIFICAÇÃO DE METAIS

Inicialmente foi pesado uma massa de 1,0 g de cada uma das amostras e em seguida transferidas para erlenmeyers de 125,0 mL. Antes da etapa de digestão as amostras foram deixadas em “over night” com uma solução digestora contendo 5,0 mL de HNO₃ e 15,0 mL de HCl. A digestão foi realizada com o auxílio de uma chapa de aquecimento mantida em uma temperatura entre 70 e 75 °C para evitar perda de metais por arraste de vapor, procurando manter a proporção da mistura até a completa abertura das amostras, como representado na figura abaixo. Como catalisador, durante a digestão foi feito uma adição de 2,0 mL de H₂O₂. Este reagente não foi adicionado no começo da digestão para evitar a formação de espuma e projeção de amostra para fora do frasco digestor. Esta análise foi realizada na Universidade Católica de Brasília através tratamentos estatísticos.

9. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

Os extratos aquosos das amostras foram secos por 12 h à temperatura de 70 °C. Os resíduos foram triturados com KBr a 1% e pastilhados. Foi utilizado um espectrômetro da Shimadzu, FTIR, série 8001, localizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

10. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DE ¹³C E ¹H

Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H de rotina foram registrados num aparelho da marca Bruker, modelo Advance DRX 400. Usou-se água deuterada como solvente. Estas análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

11. OBTENÇÃO DOS DERIVADOS SILILADOS

A 10 mg de extratos aquosos das amostras, previamente secados, foram adicionadas 3 gotas de BSTFA (bis-trimetil-silil-trifluoro-acetamida) e deixado por 1 hora à temperatura ambiente. Após este tempo o resíduo sililado foi diluído com 3 gotas de diclorometano e injetado no Cromatográfico Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massas.

12. EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL (AROMA)

Foi utilizado um aparelho de Clevenger modificado (Figura 9), para extração em contra-corrente com diclorometano⁷⁸. 50,000 g de amostra de café, recentemente torrada, moída e peneirada com peneira de 20 mesh, foram colocadas imediatamente no balão de destilação com 50,0 mL de água destilada. Depois de 2 h a destilação foi interrompida e o diclorometano evaporado lentamente, em condições normais de temperatura e pressão, até 0,5 mL, e injetado no cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas.

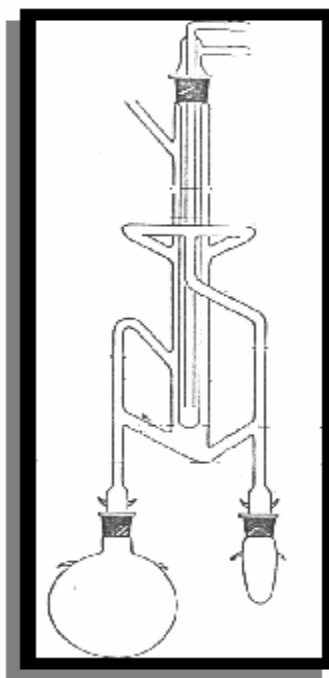


FIGURA 9. APARELHO DE CLEVINGER MODIFICADO.

13. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foi feita num aparelho da Shimadzu, modelo GC17A/QP5000. Foi usada uma coluna capilar DB5 de 30 m, 0,25 mm de d.i. e 0,25 μm de filme. O programa de temperatura foi de 60 °C – 240 °C (3 °C min^{-1}), 240 °C (20 min). A energia de impacto foi de 70 eV e foram captados os fragmentos de 40 a 650 u. A identificação dos compostos foi feita por meio das bibliotecas de espectros de massas da Wiley (140, 229 e 275) e por índices de Kovat⁷⁹.

14. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

A CLAE foi realizada em um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu, modelo SCL-10^A VP, equipado com detector SPD-M10A VP do tipo “diode-array”. Cada amostra (2,00 g) de café foi submetida a uma extração com 20,0 mL de água em ebulição por 5 min sob agitação com agitador magnético. Depois de filtrado em papel de filtro, o extrato foi transferido para um balão volumétrico de 100,0 mL e diluído para este volume. A solução foi novamente filtrada por intermédio de um filtro de 0,45 μm e 20,0 μL foram injetado no CLAE. O eluente usado foi uma combinação da solução tampão de fosfato (pH 4,0), preparada com 5% de fosfato diácido de potássio 0,2 mol dm^{-3} (A), e metanol (B). O gradiente utilizado foi: 7% de B (0 min); 9% de B (4 min); 25% de B (6 min); 29% de B (13 min); 50% de B (21 min); e 7% de B (26 min). Foram feitas curvas de calibração para os padrões utilizados. A absorvância foi registrada em 213 nm para a trigonelina, 323 nm para o ácido 5-cafeoilquínico, 310 nm para ácido cafeico e 269 nm para cafeína.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. ANALISE SENSORIAL

Na análise sensorial, as bebidas preparadas a partir dos grãos sadios provenientes do Sul de Minas e do Cerrado Mineiro, ambas foram classificadas como bebidas mole. Já as análises realizadas com grãos PVA apresentaram sabor e aroma desagradáveis, tornando-as imbebíveis.

2. QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA QUENTE

Não há uma diferença significativa na solubilidade do café do Sul de Minas e do Cerrado. A medida que o grau de torrefação aumenta menor é a solubilidade, este fato é proveniente da carbonização do café. A Tabela 7 relata os valores obtidos para esta quantificação.

Tabela 7. Teor de solúveis em água quente.

Amostras	Grau de torrefação	Solubilidade
CAFÉ DO CERRADO	Torra americana	20,62
	Torra média	17,94
	Torra forte	15,98
PVA DO CERRADO	Torra americana	20,80
	Torra média	18,88
	Torra forte	16,31
CAFÉ DO SUL DE MINAS	Torra média	17,44
PVA DO SUL DE MINAS	Torra média	18,71

3. QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES SOLÚVEIS EM H₂SO₄

O teor de matéria solúvel em ácido sulfúrico, constituída fundamentalmente por polissacarídeos, reduziu com o aumento do grau de torrefação, isto ocorre, devido a degradação destes componentes. Os polissacarídeos atuam como precursores de alguns furanos presentes na fração volátil do café torrado, como é o caso da arabinogalactana.

Em relação à torrefação americana, o café sadio oriundo do Cerrado apresenta uma redução do teor de matéria solúvel em H₂SO₄ de 5,94 % quando os grãos atingem a torra média e 12,17 % na torra forte. Já para os grãos PVA a redução dos componentes solúveis em ácido sulfúrico foi menos acentuada sendo 3,91 % (em relação à torrefação americana), quando atinge a torra média e 9,31 % na torra forte.

Devido a este comportamento, é possível verificar que a diferença destes teores no café sadio e nos grãos defeituosos reduziu a medida que o grau de torrefação aumentou para as amostras de café do Cerrado, sendo que os grãos PVA possuem 3,44 % a menos destes componentes em relação ao café sadio quando submetidos a torrefação americana, 1,41% quando os cafés atingem a torra média e 0,58 % na torra forte.

Tanto o café sadio quanto os grãos PVA do Sul de Minas possuem valores menores destes compostos solúveis em ácido sulfúrico quando comparados às amostras provenientes do Cerrado sendo a diferença de 2,64 % e 3,36 % respectivamente.

Esta análise sugere que os cafés do Cerrado devem apresentar um teor de furanos superior aos cafés do Sul de Minas.

A Tabela 8 mostra os valores obtidos nesta análise e a Figura 10 apresenta um gráfico comparativo do teor de matéria solúveis em ácido sulfúrico para as diferentes amostras analisadas.

Tabela 8. Teores de matéria solúveis em ácido sulfúrico.

Amostras	Grau de torrefação	Porcentagem de matéria solúveis em ácido sulfúrico
CAFÉ DO CERRADO	Torra americana	72,75
	Torra média	66,81
	Torra forte	60,58
PVA DO CERRADO	Torra americana	69,31
	Torra média	65,40
	Torra forte	60,00
CAFÉ DO SUL DE MINAS	Torra média	64,17
PVA DO SUL DE MINAS	Torra média	62,04

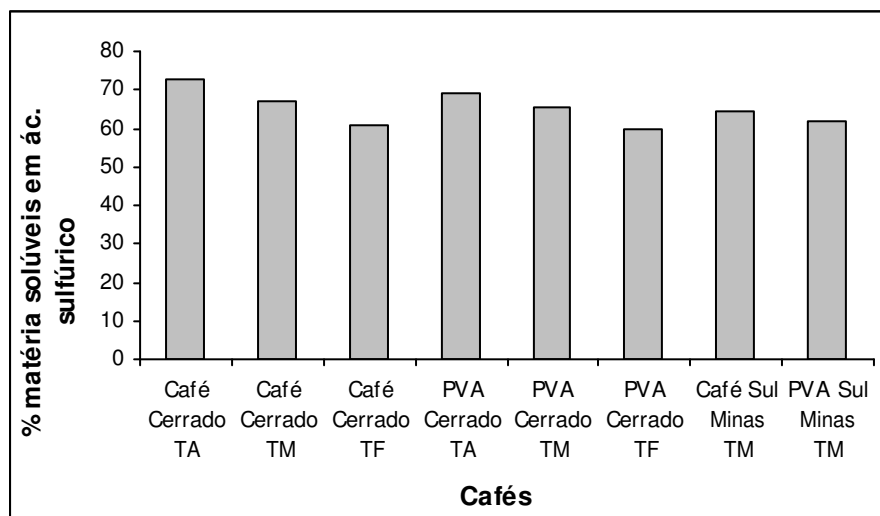


FIGURA 10. COMPARAÇÃO DOS VALORES DE MATÉRIA SOLÚVEIS EM ÁCIDO SULFÚRICO.

4. DETERMINAÇÃO DO pH DO EXTRATO A 25 °C E 100 °C

Quanto maior o grau de torrefação menor é a acidez da bebida tanto para o café sadio como para os grãos PVA. Este comportamento pode ser explicado devido à degradação dos ácidos clorogênicos e também pela volatilização dos ácidos carboxílicos. A acidez apresenta-se mais acentuada quando esta é preparada a 100 °C. Sendo que a bebida preparada a partir dos grãos PVA é mais ácida do que a bebida preparada com o café sadio, este fato é decorrente dos processos fermentativos, ocorridos nos grãos PVA. A Tabela 9 mostra os valores de pH obtidos para as amostras analisadas, e a Figura 11 traz uma comparação destes valores.

Tabela 9. Valores de pH a 25 °C e 100 °C.

Amostras	Grau de torrefação	pH a 25 °C	pH a 100 °C
CAFÉ DO CERRADO	Torra americana	5,52	5,25
	Torra média	5,66	5,45
	Torra forte	6,12	5,84
PVA DO CERRADO	Torra americana	5,40	5,20
	Torra média	5,70	5,50
	Torra forte	5,90	5,65
CAFÉ DO SUL DE MINAS	Torra média	5,75	5,41
PVA DO SUL DE MINAS	Torra média	5,36	5,06

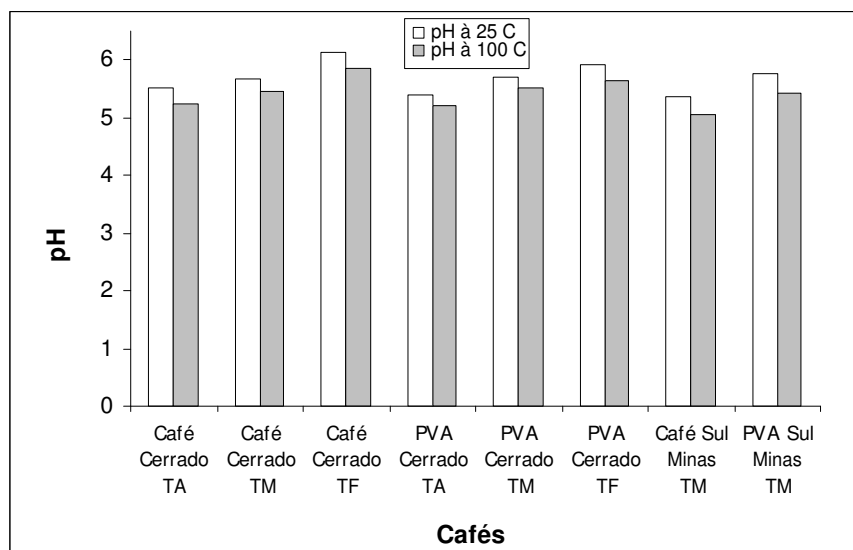


FIGURA 11. COMPARAÇÃO DOS VALORES DE PH PARA AS AMOSTRA A 25 °C E 100 °C.

Além dos compostos voláteis, outras substâncias têm importância no flavor do café: são os ácidos carboxílicos. A percepção da acidez na bebida de café é um importante atributo de sua qualidade. Infusões de café levemente torrado apresentam bebida com uma acidez fina e bem desenvolvida ao paladar, enquanto o café de torrefação escura apresenta uma bebida com pouca ou nenhuma acidez, e assim o sabor amargo é facilmente percebido.

A fração ácida do café é constituída, basicamente, por ácidos não voláteis (oxálicos, málico, cítrico, tartárico e pirúvico) e ácidos voláteis (acético, propiônico, valérico e butírico). Alguns desses ácidos, dependendo de suas concentrações, conferem sabor e odor desagradáveis à bebida do café. As presenças dos defeitos na bebida de café possivelmente acarretam um desequilíbrio quanto à existência e proporção desses ácidos, devido aos processos fermentativos, ocasionando desta forma uma redução na qualidade do café.

5. ANALISE DOS POLIFENÓIS

5.1. DETERMINAÇÃO DOS FENÓIS TOTAIS PELO MÉTODO DE FOLIN-CIOCALTEAU^{76, 77}

O método utilizado para esta determinação está baseado nos estudos de Singleton e Rossi⁷⁷. O reagente empregado é conhecido como reagente Folin-Ciocalteu, que é uma solução ácida de polímeros complexos dos ácidos fosfomolibdídico e fosfotungstíco. A partir da determinação das concentrações conhecida de ácido gálico, foi traçado um gráfico da absorvância pela concentração em $\mu\text{g mL}^{-1}$, Figura 12.

A Tabela 10 traz os valores obtidos para as amostras do Sul de Minas e do Cerrado, e a Figura 13 apresenta um gráfico comparativo do teor de fenóis totais para as diferentes amostras analisadas.

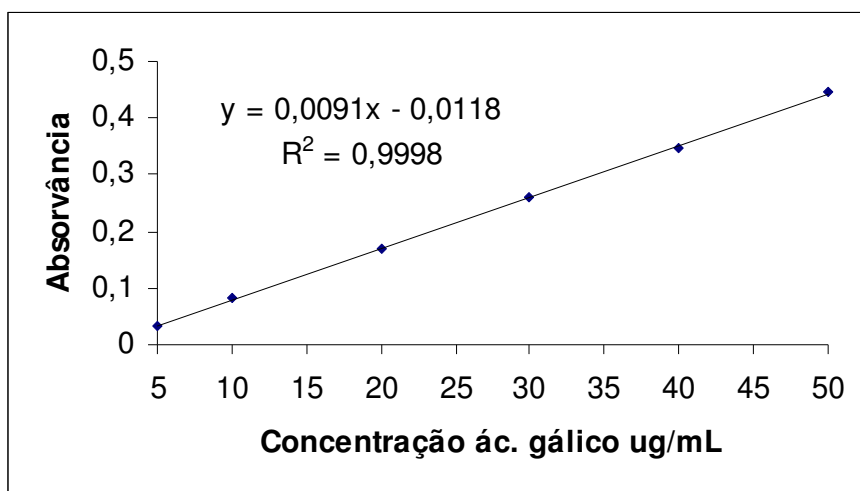


Figura 12. Curva de calibração de ácido gálico.

Tabela 10. Valores obtidos de fenóis totais.

Amostras	Grau de torrefação	mg em equivalente de ácido gálico/ g de café a. s.	% do extrato bruto
CAFÉ DO CERRADO	Torra americana	30,79	3,08
	Torra média	28,95	2,90
	Torra forte	27,35	2,74
PVA DO CERRADO	Torra americana	33,31	3,30
	Torra média	32,88	3,29
	Torra forte	28,35	2,84
CAFÉ DO SUL DE MINAS	Torra média	32,54	4,08
PVA DO SUL DE MINAS	Torra média	40,91	3,25

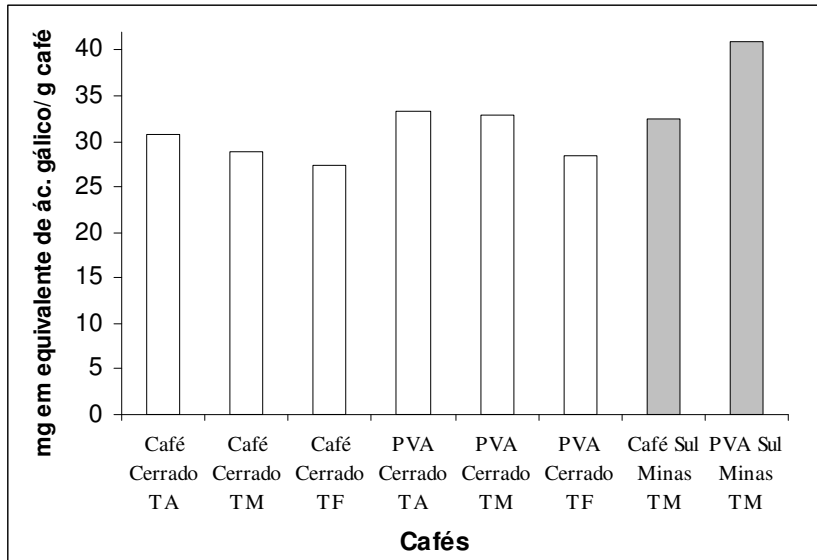


FIGURA 13. GRÁFICO COMPARATIVO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS PARA DIFERENTES AMOSTRAS DE CAFÉ.

A porcentagem de fenóis totais reduziu com o aumento do grau de torrefação, este fato foi observado tanto para o café sadio como para seu respectivo grãos PVA oriundos do Cerrado. De acordo com MENEZES (1994)⁸⁰, na torrefação, os compostos fenólicos são gradualmente decompostos resultando na formação de voláteis do aroma, materiais poliméricos (melanoidinas) e liberação de CO₂.

O café do Sul de Minas possui um teor maior de fenóis do que o café do Cerrado, diferenciando estas regiões. Sendo que a quantidade destes compostos é superior nos grãos PVA comparando com seus respectivos cafés sadios tanto do Sul de Minas quanto do Cerrado. Para CLIFFORD (1999)⁸¹, a presença de compostos fenólicos no café em quantidades maiores verificadas para determinação da espécie, está associada a desvalorização da qualidade, pois são responsáveis pela adstringência e interferem no seu sabor. Em virtude de quaisquer condições adversas dos grãos, ou seja, colheita inadequada, problemas no processamento e armazenamento, as polifenoloxidasas agem sobre os polifenóis, diminuindo sua ação antioxidante sobre os aldeídos, facilitando a oxidação destes com interferência no sabor e aroma do café após a torrefação, justificando assim, a desvalorização da bebida feita a partir de grãos PVA.

5.2. DETERMINAÇÃO DE PROANTOCIANIDINAS PELO MÉTODO DA VANILINA

A partir da determinação das absorvâncias das amostras de concentração conhecida de catequina, foi traçado um gráfico da absorvância em função da concentração em $\mu\text{g mL}^{-1}$ de catequina, apresentada na Figura 14.

A Tabela 11 relata os valores de proantocianidinas obtidos para as amostras do Sul de Minas e do Cerrado, e na Figura 15 apresenta um gráfico comparativo do teor de proantocianidinas para as diferentes amostras analisadas.

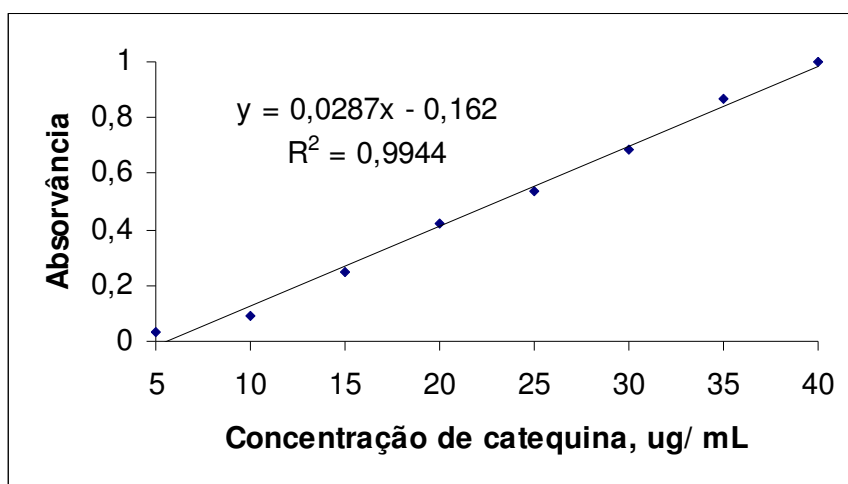


FIGURA 14. CURVA DE CALIBRAÇÃO DE CATEQUINA.

O teor de proantocianidinas, responsável pela adstringência, aumentou com a elevação do grau de torrefação, este fato foi observado tanto para o café sadio quanto para os grãos PVA. A porcentagem de proantocianidinas é mais elevada nos grãos PVA comparados com seus respectivos cafés sadios do Sul de Minas e do Cerrado. Sendo que a quantidade de proantocianidinas no café do Sul de Minas é inferior ao do Cerrado.

Tabela 11. Valores obtidos de proantocianidinas.

Amostras	Grau de torrefação	mg em equivalente de catequina/ g de café a. S.	% do extrato bruto
CAFÉ DO CERRADO	Torra americana	3,18	0,32
	Torra média	3,72	0,38
	Torra forte	4,21	0,42
PVA DO CERRADO	Torra americana	3,26	0,33
	Torra média	4,31	0,44
	Torra forte	5,03	0,51
CAFÉ DO SUL DE MINAS	Torra média	3,50	0,35
PVA DO SUL DE MINAS	Torra média	4,18	0,42

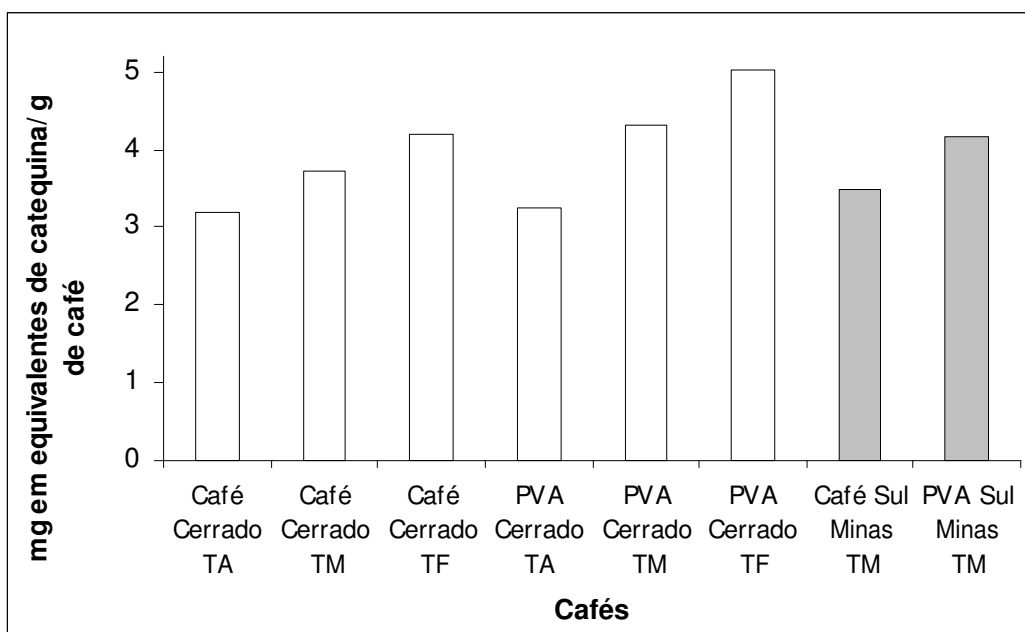


FIGURA 15. GRÁFICO COMPARATIVO DO TEOR DE PROANTOCIANIDINAS PARA DIFERENTES AMOSTRAS DE CAFÉ.

6. QUANTIFICAÇÃO DE METAIS

A quantidade de metais presentes no café sadio e nos grãos PVA é bem baixa. O magnésio é o metal majoritário dentre os metais analisados, provavelmente devido à presença de clorofila. Não foram observadas variações significativas destes metais em função da torrefação (torra americana, média e forte). Os metais lítio, níquel, chumbo, selênio, cobalto e prata não foram

detectados nas amostras. A Tabela 12 traz os valores para a quantificação dos metais presente nas amostras do Sul de Minas.

Esta análise não contemplou o objetivo deste trabalho, ou seja, não contribuiu para a diferenciação química do café sadio dos grãos PVA, pois a diferença entre eles não foi relevante, mesmos usando métodos estatísticos, deste modo, as quantificações dos metais não foram realizadas com as amostras do Cerrado.

Tabela 12. Valores de metais presentes nas amostras do Sul de Minas.

Metais	Amostas do Sul de Minas – Valores em microgramas/ Kg de café					
	Café sadio			Grãos PVA		
	T. americana	T. média	T. forte	T. americana	T. média	T. forte
Cu	0,0229	0,0189	0,0219	0,0279	0,0590	0,0273
Mn	0,0516	0,0379	0,0364	0,0291	0,0375	0,0307
Sn	0,0530	0,0467	0,0368	0,0418	0,0334	0,0275
Zn	0,0126	0,0076	0,0074	0,0237	0,0247	0,0210
B	0,3494	0,2024	0,2193	0,7266	0,3181	0,2923
Fe	0,1588	0,0513	0,0654	0,1286	0,1090	0,1049
Mg	2,8684	2,3548	1,7288	3,0018	3,8970	3,0878
Ba	0,0045	0,0023	0,0020	0,0032	0,0040	0,0038
Cd	0,0008	0,0008	0,0008	0,0010	0,0008	0,0071
Sr	0,0067	0,0058	0,0038	0,0060	0,0067	0,0066
Cr	0,0005	0,0006	0,0006	0,0019	0,0020	0,0007

7. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

A análise dos extratos do Sul de Minas e do Cerrado forneceu espectros praticamente idênticos independente se a amostra tinha grãos defeituosos ou não, como pode ser observado nas Figuras 16, 17, 18 e 19. O efeito da torrefação não proporcionou variações significativas nas estruturas das amostras analisadas.

A maioria das vibrações nos espectros são, provavelmente, atribuídos as moléculas de carboidrato originando bandas de absorção entre $900 - 1140 \text{ cm}^{-1}$. Além das vibrações de carbonila características de lipídios, ésteres e ácidos carboxílicos, podem ser observadas em 1744 cm^{-1} .

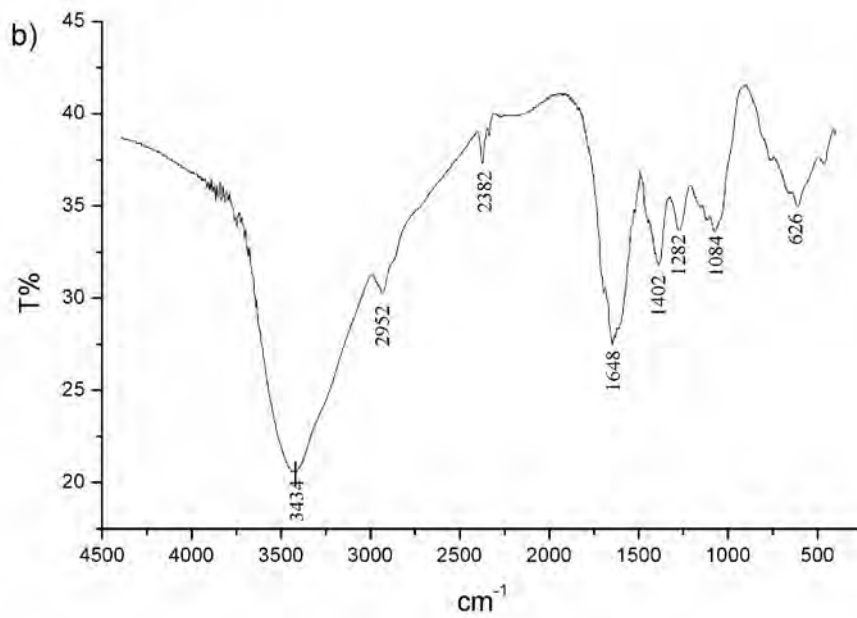
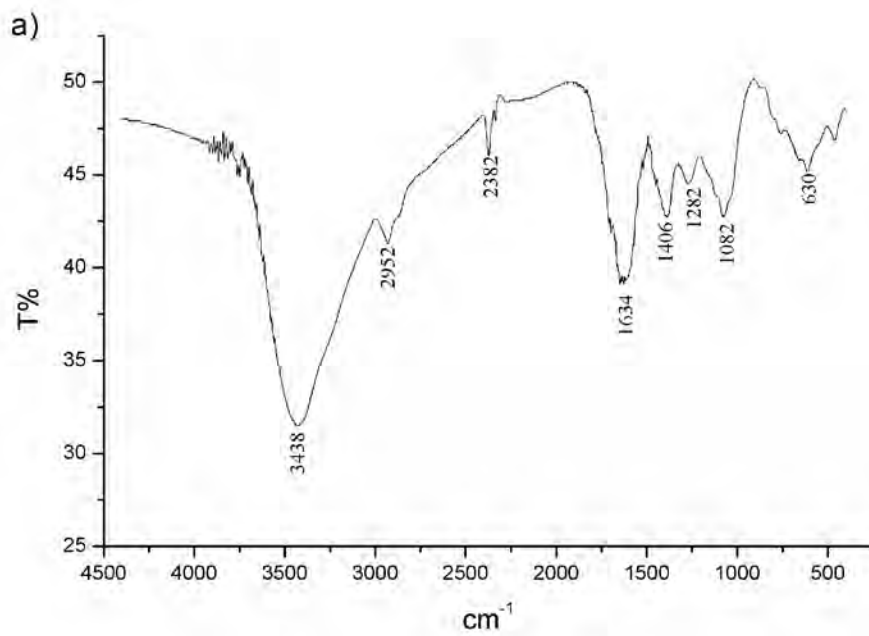


FIGURA 16. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS EXTRATOS AQUOSOS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA (B) DO SUL DE MINAS.

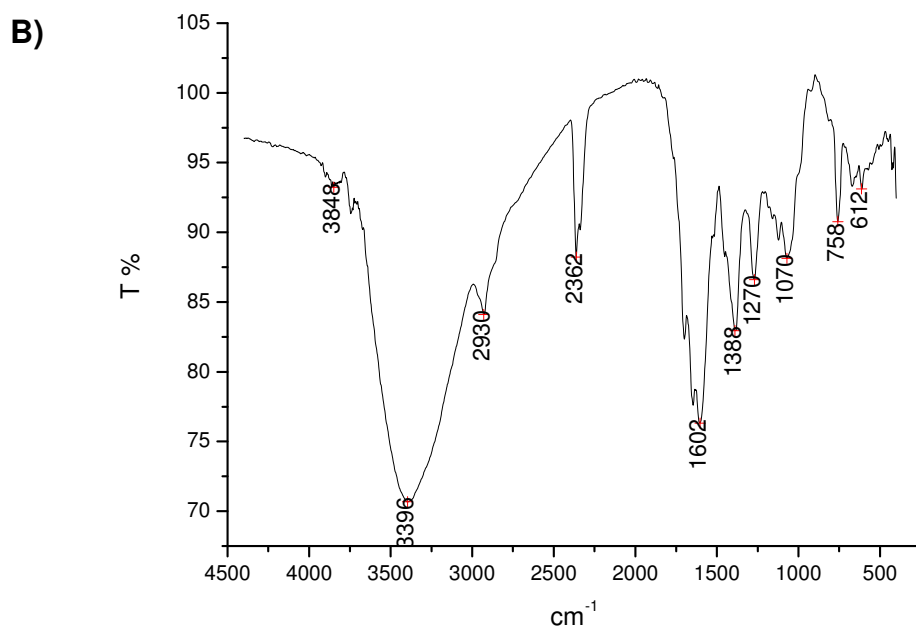
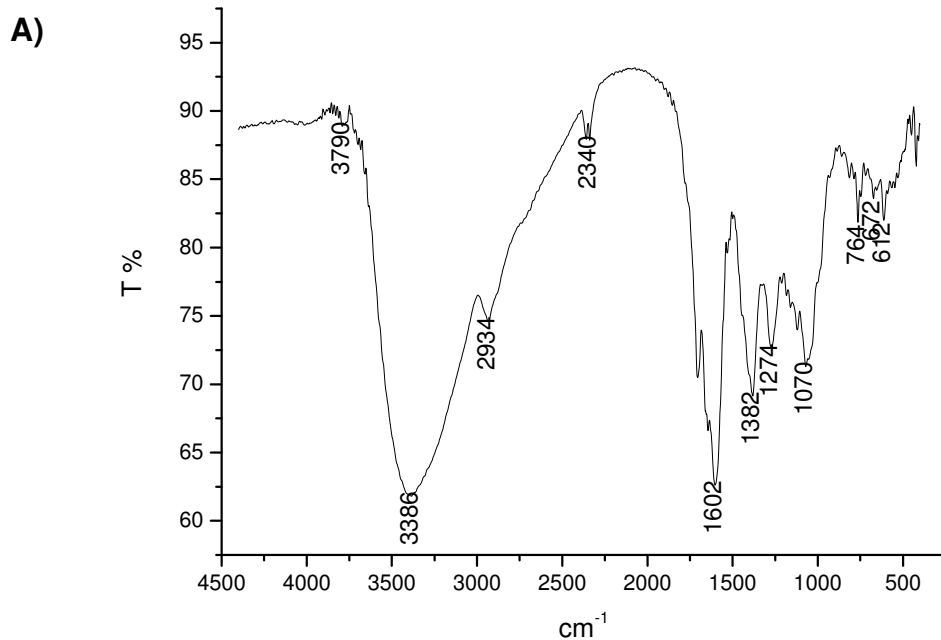


FIGURA 17. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS EXTRATOS AQUOSOS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA (B) DO CERRADO, NA TORRA AMERICANA.

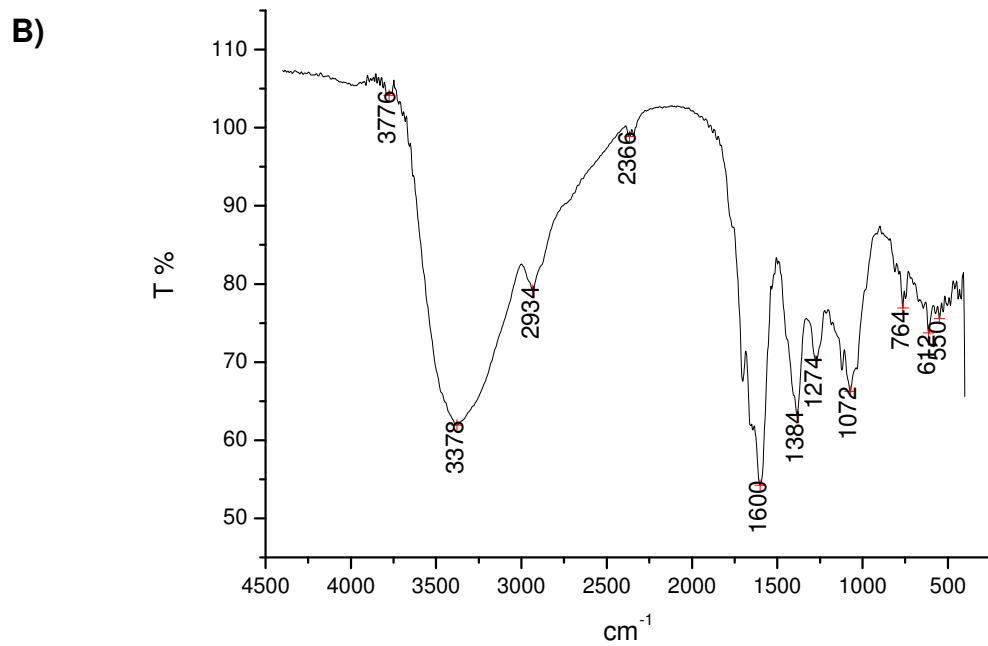
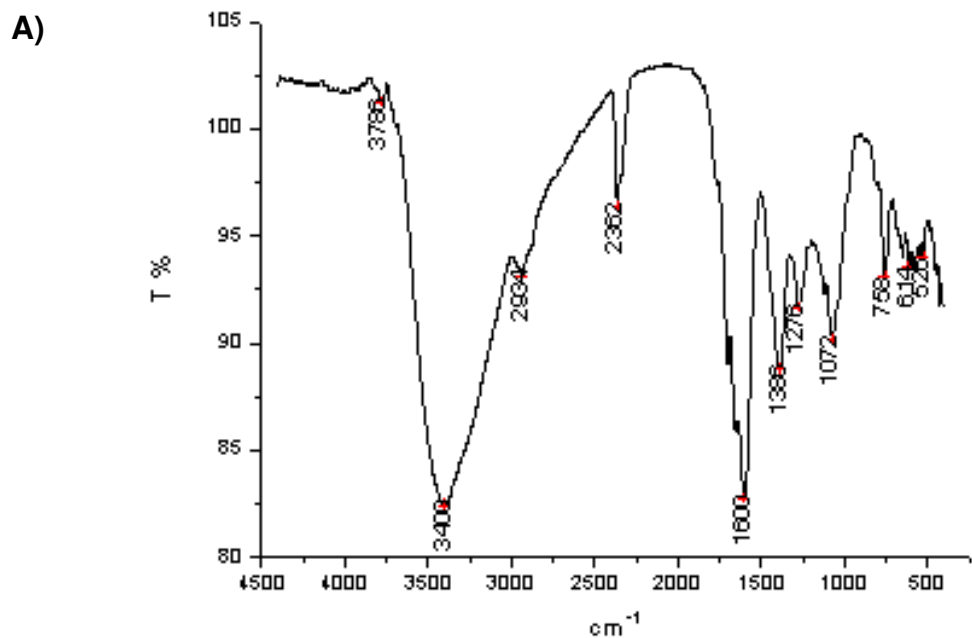


FIGURA 18. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS EXTRATOS AQUOSOS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA (B) DO CERRADO, NA TORRA MÉDIA.

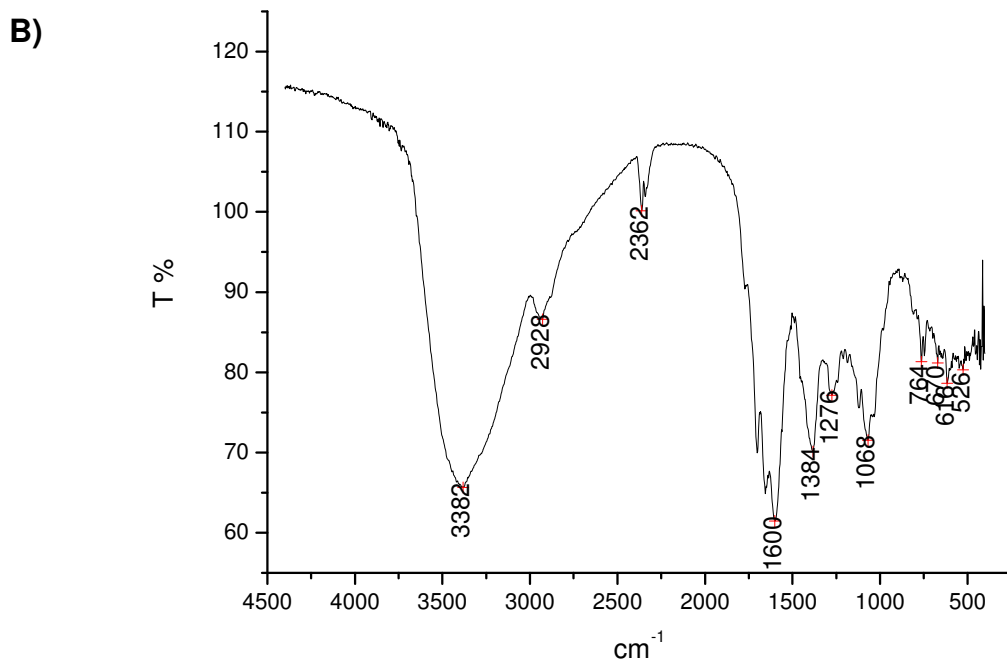
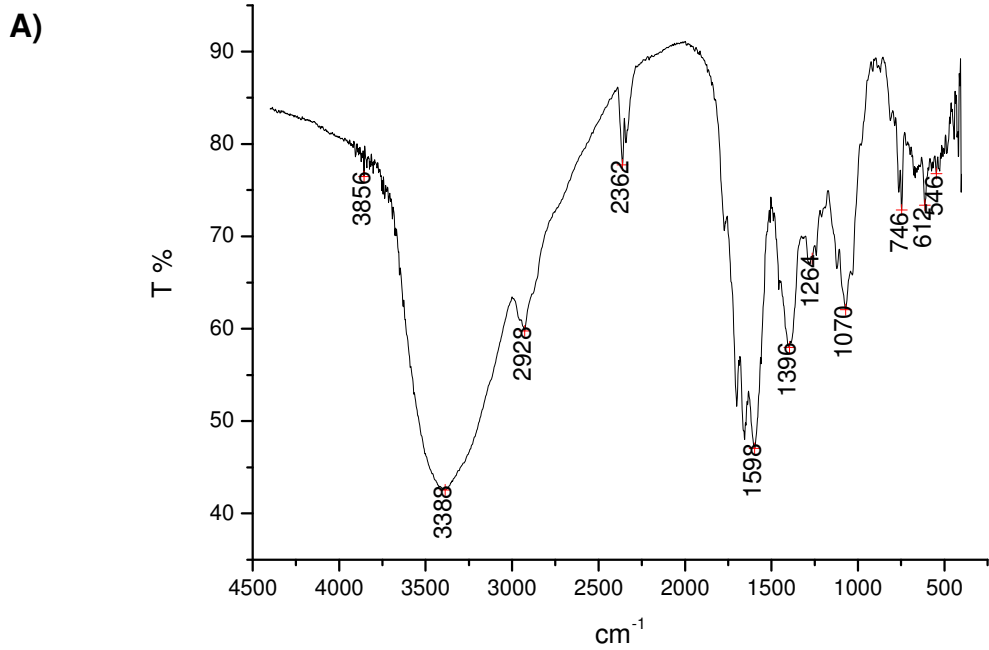
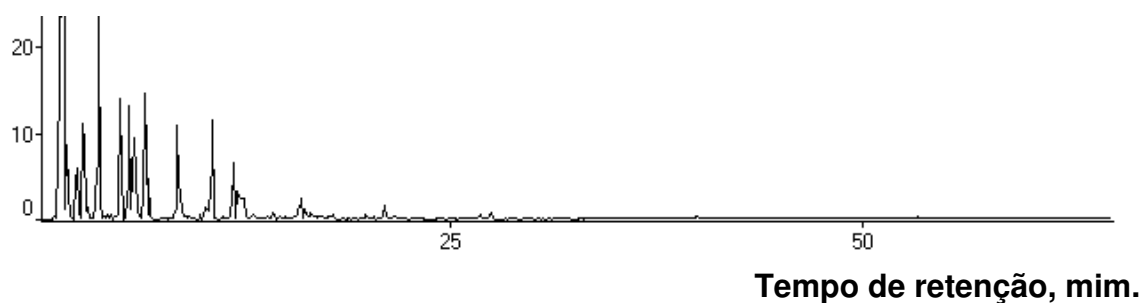


FIGURA 19. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS EXTRATOS AQUOSOS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA (B) DO CERRADO, NA TORRA FORTE.

8. ANÁLISE DOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DO AROMA

A Tabela 13 apresenta os principais constituintes do aroma do café sadio e dos grãos PVA provenientes do Sul de Minas, que foram identificados por CG/EM. Esta tabela apresenta, também os valores de atividade odorífica relativos (VAO) dos odorantes potentes que se encontram nestes cafés. Os valores de VAO relativo foram calculados dividindo-se as concentrações relativas, obtidas do cromatograma gasoso, pelo valor limiar de detecção odorífica (LDO). A Figura 20 mostra os respectivos cromatogramas.

A)



B)

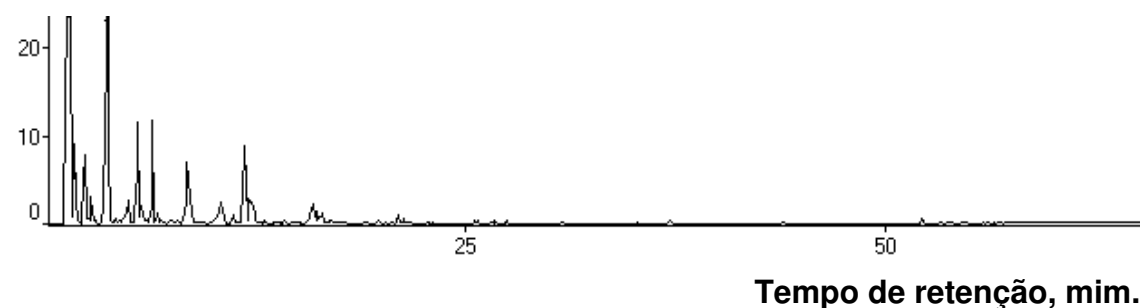


FIGURA 20. PERFIL DO CROMATOGRAMA GASOSO DOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA PROVENIENTE DO SUL DE MINAS, SUBMETIDOS A TORRA MÉDIA.

Tabela 13. Constituintes voláteis identificados e VAO relativo do aroma do café sadio e dos grãos PVA, detectados na torra média, oriundos do Sul de Minas.

pico	Tr (min)	Composto	%		LDO $\mu\text{g L}^{-1}$	VAO relativo	
			Café	PVA		Café	PVA
1	1,09	etanal	0,20	x			
2	1,33	propanona	4,30	5,80			
3	1,62	2-metilpropanal *	0,92	1,33	0,12	7,67	11,08
4	1,68	etilidrazina	0,29	x			
5	1,77	diacetila *	2,34	1,33	4,40	0,53	0,30
6	1,84	butan-2-ona	1,21	2,58			
7	1,91	2-metilfurano	0,39	0,50			
8	1,96	ácido etanóico	0,10	0,15			
9	2,13	ácido propanóico	x	0,13			
10	2,36	3-metilbutanal *	1,24	1,55	0,35	3,54	4,43
11	2,42	hidroxiacetona (acetol)	0,49	x			
12	2,48	2-metilbutanal *	1,48	2,49	1,30	1,14	1,92
13	2,63	tiofurano	0,12	0,09			
14	2,73	pentan-2-ona	0,24	0,28			
15	2,80	pentan-2,3-diona *	3,07	0,90	30,19	0,10	0,03
16	2,88	pentan-3-ona	0,12	0,24			
17	3,03	3-hidroxibutan-2-ona (acetoína)	0,47	0,21			
18	3,34	ni	x	0,09			
19	3,44	3-metil-3-buten-1-ol	0,50	0,56			
20	3,48	pirazina	0,86	0,95			
21	3,54	ácido 2-metilpropanoico	0,24	0,32			
22	3,72	piridina	11,31	25,96			
23	3,87	pirrol	0,37	2,23			
24	3,97	4,5-dimetiloxazol	x	0,13			
25	4,06	1-hidroxibutan-2-ona	x	0,13			
26	4,09	3-buten-1,2-diol (eritrol)	0,12	x			
27	4,28	3-metil-2-buten-1-ol (prenol)	0,18	0,21			
28	4,30	Ácido 3-metil-butanóico	x	0,24			
29	4,47	4-metilpentan-2,3-diona	0,15	0,15			
30	4,53	hexan-3-ona	x	0,17			
31	4,61	hexan-2-ona	x	0,13			
32	4,72	ciclopentanona	0,10	0,22			
33	4,83	hexan-3,4-diona	0,10	x			
34	4,90	hexanal *	0,34	0,45	4,5	0,08	0,10
35	5,03	2-metiltetraidrofurano-3-ona	5,14	1,03			
36	5,32	1-etilpirrol	x	0,50			
37	5,38	4-metiliazol	0,12	0,56			
38	5,53	2-metilpirazina	5,00	4,21			
39	5,68	furano-3,5-diona	0,52	0,36			
40	5,78	furfural	4,70	0,92			
41	5,93	2,5-dimetilpirrol	x	0,15			
42	6,03	5-hexen-2-ona	x	0,17			
43	6,12	ácido isovalérico *	0,84	x	4,5	0,19	x
44	6,22	Ácido 2-metil- butírico	x	0,30			

45	6,41	álcool furfurílico	9,90	5,59			
46	6,55	ni	x	0,09			
47	6,70	acetoxipropanona	1,51	0,65			
48	6,87	n-hexanol	0,13	0,17			
49	6,95	5-metil-2 (3H)-furanona	0,08	x			
50	7,05	ni	x	0,15			
51	7,21	(Z)-3-octeno	x	0,10			
52	7,56	ni	x	0,15			
53	7,63	2-heptanona	x	0,19			
54	7,73	M = 115	0,07	0,11			
55	7,83	etilbenzeno	x	0,13			
56	7,98	heptan-2-ol	0,08	0,22			
57	8,28	3,5-dimetil-3 (2H)-furanona	0,40	x			
58	8,33	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	0,35	0,32			
59	8,45	2,6-dimetilpirazina	6,12	4,53			
60	8,68	2-etilpirazina	1,33	1,44			
61	8,78	2,3-dimetilpirazina	0,54	0,75			
63	9,28	2-vinilpirazina	0,08	0,11			
64	9,35	2-cicloexen-1-ona	0,07	0,09			
65	9,58	Dimetil-furanona (?), M= 110	0,07	0,09			
66	9,83	2,5-dimetil-3 (2H)-furanona	0,32	0,17			
67	9,97	1-butilpirrol	x	0,09			
68	10,08	1-(2-furil)-2-propanona	0,66	0,32			
69	10,37	propanoato de vinila	0,37	x			
70	10,40	3-etilpirazina	x	0,80			
71	10,46	1-acetoxibutan-2-ona	0,62	0,22			
72	10,57	5-metilfurfural	7,14	1,27			
73	11,10	1-octen-3-ona (?)	x	0,19			
74	11,20	fenol	0,17	0,56			
75	11,63	(E,E)-2,4-nonadieno *	0,07	x	0,09	0,78	x
76	11,74	2-metiltetrahidrotiofen-3-ona	0,10	0,13			
77	11,86	acetato de furfurila	2,77	4,51			
78	12,19	2-etil-6-metilpirazina	1,46	1,48			
79	12,32	2-etil-5-metilpirazina	0,88	0,96			
80	12,38	trimetilpirazina	0,90	1,00			
80	12,45	2-etil-3-metilpirazina	1,55	0,64			
81	12,48	1-metil-2-pirrolcarboxaldeído	0,60	0,62			
82	12,63	1-(2-furanil)-1-propanona	0,25	0,30			
83	12,78	ni	x	0,09			
84	12,96	2-metil-6-vinilpirazina	x	0,30			
85	13,06	1-acetil-3-metilpirrol	0,34	0,32			
86	13,21	ni	0,30	0,26			
87	13,51	4-metilcicloexanona	0,10	x			
88	13,60	ni	0,08	0,09			
89	13,76	1-limoneno	0,12	0,11			
90	13,90	2-acetil-5-metilfurano	0,24	0,09			
91	14,07	2,3-dimetil-ciclopenten-1-ona	0,12	0,11			
92	14,13	2,2'-bifurano	0,08	0,10			
93	14,33	fenilacetaldeído *	0,34	0,21	4,00	0,09	0,05
94	14,36	1-(5-metil-2-furil)-2-propanona	x	0,17			
95	14,43	exoacetil-2-biciclo[2,2,1]-heptano	0,22	x			
96	14,67	1-etil-1H-pirrol-2-carboxaldeído + M = 138	0,37	0,28			

97	14,87	1-pentilpirrol	0,08	0,11			
98	14,96	2-acetilpirrol	0,20	0,15			
99	15,02	ni	x	0,22			
100	15,21	2,3,4-trimetil-2-ciclopenten-1-ona	x	0,09			
101	15,61	1-(2-furil)-butan-3-ona	0,27	0,28			
102	15,78	n-metil-2-acetilpirrol	0,54	0,62			
103	16,00	3-etil-2,5-dimetilpirazina *	1,28	1,38	0,16	8,00	8,63
104	16,22	2-furfurilfurano + isômero do anterior *	0,66	0,84	0,16	4,13	5,25
105	16,40	isômero do 103 *	0,27	0,36	0,16	1,69	2,25
106	16,53	guaiaicol *	0,49	0,79	12,00	0,04	0,07
107	16,73	Non-1-eno	0,25	0,09			
108	16,98	ni	0,29	0,28			
109	17,12	2,4-dimetilciclopent-4-en-1,3-diona	0,25	0,39			
110	17,21	3-etil-4-metilfuran-2,5-diona	0,15	x			
111	17,38	ni	0,10	x			
112	17,49	2-acetil-4-metiltiazol + 6,7-diidro-5H-ciclopentapirazina	0,07	0,21			
113	17,58	ni	0,20	0,11			
114	17,71	Álcool fenetílico + M = 136	0,17	0,19			
115	17,92	M = 137 + 2-acetil-3-metilpirazina	0,35	0,24			
116	18,46	5-metil-2-propionilfurano	0,15	0,09			
117	18,79	ni	0,08	x			
118	19,16	6,7-diidro-5-metilciclopentilpirazina + M = 152	0,18	0,24			
119	19,73	2,3-dietil-5-metilpirazina *	0,12	0,13	0,09	1,44	1,33
120	19,88	3,5-dietil-2-metilpirazina *	0,42	0,30	0,09	4,67	3,33
121	20,05	ni	0,15	0,26			
122	20,27	ni	0,18	0,17			
123	20,41	ni	0,17	x			
124	20,67	ni	0,10	0,09			
125	20,95	2-furfuril-5-metilfurano	0,27	0,24			
126	21,10	n-furfurilpirrol	0,87	0,65			
127	21,44	ni	x	0,41			
128	21,61	ni	0,25	0,15			
129	22,73	furfurilmetildissulfeto *	x	0,13	0,04		3,25
130	22,86	pentanoato de furfurila	0,18	0,15			
131	23,18	Beta naftol	0,08	x			
132	24,44	2-metil-3-propilpirazina (?)	0,08	x			
133	25,06	Acetato de fenetila	0,12	x			
134	25,60	Cinamato de etila	0,17	0,49			
135	25,70	ni	0,13	x			
136	25,85	4-etilguaiaicol *	0,13	0,26	50,00	0,09	0,005
137	26,33	elsholtziona	0,10	x			
138	26,55	índol	0,08	0,13			
139	26,83	difurfuriléter	0,34	0,22			
140	27,00	2-acetil-1-hidroxi-4-metilbenzeno	0,08	x			
141	27,51	4-vinilguaiaicol *	0,42	0,24	20,00	0,02	0,01
142	29,47	ni	0,08	0,11			
143	29,83	4-etenil-1,2-dimetoxibenzeno	0,12	x			
144	30,70	ni	0,07	0,15			
145	30,91	beta-damascenona *	0,08	0,05 ^a	0,00075	106,67	66,67
146	31,32	ni	0,10	x			

147	32,19	l-furfuril-2-formil-pirrol	0,17	x		
148	35,29	ni	x	0,09		
149	35,73	pentadecano	0,12	x		
150	37,21	ni	x	0,26		
151	39,93	hexadecano	0,15	x		
152	43,91	heptadecano	0,15	0,21		
153	52,19	palmitato de metila	0,10	0,41		
154	53,40	ácido palmítico	x	0,21		
155	54,55	palmitato de etila	x	0,09		
156	54,77	lcosano	x	0,09		
Atividade total dos odorantes potentes					140,81	108,57

* = odorantes de forte impacto.

X = composto que não foi detectado ou que sua concentração é < 0,07 %.

a = concentração < 00,7, excepcionalmente foi colocada devido a sua importância.

A análise da Tabela 13 mostra que a atividade odorífica dos constituintes de forte impacto se destaca sobre as demais, mesmo se sua concentração for baixa, como é o caso da beta-damascenona. Constituintes que possuem um limite de detecção odorífica (LDO) relativamente alto, como, por exemplo, a acetona, piridina, furfural, álcool furfúrico, 2,6-dimetilpirazina, entre outros, pouco influenciam o aroma final, mesmo estando em concentração relativamente elevada. Esta constatação é muito importante porque comprova que o aroma de cafés (e de outros produtos) é fundamentalmente apoiado em poucos componentes de forte impacto, mesmo havendo centenas de outros no seu óleo essencial, como é o caso do café torrado.

Na última linha da Tabela 13 encontra-se a somatória da atividade total dos odorantes potentes. No que a eles se refere, a atividade odorífica do café é 30% mais intensa do que a do PVA. Há que lembrar também que a concentração do óleo essencial do café é de 360 ppm contra 260 do PVA. Isto explica porque o aroma do café é mais forte e diferente daquele do PVA.

Analisando a Tabela 13, nota-se, também, que o PVA é mais rico em aldeídos de aroma acre e desagradável, como o 2-metilpropanal, 3-metilbutanal e 2-metilbutanal; o café possui mais diacetila e pentan-2,3-diona, que possuem aroma agradável de manteiga, além de conter muito mais hexanal que possui também um aroma agradável. Por outro lado, o ácido isovalérico que tem odor de queijo rançoso, mas é usado como aromatizante em pequenas quantidades e o (E,E)-2,4-nonadieno, de aroma de frutas e flores frescas, só foram detectados no

café. O fenilacetaldéido, também de aroma agradável foi encontrado em maior proporção no aroma do café.

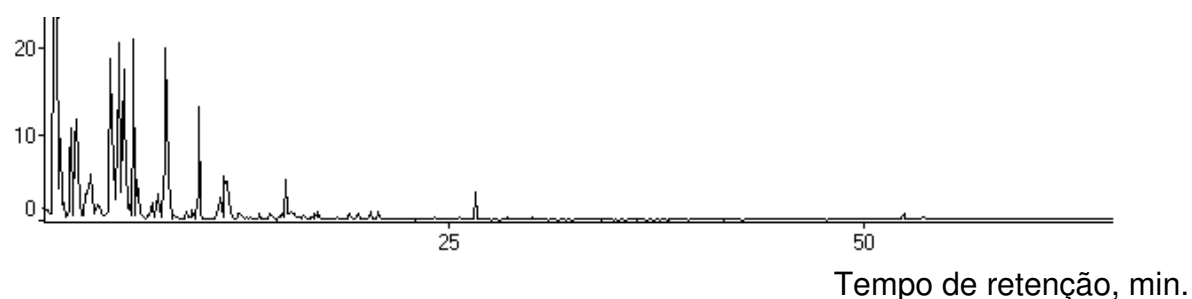
As pirazinas influenciam muito o aroma do café e estão associadas ao cheiro de matéria torrada. Nota-se que a atividade total das pirazinas de forte impacto é praticamente a mesma nas duas amostras.

Os compostos sulfurados exercem forte impacto no aroma de cafés, a bebida do PVA possui o furfurilmetildissulfeto que não está presente no café. Guaiacol (cheiro de alcatrão de madeira), 4-etilguaiacol (cheiro adocicado) e 4-vinil-guaiacol (cheiro de cravo) dão ligeira contribuição para o aroma geral. Finalmente, a beta-damascenona, com seu aroma que se assemelha a uma mistura de chá e frutas, exerce grande influência nas duas bebidas, notadamente no café.

A análise acima se baseou nos componentes de forte impacto que a literatura considera como tal⁸⁶. Mas muitas outras substâncias de nossos cafés, desconhecidas ou não, podem também ter VAO relativo muito baixo. Portanto, não se pode descartar certa subjetividade em trabalhos deste tipo, que é notória ao se comparar os diferentes VAO existentes na literatura para uma mesma substância. Além disso, é importante salientar que não se pode desprezar a sinergia existente entre os constituintes presentes nos aroma, seja bloqueando ou potencializando seus efeitos. Assim sendo, uma conclusão definitiva em estudos deste tipo é muito precipitado.

A Tabela 14 apresenta os constituintes identificados no aroma do café sadio proveniente do Cerrado, detectados na torra americana, média e forte. A Figura 21 mostra os respectivos cromatogramas.

A)



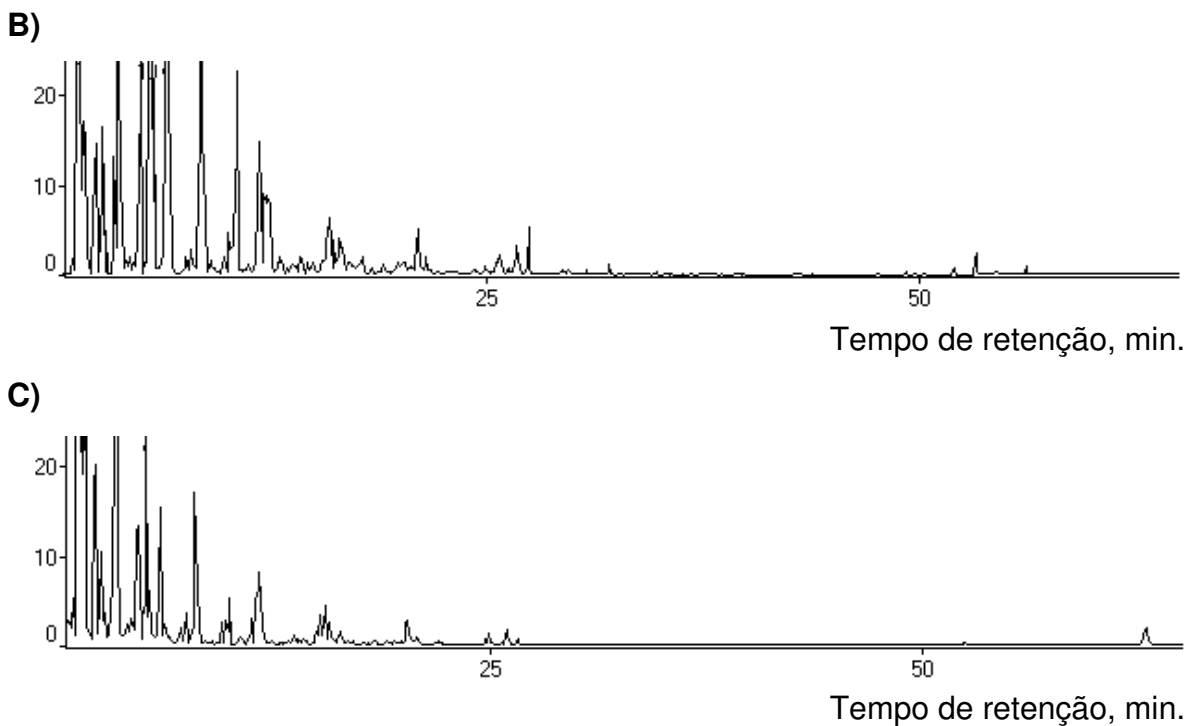


FIGURA 21. PERFIL DOS CROMATOGRAMAS GASOSOS DOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DO CAFÉ SADIO PROVENIENTES DO CERRADO, DETECTADOS NA TORRA AMERICANA (A), NA TORRA MÉDIA (B) E NA TORRA FORTE (C).

Tabela 14. Constituintes identificados no aroma do café sadio, detectados na torra americana, média e forte, proveniente do Cerrado.

Pico	Tr (min)	Composto	%		
			Torra Americana	Torra Média	Torra Forte
1	1,09	etanal	0,07	0,11	0,48
2	1,33	propanona	8,41	2,86	12,07
3	1,62	2-metilpropanal *	1,00	0,11	x
4	1,77	diacetila *	1,38	1,48	2,06
5	1,84	butan-2-ona	0,52	1,10	3,34
6	1,91	2-metilfurano	x	0,44	2,04
7	1,96	ácido acético	0,27	x	x
8	2,13	ácido propanóico	x	x	0,13
9	2,36	3-metilbutanal *	1,32	1,00	2,43
10	2,48	2-metilbutanal *	2,91	1,43	2,71
11	2,63	tiofurano	x	x	0,20
12	2,73	pentan-2-ona	x	0,15	0,56
13	2,80	pentan-2,3-diona *	3,07	1,64	1,41
14	2,88	pentan-3-ona	x	0,21	0,41
15	2,96	2-etil-furano	x	x	0,14
16	3,03	3-hidroxiбутan-2-ona (acetoína)	0,49	0,54	0,54

17	3,15	3- metil-2-ciclopentanona	x	x	0,18
18	3,34	ni	x	x	0,28
19	3,44	3-metil-3-buten-1-ol	0,64	x	x
20	3,48	pirazina	1,11	1,59	1,65
21	3,54	ácido 2-metilpropanoico	x	0,29	0,55
22	3,63	1-metil-pirrol	0,43	x	0,07
23	3,72	piridina	1,43	7,56	15,19
24	3,87	pirrol	0,86	0,88	1,31
25	3,90	3,5-dimetiloxazol	x	x	0,21
26	3,97	4,5-dimetiloxazol	0,13	x	0,28
27	4,09	3-buten-1,2-diol (eritrol)	0,38	0,18	x
28	4,28	3-metil-2-buten-1-ol (prenol)	0,62	0,21	x
29	4,30	Ácido 3-metil-butanóico	x	x	0,18
30	4,47	4-metilpentan-2,3-diona	0,32	0,26	0,32
31	4,53	hexan-3-ona	x	x	0,18
32	4,72	ciclopentanona	0,14	0,14	0,42
33	4,83	hexan-3,4-diona	x	0,11	0,16
34	4,90	hexanal *	0,75	0,58	0,31
35	5,03	2-metiltetraidrofurano-3-ona	5,64	4,53	2,24
36	5,32	1-etilpirrol	x	0,14	0,78
37	5,38	4-metil-tiazol	x	0,16	x
38	5,53	2-metilpirazina	6,61	6,39	4,20
39	5,68	furan-3,5-diona	1,07	0,45	0,49
40	5,78	furfural	7,20	3,29	1,21
41	5,93	2,5-dimetilpirrol	x	x	0,17
42	6,03	5-hexen-2-ona	x	0,09	0,10
43	6,12	ácido isovalérico *	1,37	0,68	0,10
44	6,22	Ácido 2-metil- butírico	x	x	0,13
45	6,24	3-metil-ciclopentanona	x	x	0,13
46	6,41	álcool furfúrico	9,87	10,63	3,26
47	6,50	2-(2-propenil)-furano	x	x	0,13
48	6,70	acetoxipropanona	0,85	1,44	0,38
49	6,87	n-hexanol	0,21	0,09	0,16
50	6,95	5-metil-2-(3H)-furanona	x	x	0,11
51	7,41	Ciclopent-2-en-1,4-diona	0,17	0,08	0,11
52	7,50	3-metil-heptan-4-ona	x	x	0,13
53	7,63	2-heptanona	0,56	0,29	0,39
54	7,83	etilbenzeno	x	0,13	x
55	7,98	heptan-2-ol	0,95	0,59	0,87
56	8,28	3,5-dimetil-3 (2H)-furanona	0,22	x	x
57	8,33	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	x	0,46	0,42
58	8,45	2,6-dimetilpirazina	8,70	7,40	4,89
59	8,68	2-etilpirazina	1,45	1,44	1,21
60	8,78	2,3-dimetilpirazina	0,65	0,73	0,52
61	9,05	ni	0,10	0,23	0,14
62	9,28	2-vinilpirazina	0,06	0,14	x
63	9,35	2-cicloexen-1-ona	x	0,10	x
64	9,58	Dimetil-furanona (?), M= 110	x	x	0,11
65	9,83	2,5-dimetil-3 (2H)-furanona	0,29	0,35	0,11
66	10,08	1-(2-furil)-2-propanona	0,41	0,69	0,54
67	10,37	propanoato de vinila	x	0,85	x

68	10,40	3-etilpirazina	x	x	0,68
69	10,46	1-acetoxibutan-2-ona	0,29	0,73	0,08
70	10,57	5-metilfurfural	5,04	4,90	1,38
71	10,75	1-octanol	0,06	x	x
72	10,82	3-mercaptop-3-metil-butan-1-ol	x	0,09	x
73	10,97	Furoato de metila	x	0,08	0,10
74	11,05	2-acetil-5 metilfurano	0,11	0,11	x
75	11,20	fenol	0,06	0,21	0,24
76	11,28	Diidro-4(5)-metil-3-(2H)-tiofenona	x	0,11	0,13
77	11,63	(E,E)-2,4-nonadieno *	0,06	0,08	x
78	11,74	2-metiltetraidro-tiofen-3-ona	0,17	0,20	0,14
79	11,86	acetato de furfurila	0,86	2,24	0,80
80	12,19	2-etil-6-metilpirazina	1,65	1,40	1,25
81	12,30	2-furfuril-metil-sulfeto	x	x	2,47
82	12,32	2-etil-5-metilpirazina	1,29	1,06	0,45
83	12,38	trimetilpirazina	1,31	1,00	x
84	12,45	2-etil-3-metilpirazina	0,72	0,63	x
85	12,48	1-metil-2-pirrolcarboxaldeído	0,65	0,95	0,48
86	12,63	1-(2-furanil)-1-propanona	0,17	0,25	0,32
87	12,90	Butanoato de alila	x	0,09	x
89	12,96	2-metil-6-vinilpirazina	0,14	0,13	0,08
90	13,06	1-acetil-3-metilpirrol	0,24	0,31	0,23
91	13,21	ni	0,29	0,33	0,16
92	13,51	4-metilencicloexanona	0,13	0,16	x
93	13,60	ni	x	0,10	x
94	13,76	1-limoneno	0,11	0,14	0,11
95	13,90	2-acetil-5-metilfurano	0,11	0,29	0,13
96	14,07	2,3-dimetil-ciclopenten-1-ona	x	0,16	0,14
97	14,13	2,2'-bifurano	0,07	0,10	0,07
98	14,33	fenilacetaldeído *	0,33	0,34	0,17
99	14,36	1-(5-metil-2-furil)-2-propanona	x	x	0,30
100	14,43	Exoacetil-2-biciclo[2,2,1]-heptano	x	0,21	x
101	14,67	1-etil-1H-pirrol-2-carboxaldeído + M = 138	0,08	0,40	0,32
102	14,87	1-pentilpirrol	0,06	0,11	0,11
103	14,96	2-acetilpirrol	0,24	0,23	0,20
104	15,12	1-(5-metil-2-furil)-2-propanona	0,11	0,11	x
105	15,21	2,3,4-trimetil-2-ciclopenten-1-ona	x	0,10	0,14
106	15,43	1-nonanol	0,21	0,16	0,13
107	15,61	1-(2-furil)-butan-3-ona	0,16	0,36	0,32
108	15,78	N-metil-2-acetilpirrol	0,30	0,58	0,48
109	16,00	3-etil-2,5-dimetilpirazina *	1,70	0,99	1,02
110	16,22	2-furfurilfurano + isômero do anterior *	0,38	0,63	1,33
111	16,40	isômero do 109 *	0,37	0,25	0,27
112	16,53	guaiacol *	0,32	0,68	0,68
113	16,73	Non-1-eno	0,22	0,51	0,30
114	16,92	ni	x	0,21	0,14
115	16,98	ni	0,32	x	0,08
116	17,12	2,4-dimetilciclopent-4-en-1,3- diona	0,21	0,33	0,49
117	17,21	3-etil-4-metilfuran-2,5-diona	x	0,23	x
118	17,38	ni	x	0,11	0,23

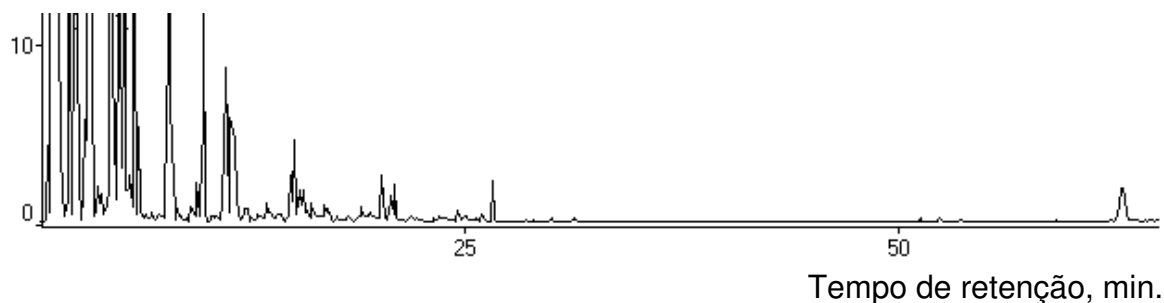
119	17,49	2-acetil-4-metiltiazol + 6,7-diidro-5H-ciclopentapirazina	0,21	0,16	x
120	17,58	ni	x	0,20	0,16
121	17,71	Álcool fenetílico + M = 136	0,32	x	x
122	17,92	M = 137 + 2-acetil-3-metilpirazina	0,51	0,19	0,16
123	18,13	ni	0,07	0,44	x
124	18,46	5-metil-2-propionilfurano	0,08	0,19	0,16
125	18,79	ni	x	x	0,14
126	19,16	6,7-diidro-5-metilciclopentilpirazina + M =152	0,13	0,31	0,24
127	19,73	2,3-dietil-5-metilpirazina *	0,10	0,09	0,08
128	19,88	3,5-dietil-2-metilpirazina *	0,41	0,20	0,37
129	19,94	ni	x	0,24	x
130	20,05	ni	0,19	0,16	x
131	20,27	ni	0,25	0,41	0,30
132	20,41	ni	0,35	0,31	0,14
134	20,67	ni	0,07	0,26	0,21
135	20,95	2-furfuril-5-metilfurano	x	0,35	0,76
136	21,10	n-furfurilpirrol	0,56	0,95	0,82
137	21,33	ni	x	0,21	x
138	21,61	ni	0,43	0,44	0,42
139	21,76	ni	x	0,13	x
140	21,86	Ácido 2—hidroxi-metil-benzóico	x	0,13	x
141	22,35	ni	x	0,10	x
142	22,73	furfurilmetildissulfeto *	x	0,11	0,10
143	22,86	pentanoato de furfurila	x	0,09	0,16
144	23,18	Beta naftol	0,10	0,18	0,11
145	24,31	ni	0,13	0,13	x
146	24,44	2-metil-3-propilpirazina (?)	x	0,16	0,13
147	25,06	Acetato de fenetila	x	0,31	x
148	25,60	Cinamato de etila	0,10	0,38	0,32
149	25,85	4-etilguaiacol *	0,07	0,46	0,41
150	26,03	ni	0,13	0,23	x
151	26,33	elsholtziona	x	0,19	x
152	26,55	índol	0,17	0,18	x
153	26,83	difurfuriléter	x	0,53	0,10
154	27,00	2-acetil-1-hidroxi-4-metilbenzeno	x	0,18	x
155	27,51	4-vinilguaiacol *	0,70	0,90	0,25
156	29,47	ni	0,19	0,24	0,08
157	29,83	4-etenil-1,2-dimetoxibenzeno	0,07	0,14	x
158	30,91	beta-damascenona *	0,14	0,13	0,07
159	32,19	1-furfuril-2-formil-pirrol	0,10	0,24	x
160	52,19	palmitato de metila	0,08	0,14	x
161	53,40	ácido palmítico	0,38	0,85	x
162	54,55	palmitato de etila	0,11	0,10	x
163	59,11	Alcano	0,08	x	x
164	59,25	Alcano	0,07	x	x
165	63,57	Alcano	x	x	0,89
166	63,61	Alcano	x	x	0,38
167	63,65	Alcano	x	x	0,83

* = odorantes de forte impacto.

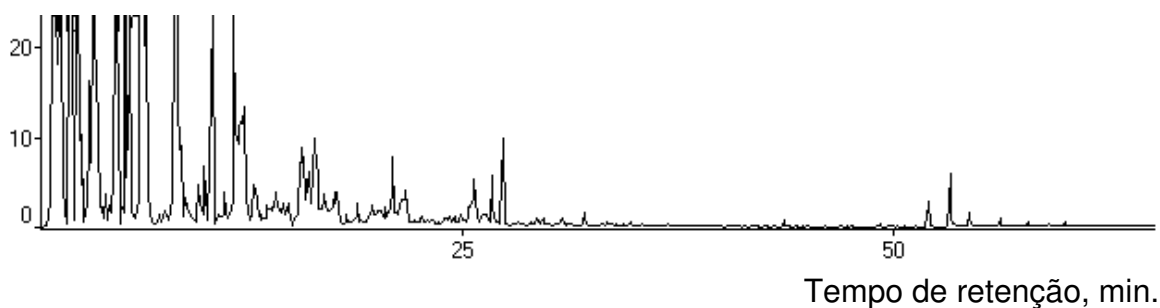
X = composto que não foi detectado ou que sua concentração é < 0,07 %.

A Tabela 15 apresenta os constituintes identificados no aroma dos grãos PVA proveniente do Cerrado, detectados na torra americana, média e forte. A Figura 22 mostra os respectivos cromatogramas.

A)



B)



C)

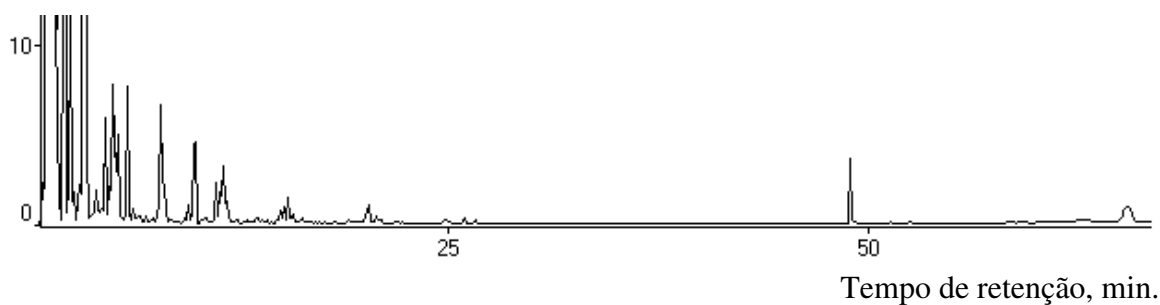


FIGURA 22. PERFIL CROMATOGRAMA GASOSO DOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DOS GRÃOS PVA PROVENIENTES DO CERRADO, DETECTADOS NA TORRA AMERICANA (A), NA TORRA MÉDIA (B) E NA TORRA FORTE (C).

Tabela 15. Constituintes identificados no aroma dos grãos PVA detectados na torra americana, média e forte proveniente do Cerrado.

Pico	Tr (min)	Composto	%		
			Torra Americana	Torra Média	Torra Forte
1	1,09	etanal	0,36	0,26	0,41
2	1,33	propanona	3,84	2,04	2,44
3	1,62	2-metilpropanal *	2,78	1,25	3,82
4	1,77	diacetila *	0,21	0,16	x
5	1,84	butan-2-ona	2,37	1,39	3,10
6	1,91	2-metilfurano	0,90	0,78	2,69
7	2,13	ácido propanóico	0,07	x	0,25
8	2,26	2-metiloxazol	x	x	0,09
9	2,36	3-metilbutanal *	2,86	1,64	4,25
10	2,48	2-metilbutanal *	3,70	2,13	5,65
11	2,63	tiofurano	0,11	x	0,25
12	2,73	pentan-2-ona	0,15	0,20	0,51
13	2,80	pentan-2,3-diona *	3,19	1,52	3,15
14	2,88	pentan-3-ona	0,14	0,13	0,32
15	2,96	2-etil-furano	x	x	0,51
16	3,03	3-hidroxi-2-butanona (acetóina)	0,36	0,26	x
17	3,15	3-metil-2-ciclopentanona	x	x	0,14
18	3,34	ni	0,21	0,19	0,53
19	3,44	3-metil-3-buten-1-ol	0,82	x	0,69
20	3,48	pirazina	1,15	1,46	0,57
21	3,50	1-ciclopropiletanona	x	x	0,48
22	3,54	ácido 2-metilpropanoico	x	0,35	x
23	3,63	1-metil-pirrol	x	x	1,82
24	3,72	piridina	8,22	7,40	14,39
25	3,87	pirrol	1,05	1,04	1,17
26	3,97	4,5-dimetiloxazol	0,07	x	0,21
27	4,06	1-hidroxi-2-butanona	0,14	0,26	x
28	4,09	3-buten-1,2-diol (eritrol)	0,08	x	x
29	4,28	3-metil-2-buten-1-ol (prenol)	0,49	0,23	x
30	4,30	Ácido 3-metil-butanóico	x	x	0,35
31	4,47	4-metilpentan-2,3-diona	0,23	0,36	0,57
32	4,72	ciclopentanona	0,11	0,17	0,21
33	4,83	hexan-3,4-diona	0,14	0,53	0,25
34	4,90	hexanal *	0,36	x	0,28
35	5,03	2-metiltetraidrofurano-3-ona	4,84	3,38	1,82
36	5,38	4-metil-tiazol	x	0,17	x
37	5,53	2-metilpirazina	4,34	4,03	2,39
38	5,68	furan-3,5-diona	0,60	0,49	0,67
39	5,78	furfural	5,41	2,49	1,73
40	5,93	2,5-dimetilpirrol	x	0,13	0,16
41	6,03	5-hexen-2-ona	x	x	0,14
42	6,12	ácido isovalérico *	1,58	0,41	x
43	6,22	Ácido 2-metil- butírico	x	x	0,19
44	6,41	álcool furfúrico	7,04	10,87	2,67
45	6,50	2-(2-propenil)-furano	x	x	0,19

46	6,55	Ácido pentanóico	x	0,22	x
47	6,70	acetoxipropanona	0,77	1,97	0,32
48	6,87	n-hexanol	0,19	0,22	0,18
49	6,95	5-metil-2-(3H)-furanona	0,34	0,27	0,12
50	7,41	Ciclopent-2-en-1,4-diona	x	x	0,32
51	7,50	3-metil-heptan-4-ona	0,22	x	0,18
52	7,83	etilbenzeno	0,10	x	0,11
53	7,98	heptan-2-ol	0,08	0,41	0,18
54	8,28	3,5-dimetil-3 (2H)-furanona	0,34	x	x
55	8,33	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	x	0,57	0,30
56	8,45	2,6-dimetilpirazina	5,50	5,17	3,26
57	8,68	2-etilpirazina	1,32	1,21	0,92
58	8,78	2,3-dimetilpirazina	0,60	0,73	0,46
59	9,05	ni	0,15	0,28	0,16
60	9,28	2-vinilpirazina	0,10	0,17	x
61	9,83	2,5-dimetil-3 (2H)-furanona	0,30	0,53	x
62	9,97	1-butil-pirrol	x	x	0,07
63	10,08	1-(2-furil)-2-propanona	0,48	0,67	0,42
64	10,37	propanoato de vinila	0,32	0,93	0,30
65	10,57	5-metilfurfural	5,01	4,62	2,25
66	10,82	3-mercapto-3-metil-butan-1-ol	x	0,20	x
67	11,20	fenol	0,16	0,43	0,19
68	11,28	Diidro-4(5)-metil-3-(2H)-tiofenona	x	0,16	x
69	11,74	2-metiltetrahidrotiofen-3-ona	0,22	0,23	0,09
70	11,86	acetato de furfurila	1,88	2,59	0,99
71	12,19	2-etil-6-metilpirazina	1,26	1,15	0,78
72	12,32	2-etil-5-metilpirazina	1,00	0,99	0,90
73	12,38	trimetilpirazina	0,91	0,92	0,80
74	12,45	2-etil-3-metilpirazina	0,34	x	0,27
75	12,48	1-metil-2-pirrolcarboxaldeído	1,36	1,52	0,81
76	12,63	1-(2-furil)-1-propanona	0,21	0,24	0,25
77	12,78	Ác. 2-propenil-butanoico	0,07	0,14	0,12
78	12,96	2-metil-6-vinilpirazina	0,14	x	0,09
79	13,06	1-acetil-3-metilpirrol	0,19	0,44	0,12
80	13,21	ni	0,23	0,41	0,14
81	13,51	4-metilencicloexanona	0,12	0,24	x
82	13,60	ni	x	0,14	x
83	13,76	1-limoneno	0,15	0,29	0,12
84	13,90	2-acetil-5-metilfurano	0,07	0,19	x
85	14,07	2,3-dimetil-ciclopenten-1-ona	0,07	0,23	x
86	14,13	2,2'-bifurano	0,07	x	0,09
87	14,33	fenilacetaldeído *	0,25	0,37	0,16
88	14,36	1-(5-metil-2-furil)-2-propanona	0,14	0,15	0,18
89	14,67	1-etil-1H-pirrol-2-carboxaldeído + M = 138	0,12	0,26	0,16
90	14,87	1-pentilpirrol	0,08	0,19	0,11
91	14,96	2-acetilpirrol	0,14	0,32	0,12
92	15,12	1-(5-metil-2-furil)-2-propanona	0,15	0,15	0,11
93	15,21	2,3,4-trimetil-2-ciclopenten-1-ona	x	0,12	x
94	15,43	1-nonanol	x	0,16	x
95	15,61	1-(2-furil)-butan-3-ona	0,23	0,39	0,18
96	15,78	N-metil-2-acetilpirrol	0,67	0,78	0,37
97	16,00	3-etil-2,5-dimetilpirazina *	1,15	0,82	0,50

98	16,22	2-furfurilfurano + isômero do anterior *	0,48	0,67	0,80
99	16,40	isômero do 97	0,34	0,42	0,16
100	16,53	guaiacol *	0,51	0,97	0,32
101	16,73	Non-1-eno	0,23	0,61	0,12
102	16,98	linanol	0,34	0,30	0,19
103	17,12	2,4-dimetilciclopent-4-en-1,3-diona	0,32	0,46	0,35
104	17,21	3-etil-4-metilfuran-2,5-diona	x	0,27	x
105	17,38	ni	0,14	0,19	0,09
106	17,49	2-acetil-4-metiliazol + 6,7-diidro-5H-ciclopentapirazina	0,11	0,22	x
107	17,58	ni	x	0,27	0,09
108	17,71	Álcool fenetílico + M = 136	0,36	0,41	0,07
109	17,92	M = 137 + 2-acetil-3-metilpirazina	0,29	0,63	0,19
110	18,46	5-metil-2-propionilfurano	0,15	0,23	0,11
111	18,79	ni	x	0,17	x
112	19,16	6,7-diidro-5-metilciclopentilpirazina + M = 152	0,22	0,34	0,28
113	19,73	2,3-dietil-5-metilpirazina *	0,11	0,13	x
114	19,88	3,5-dietil-2-metilpirazina *	0,42	0,46	x
115	20,05	ni	0,15	0,16	x
116	20,27	ni	0,08	0,43	0,12
117	20,41	ni	0,14	0,21	x
118	20,52	Benzoato de etila	0,11	x	x
119	20,67	ni	0,16	0,41	0,07
120	20,95	2-furfuril-5-metilfurano	0,21	0,34	0,32
121	21,10	n-furfurilpirrol	0,77	0,92	0,60
122	21,24	ni	0,15	0,22	x
123	21,33	ni	x	0,14	x
124	21,44	ni	x	0,16	x
125	21,61	ni	0,44	0,44	0,27
126	21,86	Ácido 2-hidroxi-metil-benzóico	0,74	0,47	0,16
127	22,73	furfurilmetildissulfeto *	0,11	0,15	0,11
128	22,86	pentanoato de furfurila	0,08	0,17	0,09
129	23,18	Beta naftol	0,10	x	x
130	23,39	ni	0,07	0,16	x
131	23,79	ni	x	0,12	x
132	24,09	Acetato de 4-etil-fenila (?)	0,10	0,22	x
133	24,34	ni	x	0,15	x
134	24,44	2-metil-3-propilpirazina (?)	0,26	0,24	x
135	25,06	Acetato de fenetila	0,10	0,20	x
136	25,48	Salicilato de etila	0,19	0,23	x
137	25,60	Cinamato de etila	0,12	0,32	0,19
138	25,85	4-etilguaiacol *	0,14	0,71	0,09
139	26,03	ni	0,14	0,22	x
140	26,33	elsholtziona	0,08	0,19	x
141	26,55	índol	0,07	0,23	0,21
142	26,83	difurfuriléter	0,15	0,60	x
143	27,00	2-acetil-1-hidroxi-4-metilbenzeno	0,07	0,19	x
144	27,51	4-vinilguaiacol *	0,62	1,62	0,14
145	29,47	ni	0,08	0,17	x
146	29,83	4-etenil-1,2-dimetoxibenzeno	x	0,16	x

147	30,91	beta-damascenona *	0,08	0,06 ^a	0,05 ^a
148	31,32	ni	x	0,13	x
149	32,19	l-furfuril-2-formil-pirrol	0,07	0,22	x
150	52,19	palmitato de metila	x	0,27	x
151	53,40	ácido palmítico	0,10	0,89	x
152	54,55	palmitato de etila	x	0,17	x
153	63,46	Alcano	1,81	x	x
154	63,90	Alcano	x	x	0,14

* = odorantes de forte impacto.

X = composto que não foi detectado ou que sua concentração é < 0,07 %.

a = concentração < 00,7, excepcionalmente foi colocada devido a sua importância.

As Tabelas 16, 17 e 18 mostram as atividades odoríficas dos constituintes de forte impacto nas torras americana, média e forte do café sadio e dos grãos PVA proveniente do Cerrado.

Tabela 16. Odorantes de forte impacto detectados na torra americana do café sadio e dos grãos PVA provenientes do Cerrado Mineiro.

PICO	Tr. (min.)	Composto	%		LDO µg.L ⁻¹	VAO relativo	
			Café	PVA		Café	PVA
1	1,61	2-metil-propanal	1,00	2,78	0,12	8,33	23,17
2	1,76	Diacetila	1,38	2,37	4,40	0,31	0,54
3	2,35	3-metil-butanal	1,32	2,86	0,35	3,77	8,17
4	2,48	2-metil-butanal	2,91	3,70	1,30	2,24	2,85
5	2,80	2,3-pentanodiona	3,07	3,19	30,19	0,10	0,11
6	4,85	n-hexanal	0,75	0,36	0,49	1,53	0,73
7	6,12	Ácido isovalérico	1,37	1,58	4,50	0,30	0,35
8	11,63	(E,E)-2,4-nonadieno	0,06	X	0,09	0,67	X
9	14,33	Fenil acetaldeído	0,33	0,25	4,00	0,08	0,06
10	15,43	1-nonanol	0,21	X	50,00	0,004	X
11	16,00	3-etil-2,5-dimetil-pirazina	1,70	1,15	0,16	10,63	7,19
12	16,22	2-furfuril-furano	0,38	0,48	0,16	2,38	3,00
13	16,33	Isômero 11	0,37	0,34	0,16	2,31	2,13
14	16,51	Guaicol	0,32	0,51	12,00	0,03	0,04
15	19,68	2,3-dietil-5-metil-pirazina	0,10	0,11	0,09	1,11	1,22
16	19,83	3,5-dietil-2-metil-pirazina	0,41	0,42	0,09	4,56	4,67
17	22,67	Furfuri-metil-dissulfeto	X	0,11	0,04	X	2,75
18	25,85	4-etil-guaiacol	0,06	0,14	50,00	0,001	0,003
19	27,45	4-vinil-guaiacol	0,70	0,62	20,00	0,04	0,03
20	30,86	Beta-damascenona	0,14	0,08	0,00075	186,67	106,67
Atividade total dos odorantes potentes						225,07	163,68

Tabela 17. Odorantes de forte impacto detectados na torra média do café sadio e dos grãos PVA provenientes do Cerrado Mineiro.

PICO	Tr. (min.)	Composto	%		LDO µg.L ⁻¹	VAO relativo	
			Café	PVA		Café	PVA
1	1,61	2-metil-propanal	0,79	1,25	0,12	6,58	10,42
2	1,76	Diacetila	1,48	1,39	4,40	0,34	0,32
3	2,35	3-metil-butanal	1,00	1,64	0,35	2,86	4,69
4	2,48	2-metil-butanal	1,43	2,13	1,30	1,10	1,64
5	2,80	2,3-pentanodiona	1,64	1,52	30,19	0,05	0,05
6	4,85	n-hexanal	0,58	X	0,49	1,18	X
7	6,12	Ácido isovalérico	0,68	0,41	4,50	0,15	0,09
8	11,63	(E,E)-2,4-nonadieno	0,08	X	0,09	0,89	X
9	14,33	Fenil acetaldeído	0,34	0,37	4,00	0,09	0,09
10	15,43	1-nonanol	0,16	0,16	50,00	0,003	0,003
11	16,00	3-etil-2,5-dimetil-pirazina	0,99	0,82	0,16	6,19	5,13
12	16,22	2-furfuril-furano	0,63	0,67	0,16	3,94	4,19
13	16,33	Isômero 11	0,25	0,42	0,16	1,56	2,63
14	16,51	Guaicol	0,68	0,97	12,00	0,06	0,08
15	19,68	2,3-dietil-5-metil-pirazina	0,09	0,13	0,09	1,00	1,44
16	19,83	3,5-dietil-2-metil-pirazina	0,20	0,46	0,09	2,22	5,11
17	22,67	Furfuri-metil-dissulfeto	0,11	0,15	0,04	2,75	3,75
18	25,85	4-etil-guaiacol	0,46	0,71	50,00	0,009	0,01
19	27,45	4-vinil-guaiacol	0,90	1,62	20,00	0,05	0,08
20	30,86	Beta-damascenona	0,13	0,06	0,00075	173,33	80,00
Atividade total dos odorantes potentes						204,35	119,72

Tabela 18. Odorantes de forte impacto detectados na torra forte do café sadio e dos grãos PVA provenientes do Cerrado Mineiro.

PICO	Tr. (min.)	Composto	%		LDO µg.L ⁻¹	VAO relativo	
			Café	PVA		Café	PVA
1	1,61	2-metil-propanal	2,07	3,82	0,12	17,25	31,83
2	1,76	Diacetila	2,06	3,10	4,40	0,47	0,70
3	2,35	3-metil-butanal	2,43	4,25	0,35	6,94	12,14
4	2,48	2-metil-butanal	2,71	5,65	1,30	2,08	4,35
5	2,80	2,3-pentanodiona	1,41	3,15	30,19	0,05	0,10
6	4,85	n-hexanal	0,31	0,28	0,49	0,63	0,57
7	6,12	Ácido isovalérico	0,10	X	4,50	0,22	X
8	11,63	(E,E)-2,4-nonadieno	X	X	0,09	X	X
9	14,33	Fenil acetaldeído	0,17	0,16	4,00	0,04	0,04
10	15,43	1-nonanol	0,13	X	50,00	0,003	X
11	16,00	3-etil-2,5-dimetil-pirazina	1,02	0,50	0,16	6,38	3,13
12	16,22	2-furfuril-furano	1,33	0,80	0,16	8,31	5,00
13	16,33	Isômero 11	0,27	0,16	0,16	1,69	1,00
14	16,51	Guaicol	0,68	0,32	12,00	0,06	0,03
15	19,68	2,3-dietil-5-metil-pirazina	0,08	X	0,09	0,89	X
16	19,83	3,5-dietil-2-metil-pirazina	0,37	X	0,09	4,11	X
17	22,67	Furfuri-metil-dissulfeto	0,10	0,11	0,04	2,50	2,75
18	25,85	4-etil-guaiacol	0,41	0,09	50,00	0,008	0,002
19	27,45	4-vinil-guaiacol	0,25	0,14	20,00	0,01	0,007
20	30,86	Beta-damascenona	0,07	0,05	0,00075	93,33	66,67
Atividade total dos odorantes potentes						144,97	128,32

Na ultima linha das Tabelas 16, 17 e 18 encontra-se a somatória da atividade total dos odorantes potentes.

As atividades odoríficas do café sadio nas torras americana, média e forte apresentaram sempre mais intensa do que as atividades odoríficas dos grãos PVA quando comparadas ao mesmo grau de torrefação. As diferenças entre elas são 61,39 % na torra americana, 84,63 % na torra média e 16,65 % na torra forte. A torrefação prolongada (torra forte), reduz a diferença dos odorantes potentes dificultando a diferenciação do aroma das bebidas preparadas a partir de grãos sadios e defeituosos. Assim, como os substratos dos cafés são semelhantes o sabor das bebidas não diferenciam tanto, possibilitando as torradoras de café utilizarem os grãos PVA nas “blends” de cafés, no entanto, produzindo bebidas de café com uma qualidade inferior. A Tabela 19 apresenta os valores das concentrações do óleo essencial do café sadio e dos grãos PVA oriundos do Cerrado.

Tabela 19. Concentração de óleo essencial do café sadio e dos grãos PVA oriundos do Cerrado.

Grau de torrefação	Teor de óleo essencial (ppm)	
	Café sadio	Grãos PVA
Torra americana	110	93
Torra média	340	260
Torra forte	71	62

A torrefação é fundamental para a formação do aroma da bebida de café, porém torrar excessivamente o café leva à degradação de alguns constituintes do aroma, como é facilmente observado na Tabela 19, além disso, a presença de grãos defeituosos desvaloriza o aroma devido à redução da concentração de óleo essencial e ao acréscimo de substâncias indesejáveis como os aldeídos de baixa massa molecular e sulfetos, demonstrado nas Tabelas 16, 17 e 18.

Com base nesta análise, podemos sugerir a torra média para a execução da prova da xícara, pois neste grau de torrefação obtemos maior concentração de

óleo essencial, maior diferença entre as atividades odoríficas do café sadio e grãos PVA, além de aproximar das bebidas de café popularmente consumida no Brasil.

9. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E ^1H DAS AMOSTRAS DO SUL DE MINAS

A RMN permite um grau maior de aprofundamento na estrutura dos extrativos presentes nas duas bebidas do Sul de Minas. A Figura 23 apresenta os espectros de RMN de ^1H das duas amostras, submetidas à torra média.

Verifica-se que, no geral, o perfil deles é semelhante. Entre 0,5 - 2,5 ppm encontram-se os hidrogênios ligados a carbonos saturados; de 2,9 a 4,3 ppm observam-se os hidrogênios de carbonos ligados por ligação simples ao oxigênio e/ou nitrogênio (de açúcares, ácido quínico, cafeína, etc.); de 6,0 a 8,0 ppm encontram-se os hidrogênios de anéis aromáticos (ácidos clorogênicos e cafeico, fenóis, cafeína, etc.) e finalmente, entre 8,0 - 9,0 ppm encontram-se os hidrogênios da trigonelina (BOSCO et al., 1999)⁸⁵.

Entretanto, algumas pequenas diferenças são observáveis entre 5,0 - 5,5 ppm e 1,0 - 1,5 ppm. Tratam-se de carbonos insaturados (olefinas) e saturados, respectivamente. Pela análise da Figura 23, pode-se concluir que o PVA é mais rico em substâncias com estes grupos. A Figura 24 apresenta os espectros de RMN de ^{13}C das duas amostras.

Novamente observa-se um perfil muito similar em ambos os casos. Assim, de 15,0 a 40,0 ppm estão os sinais dos carbonos saturados; de 40,0 a 50,0 ppm encontram-se os sinais dos carbonos ligados ao nitrogênio; entre 50,0 - 95,0 ppm situam-se os sinais de carbonos ligados ao oxigênio, com exceção do C-1 de açúcares que se encontra por volta de 100,0 ppm; e acima de 100,0 ppm aparecem os sinais de carbonos insaturados de olefinas e aromáticos. Particularmente podem ser observados os sinais de carbonos aromáticos oxigenados característicos de taninos a 145,0 ppm, idem para ligninas entre 147,0 - 150,0 ppm; de carbonos aromáticos da cafeína, entre 151,0 - 155,0 ppm; e de grupos

carbonila de amidas, ésteres e ácidos carboxílicos, respectivamente, entre 165,0 - 185,0 ppm.

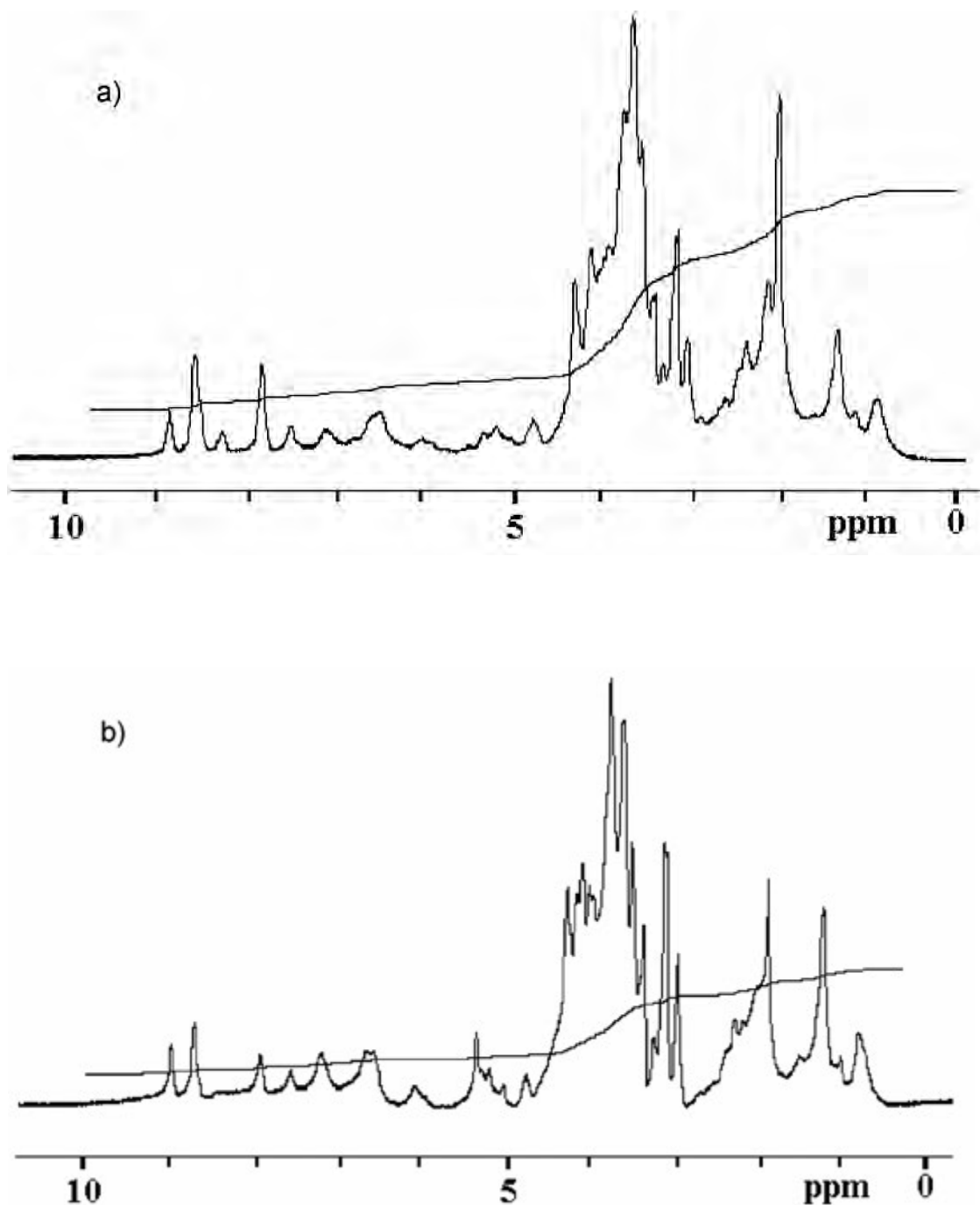


FIGURA 23. ESPECTROS DE RMN DE ¹H DO CAFÉ (A) E DO PVA (B), TORRA MÉDIA PROVENIENTE DO SUL DE MINAS.

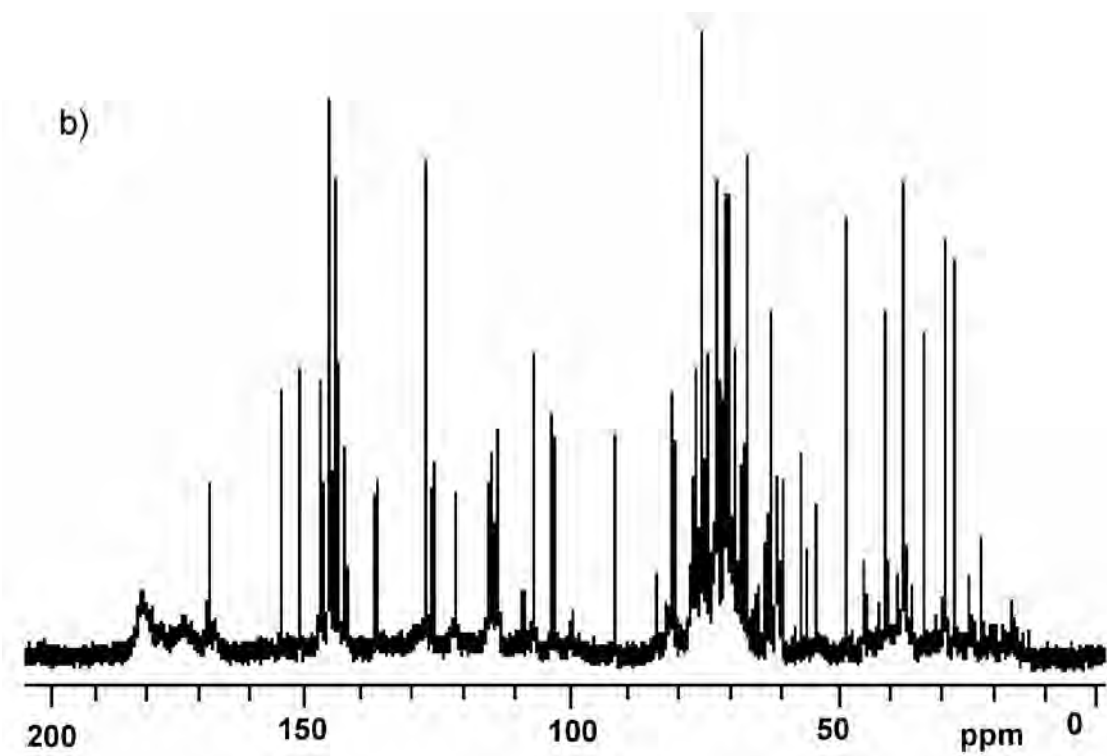
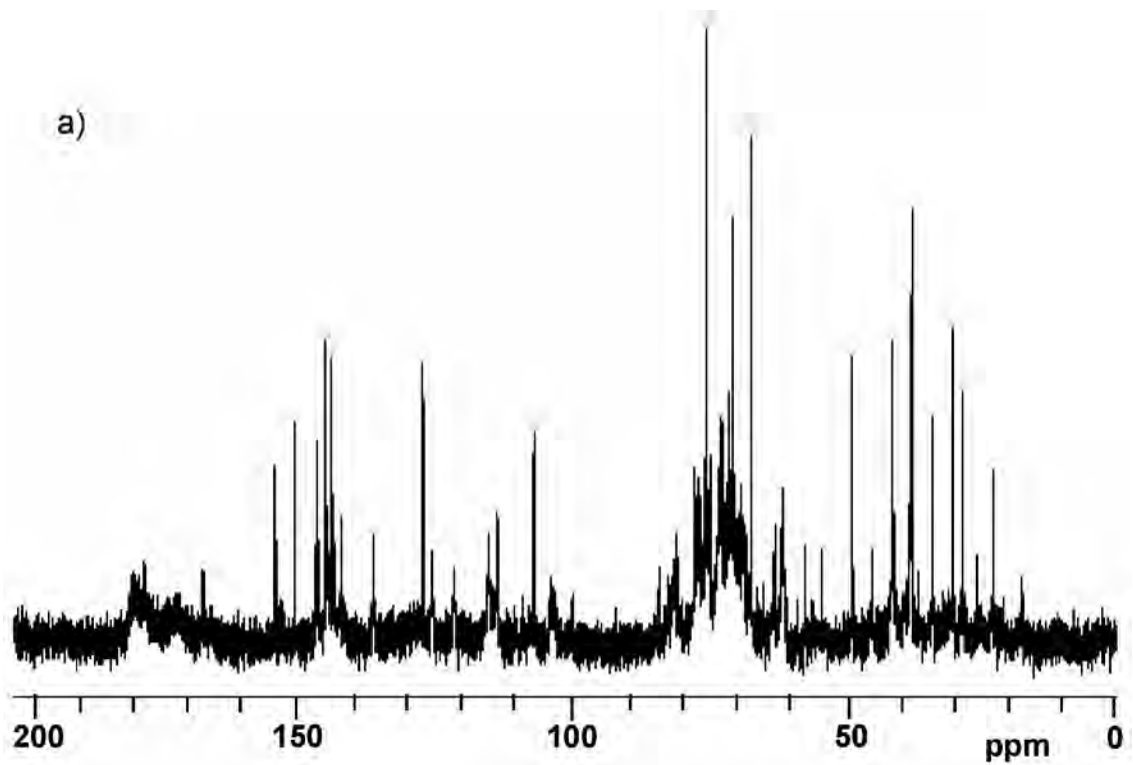


FIGURA 24. ESPECTROS DE RMN DE ¹³C DO CAFÉ (A) E DO PVA (B), TORRA MÉDIA, PROVENIENTE DO SUL DE MINAS.

10. ANÁLISE DOS CONSTITUINTES VOLATILIZÁVEIS DAS AMOSTRAS DO SUL DE MINAS

A cromatografia gasosa oferece a possibilidade de caracterização dos constituintes pouco voláteis da bebida mas passíveis de serem volatilizados após silição, como explica o mecanismo apresentado na Figura 25. A Tabela 20 mostra os constituintes volatilizáveis do café sadio e dos grãos PVA siliados provenientes do Sul de Minas e a Figura 26 trazem os respectivos cromatogramas.

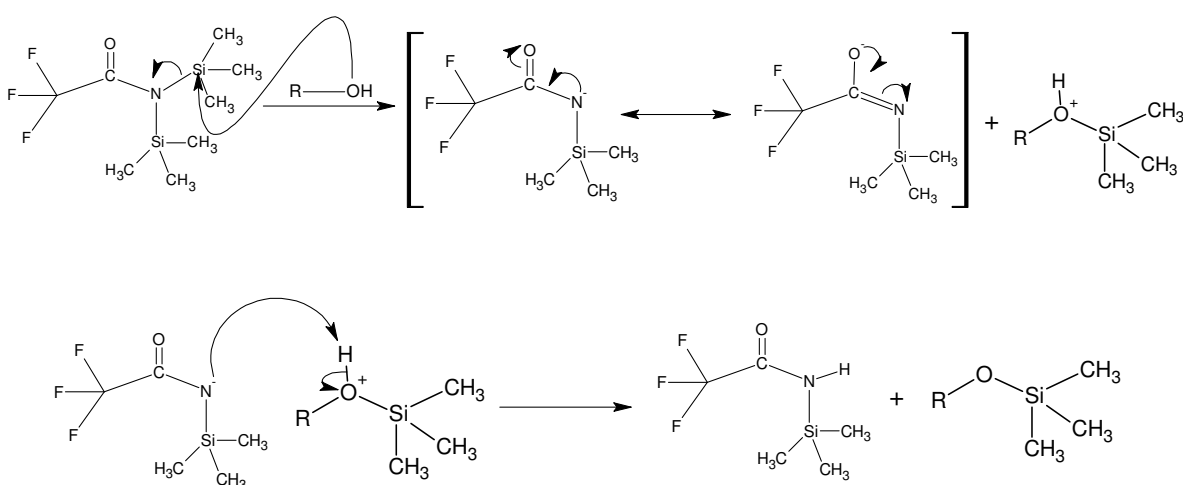


FIGURA 25. MECANISMO DE SILILAÇÃO DE ÁLCOOIS

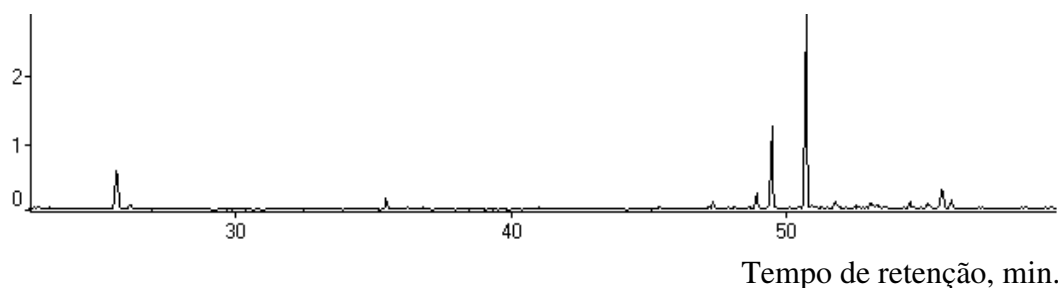
Nota-se que os componentes presentes nas duas amostras são praticamente os mesmos: ácidos carboxílicos, glicerol, açúcares, ácidos clorogênicos e cafeína. Os valores de porcentagem vistos na Tabela 20 não reproduzem a realidade porque foram obtidos por meio de uma reação de derivatização a qual não foi rigorosamente controlada e que envolve substâncias pouco voláteis. Mesmo tendo essa limitação, esta tabela está em boa concordância com os resultados obtidos. Assim, os açúcares têm forte presença nos extratos e contribuem decisivamente para as bandas fortes, observados nos espectros no IV da Figura 16, a 3438 e 1634 cm^{-1} (estiramento e deformação da ligação O-H); sinais intensos entre $3,0 - 4,5\text{ ppm}$ (devido aos hidrogênios H-C-O de açúcares) podem ser observados nos espectros de RMN de ^1H da Figura 23 e

sinais de carbonos oxigenados de açúcares (entre 50,0 - 95,0 ppm) são vistos nos espectros de RMN de ^{13}C da Figura 24. Na Tabela 20 se sobressaem também os ácidos clorogênicos e a cafeína. A quantificação dos ácidos clorogênicos, cafeína, trigonelina e ácido cafeico podem ser obtidos através da cromatografia líquida, valendo-se de curvas de calibração com os padrões correspondentes.

Tabela 20. Constituintes volatilizáveis do café sadio e dos grãos PVA sililados provenientes do Sul de Minas, na torra média.

Tempo de retenção	Composto	Porcentagem	
		Café sadio	Grãos PVA
22,04	Ácido carboxílico – ni*	-	1,48
25,69	Glicerol	8,37	3,62
35,48	Ácido málico	2,34	4,33
36,28	2,3-didesoxi-pentitol	-	1,61
36,80	Ácido 2-piperidino-carboxílico	-	2,13
47,04	Açúcar	-	1,03
47,18	Ácido 3-deoxi-D-arabino-hexônico	-	2,36
47,31	Açúcar	1,70	4,91
47,77	Ácido arabinônico	-	1,77
47,87	Açúcar	-	1,61
48,92	Açúcar	4,32	5,00
49,48	Cafeína	20,85	12,91
50,70	Ácido clorogênico 1	43,27	39,80
50,96	Ácido clorogênico 2	1,28	-
51,79	Ácido clorogênico 3	2,16	-
52,51	Ácido clorogênico 4	1,03	-
53,07	Açúcar	1,58	-
53,31	Açúcar	1,75	-
53,58	Açúcar	-	1,55
54,50	Ribitol	1,97	1,04
55,18	Açúcar	1,24	-
55,65	Inositol	4,83	2,99
56,01	Ácido palmítico	2,20	-

a)



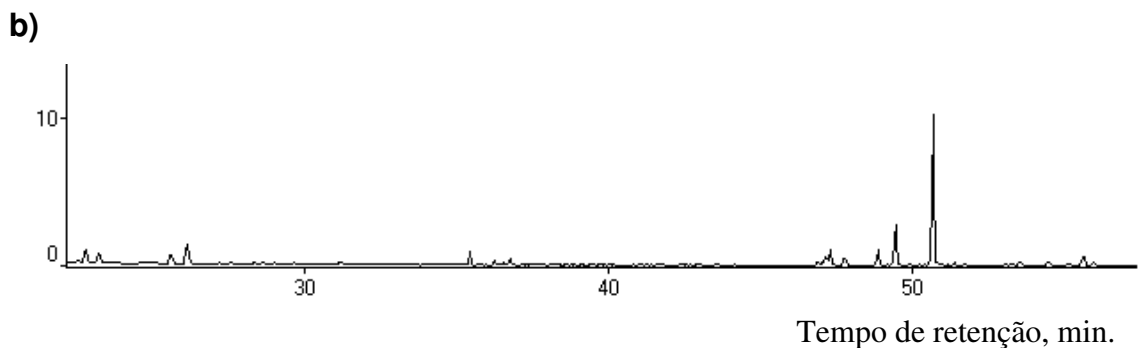


FIGURA 26. PERFIL DOS CROMATOGRAMA GASOSO DOS CONSTITUINTES VOLATILIZÁVEIS DO CAFÉ SADIO (A) E DOS GRÃOS PVA SILILADOS PROVENIENTE DO SUL DE MINAS, OBTIDOS DA TORRA MÉDIA.

11. DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE TRIGONELINA, ÁCIDO CLOROGÊNICO, ÁCIDO CAFEICO, CAFEÍNA E ÁCIDO NICOTÍNICO, POR CLAE, DAS AMOSTRAS DO SUL DE MINAS

A quantificação dos componentes foi feita com base na curva de calibração de cada substância. Os cromatogramas que foram obtidos pela injeção dos padrões são observados nas Figuras 27, 28, 29, 30 e 31.

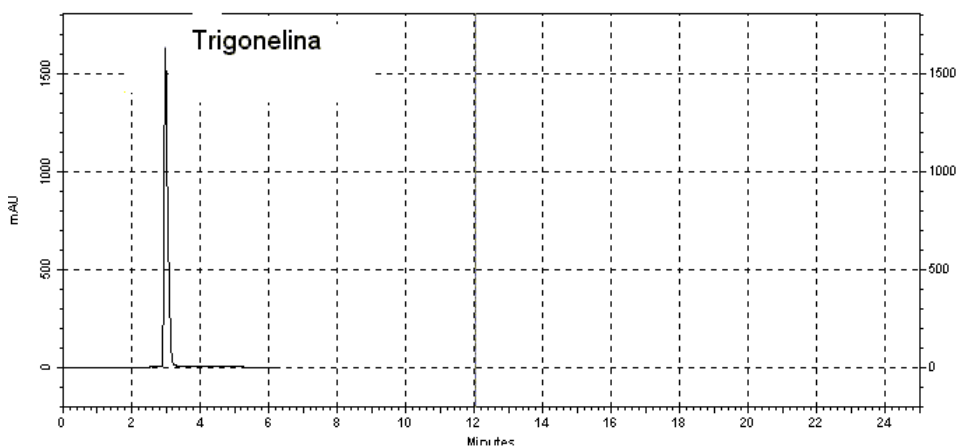


FIGURA 27. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DE TRIGONELINA.

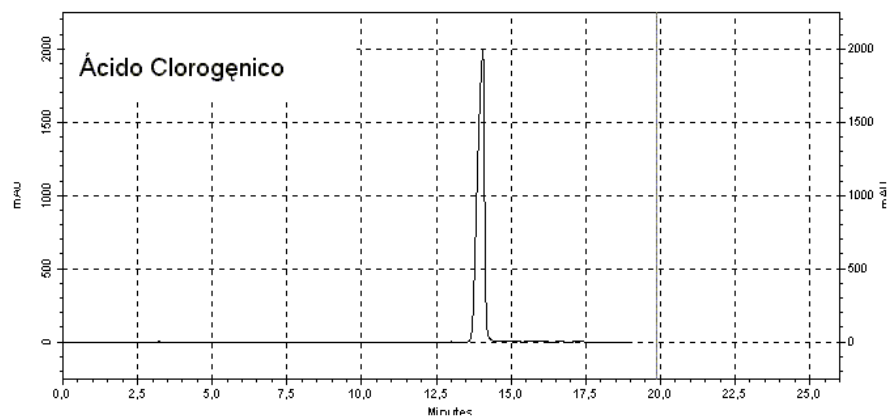


FIGURA 28. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DO 5-ACQ.

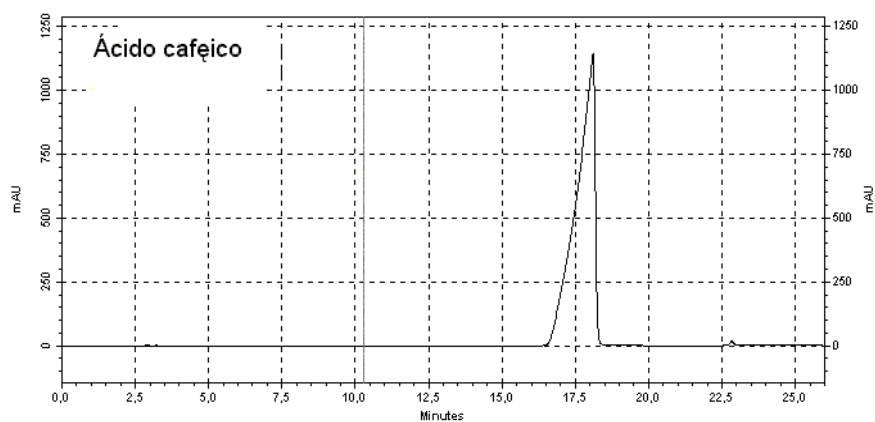


FIGURA 29. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DE ÁCIDO CAFEICO.

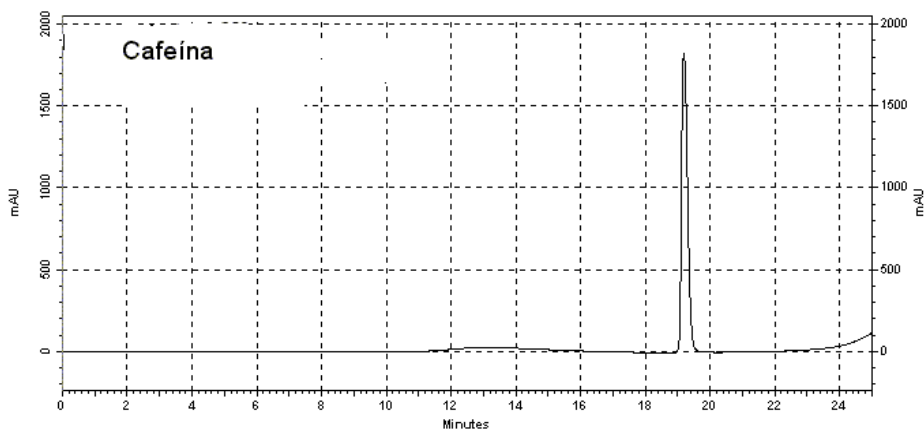


FIGURA 30. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DE CAFEÍNA.

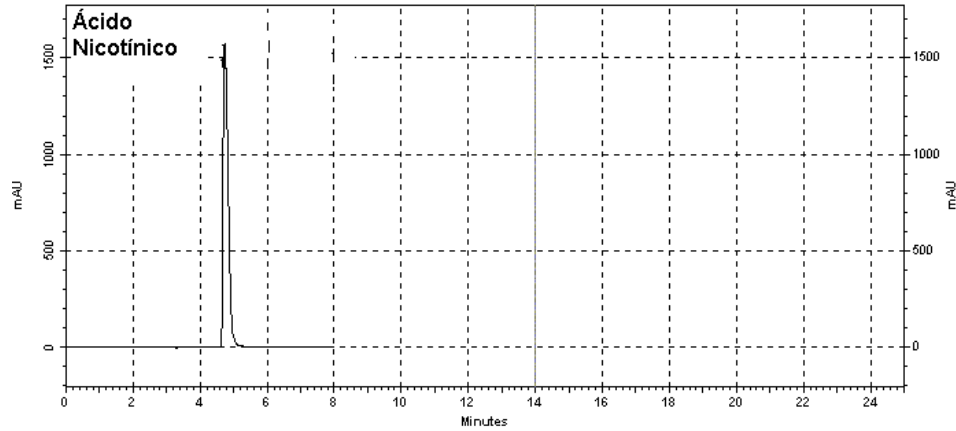


FIGURA 31. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DE ÁCIDO NICOTÍNICO.

A partir de soluções de concentrações conhecidas de cada padrão, foram feitas as curvas de calibração (Figuras 32, 33, 34, 35) para os mesmos, possibilitando a quantificação de cada componente nas amostras de café. A leitura de absorvância foi feita em 213 nm para a trigonelina, 323nm para o ácido 5-cafeoilquínico, 310 nm para ácido cafeico e 269 nm para cafeína, sendo estas as absorvâncias máximas registradas no aparelho, para cada composto.

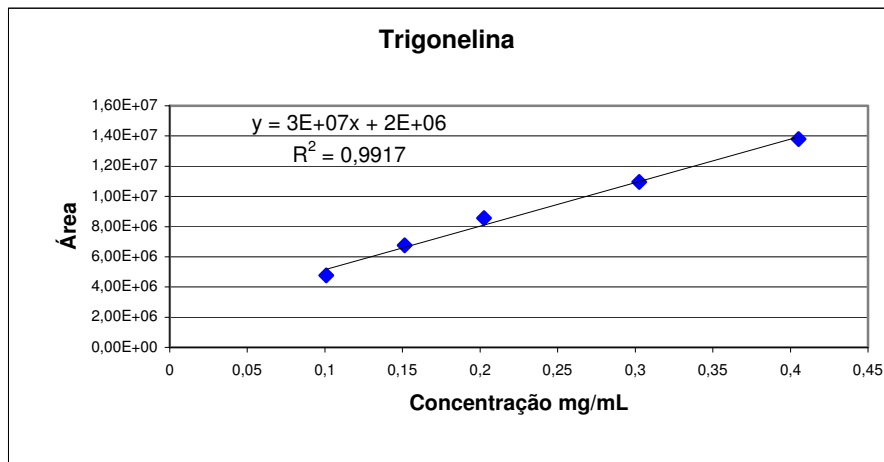


FIGURA 32. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O PADRÃO DE TRIGONELINA.

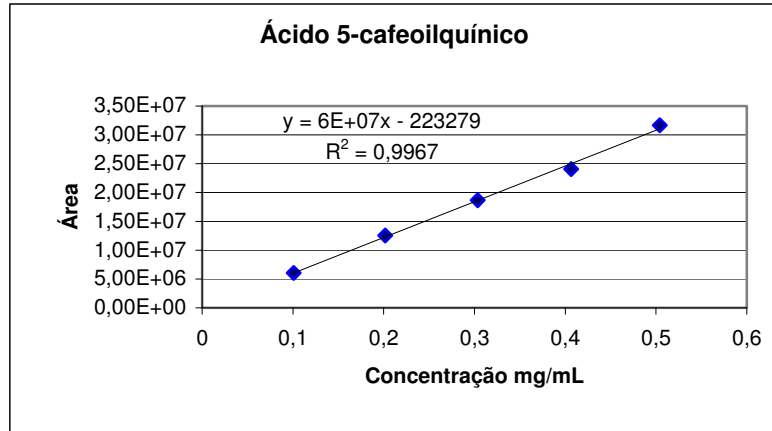


FIGURA 33. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O PADRÃO DE 5-ACQ.

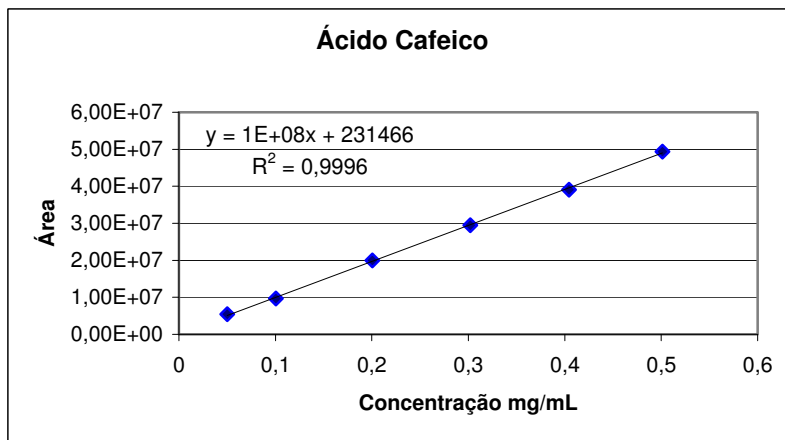


FIGURA 34. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O PADRÃO DE ÁCIDO CAFEICO.

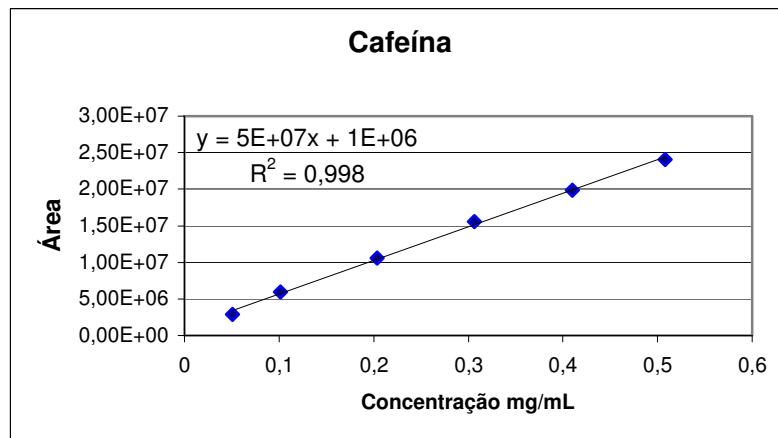


FIGURA 35. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O PADRÃO DE CAFEÍNA.

A Figura 36 mostra o perfil do cromatograma líquido dos extratos aquosos do café e dos grãos PVA do Sul de Minas. Como, o detector capta somente substâncias que absorvem no ultravioleta e, portanto, a totalidade dos compostos solúveis não pode ser detectada.

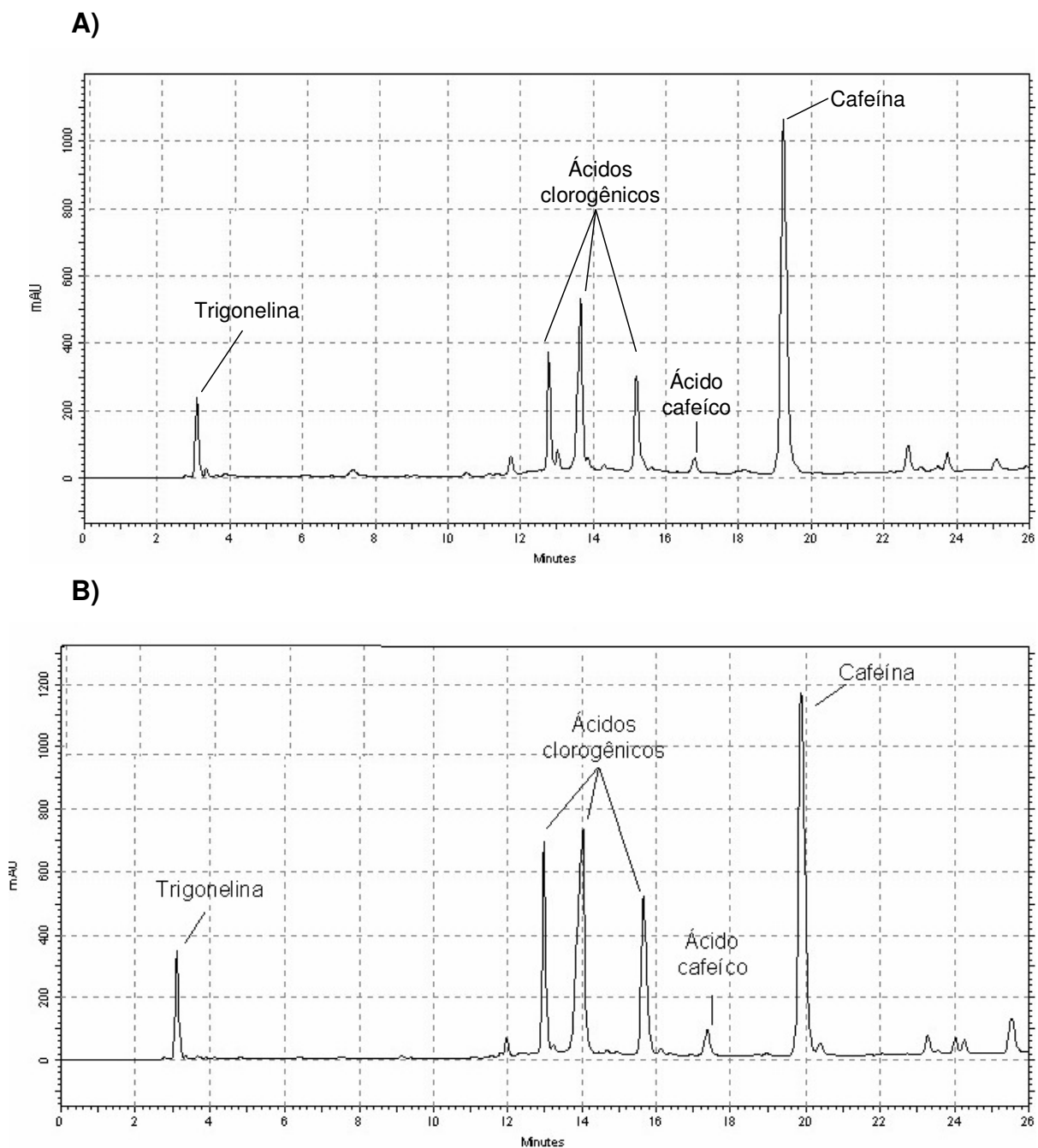


FIGURA 36. PERFIL DO CROMATOGRAMA LÍQUIDO DOS EXTRATOS AQUOSOS DO CAFÉ SADIO (A) E DO PVA (B) DO SUL DE MINAS, OBTIDOS DA TORRA MÉDIA.

A Tabela 21 apresenta os valores encontrados para cada componente relacionado na Figura 33. A Figura 37 mostra um gráfico comparativo das concentrações de cada componente nas duas amostras do Sul de Minas.

Tabela 21. Quantificação de alguns constituintes importantes das duas bebidas do Sul de Minas, obtidos na torra média.

Composto	Café		PVA	
	mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%
Trigonelina	8,08	0,808	8,66	0,866
Ac. clorogênicos	9,105	0,91	18,49	1,849
Ácido cafeico	0,509	0,051	0,215	0,022
cafeína	12,67	1,27	15,53	1,55

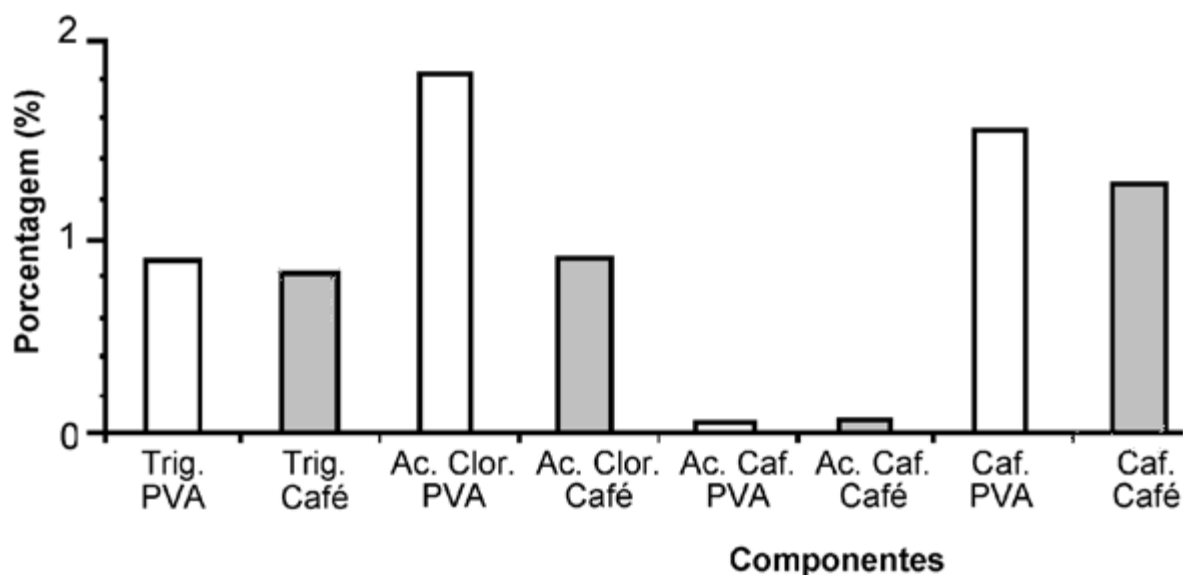


FIGURA 37. GRÁFICO COMPARATIVO DOS COMPONENTES DETECTADOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PARA A TORRA MÉDIA NO CAFÉ E NO PVA, DAS AMOSTRAS DO SUL DE MINAS.

A análise da Tabela 21 mostra que a grande diferença entre os quatro constituintes analisados se encontra nos ácidos clorogênicos cuja concentração nos grãos PVA é o dobro daquela presente no café sadio. Observa-se ainda que a

concentração do ácido cafeico no extrato aquoso do PVA é menos da metade daquela observada no café, embora este constituinte apareça em baixa concentração nos dois extratos.

A concentração da trigonelina é aproximadamente igual nas duas amostras e a concentração da cafeína é ligeiramente maior no PVA. Alguns ácidos clorogênicos são responsáveis pelo sabor amargo e adstringente do café.

Até aqui, o presente estudo mostrou que as duas bebidas analisadas contêm extrativos com matriz química muito semelhante, diferenciando-se notadamente na concentração de ácidos clorogênicos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A quantificação dos componentes solúveis em água não diferencia uma bebida mole de uma bebida preparada a partir de grãos PVA (grãos defeituosos), pois os substratos de ambos os grãos são semelhantes. A torrefação prolongada reduz aproximadamente 5 % dos compostos solúveis em água devido à carbonização dos mesmos.

Os grãos de café sadio possuem um teor maior de matéria solúvel em ácido sulfúrico quando comparado aos grãos defeituosos, este fato foi observado tanto na amostra do Cerrado quanto do Sul de Minas. Porém os cafés do Cerrado (grãos sadios e PVA), possuem teores maiores destes compostos.

A presença dos defeitos acarreta um desequilíbrio quanto à existência e proporção dos ácidos, ocasionando reduções na qualidade das bebidas de café. A torrefação reduz a acidez da bebida, devido à carbonização e/ou volatilização de alguns ácidos presentes. Na torra americana a infusão apresenta uma acidez fina e bem desenvolvida ao paladar, na torra forte apresenta pouca acidez, porém o sabor amargo é facilmente percebido. Assim, torrar excessivamente cafés de classificação inferior objetivando mascarar os defeitos não é uma alternativa tão satisfatória.

Os grãos defeituosos possuem um teor maior de compostos fenólicos. A presença destas substâncias em quantidades maiores, são associadas à desvalorização da qualidade da bebida para vários apreciadores do café, pois são responsáveis pela adstringência e interferem no seu sabor. A torrefação provoca a degradação destes compostos resultando na formação de voláteis do aroma, CO₂, entre outros compostos.

A proantocianidina, responsável também pela adstringência, é formada durante o processo de torrefação, assim, os maiores teores de proantocianidinas foram encontrados nas amostras submetidas à torra forte. Além disso, grãos defeituosos apresentam porcentagem mais elevada dessa substância.

A análise de metais não diferenciou quimicamente o café sadio dos grãos PVA, pois a diferença entre eles não foi relevante. O magnésio é o metal majoritário comparado aos metais analisados, provavelmente, este fato é decorrente da presença de clorofila.

Devido à semelhança dos substratos dos grãos sadios e PVA não é possível diferenciar as bebida preparada a partir destes grãos através de um espectro de infravermelho, pois, ambas as bebidas possuem funções químicas semelhantes originando bandas como as de lipídeos ($C=O$ em 1744 cm^{-1}) e as vibrações de moléculas de carboidrato em torno de 900 a 1140 cm^{-1} .

Através da RMN de ^1H foi possível observar pequenas diferenças entre as bebidas do Sul de Minas preparadas a partir de grãos sadios e defeituosos. Porém pode-se concluir que os grãos PVA são mais rico em olefinas e cadeias saturadas.

As análises das derivatizações das bebidas do Sul de Minas por cromatografia gasosa demonstraram que os componentes presentes nas duas amostras são praticamente os mesmos: ácidos carboxílicos, glicerol, açúcares, ácidos clorogênicos e cafeína, sendo os três últimos os mais representativos.

Os defeitos presentes nas bebidas de café não alteram o teor de trigonelina, dos cafés do Sul de Minas, no entanto, a concentração de cafeína é ligeiramente maior nas bebidas preparadas a partir de grãos PVA. Além disso, a concentração de ácidos clorogênicos dobra na presença destes grãos, justificando o sabor amargo e adstringente destas bebidas.

A concentração do óleo essencial é maior nas bebidas preparadas a partir de grãos sadios, além disso, a atividade odorífica do café sadio é maior quando comparados com os grãos PVA. A torrefação prolongada reduz a concentração de óleo essencial assim como a diferença da atividade odorífica do café sadio e dos grãos PVA, dificultando a diferenciação das bebidas através do aroma. A torra média é uma boa opção para efetuar a prova da xícara, pois nela obtemos maior concentração de óleo essencial, maior diferença da atividade odorífica além de aproximarmos mais das bebidas consumidas no Brasil.

Em resumo, bebidas preparadas a partir de grãos PVA são mais ácidos devidos aos processos fermentativos e mais adstringente decorrente de maiores

teores de compostos fenólicos, proantocianidinas e ácidos clorogênicos. Além disso a presença destes defeitos reduz a concentração do óleo essencial e aumenta os teores de substâncias indesejáveis para o aroma. Estes grãos são rico em olefinas e cadeias saturadas. No entanto, este estudo revelou que os substratos dos grãos sadio e defeituosos das duas regiões analisadas são semelhantes mesmo submetidos a diferentes padrões de torrefação e compostos basicamente por ácidos carboxílicos, açúcares, ácidos clorogênicos e cafeína.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARCA, A. A.L. Classificação de café, 1998, 71p.
2. ANDRADE, E. T.; BORÉM, F. M.; HARDOIM, P. R. Cinética de secagem do café cereja, bóia e cereja desmucilado, em quatro diferentes tipos de terreiros. Revista Brasileira de Armazenamento. Especial Café. Viçosa, nº 7, p. 37-42, 2003.
3. REINATO, C. H. R.; BORÉM, F. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; CARVALHO, F. M. Avaliação técnica, econômica e qualitativa do uso da lenha e do GLP na secagem do café. Revista Brasileira de armazenamento. Especial Café, Viçosa. n.7, p. 3-13, 2003.
4. SILVA, J. S.; BERBERT, P. A. Colheita, secagem e armazenagem de café. Viçosa: Aprenda Fácil Editora, 1999. 146 p.
5. MATIELLO, J. B. O café: do cultivo ao consumo. Coleção do agricultor. Publicações Globo Rural. 1991. p. 265.
6. SFREDO, M. A. Secagem de café para obtenção de bebidas finas. Dissertação de Mestrado. Uberlândia, UFU, 2002, p. 63.
7. ALVES, J. D.; NACIF, A. P.; LIVRAMENTO, D. E.; BARTHOLO, G. F.; GUIMARÃES, P. T. G. Estudo da maturação do café por estímulo mecânico. III Simpósio de pesquisa dos cafés do Brasil. Consórcio Brasileiro da pesquisa e desenvolvimento do café. 1ª edição. Anais. p. 68. Brasília. 2003.
8. SOUZA, C. M. A.; QUEIROZ, D. M.; PINTO, F. A. C.; TEIXEIRA, M. M. Avaliação de uma abanação mecânica de frutos de café. Consórcio Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento do Café. III Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil. 1ª edição. Anais. p. 251. Brasília. 2003.
9. REINATO, C. H. R.; BORÉM, F. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; CARVALHO, F. M. Avaliação técnica econômica e qualitativa do uso da lenha e do GLP na secagem do café. Revista Brasileira de Armazenamento. Especial Café, Viçosa, n.7, p. 3-13. 2003.

10. CARVALHO, N. M. A secagem de sementes. Jaboticabal: FUNEP/UNESP, 1994, 165 p.
11. LACERDA FILHO, A. F. Avaliação de diferentes sistemas de secagem e suas influências na qualidade do café (*Coffea arábica L.*). Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1986. 136 p. (Dissertação de Mestrado).
12. TASCÓN, C. E. Simulação de secagem de café, em camada fixa, com inversão de sentido de fluxo de ar. Universidade Federal de Viçosa, 1984. 64 p. (Dissertação de Mestrado), Viçosa.
13. VILELA, E. R.; PEREIRA, R. G. F. A. Pós-colheita e qualidade do café. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 29, 1998, Lavras. Trabalhos... Lavras: UFLA (SBEA), 1998. p. 219-274.
14. REINATO, C. H. R.; BORÉM, F. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; CARVALHO, F. M. Avaliação técnica econômica e qualitativa do uso de queimadores de GLP na secagem de café. Revista Brasileira de Armazenamento Especial Café, Viçosa, n.7, p. 21-29. 2003.
15. ILLY, A.; VIANI, R. Espresso Coffee: The chemistry of quality. 2^a ed. San Diego: Academic press, 1996, 253 p.
16. MATIELLO, J. B. O café do cultivo ao consumo. São Paulo, Ed. Globo Rural S. A. 1991. 308 p.
17. ILLY, E. A saborosa complexidade do café. A ciência que está por trás de um dos prazeres simples da vida. Scientific American Brazil. Edição n. 2. 2002.
18. MATIELLO, J. B. O café do cultivo ao consumo. São Paulo, Ed. Globo Rural S. A. 1991. 307 p.
19. CLARKE, R. J.; MACRAE, R. Coffee: Chemistry, v. 1. Elsevier Applied Science. Londres. p. 223-265. 1990.
20. CAMARGO, R.; TELLES Jr, A. Q. O café no Brasil: sua aclimação e industrialização. Série de Estudos Brasileiros. Rio de Janeiro, Serviço de Informação Agrícola, Ministério da Agricultura. v. 2, n. 4. p. 541-569. 1953.
21. CORRÊA, P. C.; JÚNIOR, P. C. A.; SILVA, F. S.; RIBEIRO, D. M. Qualidade dos grãos de café (*Coffea arábica L.*) durante o armazenamento em

condições diversas. Revista Brasileira de Armazenamento Especial Café. Viçosa. n.7, p. 136-147. 2003.

22. COELHO, K. F.; PEREIRA, R. G. F. A.; VILELLA, E. R. Qualidade do café beneficiado em função do tempo de armazenamento e de diferentes tipos de embalagem. Revista Brasileira de Armazenagem, Viçosa. V. Especial, n. 2. p. 22-27. 2001.

23. GODINHO, R. P.; VILLELA, E. R.; OLIVEIRA, G. A.; CHAGAS, S. J. R. Variações na cor e na composição química do café (*Coffea arábica L.*) armazenado em coco e beneficiado. Revista Brasileira de Armazenamento, Viçosa, V. especial, n. 1. p. 38-43, 2000.

24. POPINIGIS, F. Fisiologia da Semente. 2ª ed. Brasília, DF, 1985. 290 p.

25. CLARKE, R. J.; Grading, storage, pre-treatments and blending. In: CLARKE, R.J.; MACRAE, R. Coffea Technology. London, Elsevier Applied Science Publishers. V. 2, p. 35-58. 1987.

26. CARVALHO, V. D. CHAGAS, S. J. R.; CLALFOUN, S. M.; BOTREL, N.; JUSTE Jr., E. S. G. Relação entre a composição físico-química e química do grão beneficiado e qualidade de bebida do café. Pesq. Agrop. Brás. Brasília, V. 29, n. 3, p. 449-454. 1994.

27. FIRMINO, A.; RIUL Jr, A.; FONSECA, F. J.; MATTOSO, L. H. C. Desenvolvimento de uma língua eletrônica para avaliação e classificação de cafés. III Simpósio de Pesquisa dos cafés do Brasil. Anais. Porto Seguro – BA 2003. p. 262.

28. SILVA, R. F.; PEREIRA, R. G. F. A.; BORÉM, F. M.; MUNIZ, J. A. Qualidade do café-cereja descascado produzido na região Sul de Minas Gerais. Ciência Agratecnica Lavras, v. 28, n.6. p. 1367-1375. 2004.

29. Brasil Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Regras para análise de sementes Brasília: CLAVIDNDV/SAND/MA, 1992. 365 p.

30. COELHO, K. F.; PEREIRA, R. G. F. A. Influência de grãos defeituosos em algumas características químicas do café cru e torrado. Ciência Agrotécnica, Lavras, v. 26, n. 2. p. 375-384. 2002.

31. MATIELLO, J. B. O café do cultivo ao consumo. São Paulo, Ed. Globo Rural S. A. 1991. 300 p.
32. MATIELLO, J. B. O café do cultivo ao consumo. São Paulo, Ed. Globo Rural S. A. 1991. 298 p.
33. SCHOLZ, M. B. S.; ANDROCIOLLI FILHO, A.; CARNEIRO FILHO, F.; Ocorrência de fermentação durante a secagem de café (*Coffea arabica*) em terreiros convencionais. I Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Brasília, Embrapa Café e MINASPLAN, v. 1. p. 695-698. 2000.
34. CLARKE, R. J. Analysis of coffee products. In: Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition; CABALLERO, B.; TRUGO, L. C.; FINGLAS, P.; eds.; Academic Press: London, England, 2003, v. 3. p. 1486.
35. MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C.; Determinação de componentes bioativos em amostras comerciais de café torrado. Química Nova. v.28. n. 4. p. 637-641. 2005.
36. PEREIRA, R. G. F. A. Efeito da inclusão de grãos defeituosos na composição química e qualidade do café (*Coffea arábica* L.) “estritamente mole”. 1997. p. 96. tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.
37. PIMENTA, C. J. Qualidade do café (*Coffea arábica* L.) originado de diferentes frutos colhidos em quatro estágios de maturação. 1995. p. 94. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.
38. CLARKE, R. J. Water and Minerals Contents. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. Coffea Chemistry, London, Elsevier Applied Science Publishers. 1985. v. 1. p. 42- 82.
39. DART, S. K.; NURSTEN, H. E. In: Coffee Chemistry, v. 1. CLARKE, R. J.; MACRAE, R.; Eds. Elsevier Applied Science Publishers, London, 1985.
40. GRAHAM, D. M. CAFFEINE: Its identity, dietary sources intake and biological effects. Nutr. Ver. V. 36, p. 97-102, 1979.
41. VIANI, R.; In Coffee Physiology. vol. 3; CLARKE, R. J.; MACRAE, R.; Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 116.

42. MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B. Componentes Voláteis do Café Torrado. Parte II: Componentes Alifáticos, Alicíclicos e Aromáticos. *Química Nova*, v. 23, n. 2. p. 195-203, 2000.
43. MACREA, R. Nitrogenous Components. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. *Coffea Chemistry*, London, Elsevier Applied Science Publishers, 1985, v. 1. p. 115-152.
44. CLIFFORD, M. N.; *Coffee-botany, biochemistry and production of beans and beverage*, Croom Helm: London, England, 1985.
45. ALVES, B. H. P.; *Análise comparativa da composição química de cafés do Cerrado Mineiro e do Sul de Minas Gerais*. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2004. (Dissertação de Mestrado).
46. NOGUEIRA, M; TRUGO, L.C.; Distribuição de isômeros de ácidos clorogênicos e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis brasileiros. *Ciên. Tecnol. Aliment.* v. 23. n. 2. p. 296-299. 2003.
47. TRUGO, L. C.; PhD Thesis; University of Reading; England, 1984.
48. MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B.; *Química Nova* 1999, 22, 209.
49. CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S. J. R.; SOUZA, S.M.C. Fatores que afetam a qualidade do café. *EPAMIG – Informe agropecuário* v. 18, n. 187, p. 5-20, 1997.
50. SIVETZ, M.; FOOTE, H. E. *Bebidas. Tecnologia, Química y Microbiologia*; Acribia S. A. Zaragoza, 1997; p. 198.
51. DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; Componentes Voláteis do Café Torrado. Parte I: Componentes Heterocíclicos. *Química Nova*, v. 22, n. 2. p. 195-203, 1999.
52. CLARKE, R. J.; *Ital. J. Food Sci.* 1990, 2, 79.
53. SEMMELROCH, P.; LASKAWY, G.; BLANK, I.; GROSCH, W.; *Flavour and Fragrance J.* 1995, 10, 1. VITZTHUM, O. G. WERKHOFF, P. Z. *Lebensm. Unters. Forsch.* 1976, 160, 277.
54. VITZTHUM, O. G.; WERKHOFF, P.; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1976, 160, 277.

55. DE MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C. WERNEK, C. C. Composition of green coffee fractions and their contribution to the volatile profile formed during; Food Chem. 1994, 50, 141-145.
56. HWANG, H-ING.; HARTMAN, T. G.; HO C-TANG. Relative Reactivities of Amino Acids in the formation of pyridines, pyrroles and oxazoles. J. agric. Food Chem. 1995, 43, 2917.
57. MAGA, J. CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 1975, 6, 153.
58. SILWAR, R. BENDIG, G.; DOMMERS, D.; Kapillargaschromatographische Untersuchungen flüchtiger Schwefelverbindungen des Kaffearomas durch. Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem. 1986, 40, 84.
59. TRESSL, R.; ENGEL, K-H; HELAK, B.; In. Coffee Chemistry (vol. 1); CLARKE, R. J.; MACRAE, R. Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985. p. 244.
60. HASHIM, L. CHAVERON, H. F.; Use of methylpyrazine ratios to monitor the coffee roasting. Food Res. Int. 1995, 28, 619.
61. MAGA, J. Pyridines in Foods. J. Agric. Food Chem. 1981, 29, 895.
62. SIVETS, M.; DESROIER, N. W.; Coffee Technology, AVI Publishing Company, Inc., Connecticut, 1979, p. 256, 563.
63. TRESSL, R.; GRÜNEWALD, K. G.; KÖPPLER, H.; SILWAR, R.; Z. Flüshtig Phenole in Rostkaffees verschiedener Sorten. I. Lebensm. Unters. Forsch. 1978, 167, 108.
64. TRUGO, L. C.; MACRAE, R.; A Study of the Effect of Roasting on the Chlorogenic Acid. Composition of Coffee Using HPLC. Food Chem. 1984, 15, 219.
65. VARNAM, A. H.; SUTHERLAND, J. P.; Bebidas. Tecnologia, Química y Microbiologia; Acribia; Zaragoza, 1997; p. 259.
66. HOLGE, J. E.; In Chemistry and Physiology of Flavors; Schultz, H. W.; DAY. E. A.; LIBBEY, L. M.; Eds.; AVI Publishing Co.; Westport, Conn.; 1967; p. 465.
67. MORRISON, R. T.; BOYD, R. N.; Organic Chemistry; Prentice Hall International, Inc.; New Jersey, 1992; p. 657.

68. VITZTHUM, O. G.; WERKHOFF, P. Prenyl Alcohol- Source for Odorants in Roasted Coffee. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 1997, 6, 25.
69. WANG, T. H.; SCHANFIELD, H.; ZLTKIS, A.; Analysis of trace volatile organic compounds in coffee by headspace concentration and gas chromatography mass spectrometry. *Chromatographia.* 1983, 17, 411.
70. VAN STRATEN, S; MAARSE, H.; DE BEAUVESER, J. C.; VISSCHER, C. A. ; In *Coffee Chemistry* (vol. 1); CLARKE, R. J.; MACRAE, R.; Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 246.
71. MERRITT Jr, C.; ROBERTSON, D. H.; McADOO, D. J.; In. *Coffee Chemistry* (vol. 1); CLARKE, R. J.; MACRAE, R. Eds; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 237.
72. GIANTURCO, M. A.; GIAMMARINO, A. S.; FRIEDEL, P.; *Volatile Constituents of Coffee – V. Nature.* 1966, 210, 1358.
73. GUYOT, B.; CROS, E.; VINCENT, J. C.; *café Cacao Thé* 1982, 26, 279.
74. HOLSCHER, W.; VITZTHUM, O. G.; STEINHART, H.; *Café Cacao Thé* 1990, 34, 205.
75. HOLSCHER, W.; STEINHART, H.; Z. Investigation of roasted coffee freshness with an improved headspace technique. *Lebensm. Unters. Forsch.* 1992, 195, 33.
76. FERNANDEZ, E. C. Estudio de la composición tanica de Madera, corteza y hojas de *Eucalyptus camaldulensis*, *E. Globulus* y *E. Rudis*, Tese de doutorado, Madrid, 1995.
77. SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolic with phosphomolybdic- phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 1965, 16, 144.
78. GODEFROOT, M.; SANDRA, P.; VERZELE, M. New method for quantitative essential oil. *Analysis J. Chrom.*, v.203, p.325-35, 1981.
79. ADAMS, R. P. Identification of essential oil components by GC/MS. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, Illinois, USA, 1995.

80. MENEZES, H. C. Variação dos monôisômeros e diisômeros do ácido cafeoilquínico com maturação de café. Campinas: Unicamp, 1994. 171 p. (Tese – Doutorado em Tecnologia de alimentos).

81. CLIFFORD, M. N. Chorogenic acids and other cinnamates nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Food and Agriculture*, v. 79, p. 363-372, 1999.

82. BOSCO, M.; TOFFANIN, R.; PALOZATT, D.; SEGRE, L. High-resolution ¹H NMR investigation of coffee. *J. Sci. Food Agric.*, v.79, n.6, p.869-78, 1999.

83. SEMMELROCH, P; GROSCH, W. Study on character impact odorants of coffee brews. *J. Agric. Food Chem.*, v.44, n.2, p.537-543, 1996.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES DE POSSÍVEIS TRABALHOS POSTERIORES

1º. Análise dos constituintes voláteis dos grãos pretos, verdes e ardidos, certificando as contribuições que cada um destes defeitos proporcionam ao aroma final da bebida de café, em diferentes grãos de torrefação.

2º. Análises dos substratos dos grãos PVA, verificando a acidez, solubilidade em água, teor de cafeína, ácidos clorogênicos, trigonelina, ácido cafeíco, ácido nicotínico, fenóis, proantocianidinas, açúcares redutores e não-redutores, em diferentes grãos de torrefação. Verificando as contribuições que os grãos PVA traz para o sabor da bebida de café.

3º. Preparo de blends de café sadio com grãos PVA, objetivando determinar o limite máximo de grãos PVA que não interferiram no aroma e no sabor de bebidas de café, através de análises dos voláteis e dos substratos em diferentes grãos de torrefação.

CAPÍTULO 8

TRABALHOS ORIUNDOS DESTA DISSERTAÇÃO

8.1. TRABALHOS EM CONGRESSO

OLIVEIRA, G. S.; NASCIMENTO, E. A. & MORAIS, S. A. L. **Odorantes Potentes Presentes em Cafés Torrados de Grãos sadios e Defeituosos.** XXVI Congresso Latinoamericano de Química. 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Salvador, 2004.

OLIVEIRA, G. S.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.; CHANG, R.; ALVES, B. H. P. & ROCHA, R. S. **Aroma e Sabor do Café Mole da Sul de Minas e de seu PVA (Grãos Pretos, Verdes e Ardidos).** 29^o Congresso Brasileiro de Pesquisas Cafeeiras. Araxá, 2004.

OLIVEIRA, G. S.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. & ALVES, B. H. P. **Comparação dos compostos fenólicos presentes em grãos de café do Cerrado (*Coffea arabica*) sadio e defeituosos (PVA), em diferentes graus de torrefação.** 29^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Água de Lindóia, 2006.

OLIVEIRA, G. S.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. & ALVES, B. H. P. **Teor de óleo essencial em grãos de café do Cerrado (*Coffea arabica*) sadio e defeituosos (PVA), em diferentes graus de torrefação.** 29^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Água de Lindóia, 2006.

OLIVEIRA, G. S.; NASCIMENTO, P. M.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T.; CHANG, R. **β -damascenona – A ponte que liga os aromas da rosa Da-mascena e do café.** 29^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Água de Lindóia, 2006.

8.2. Artigos

OLIVEIRA, G. S.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T. **Análise dos odorantes potentes presentes nos cafés arábicas da Colômbia e do Sul de Minas Gerais.** Cafeicultura A Revista do Agronegócio Café. Nº 11, janeiro/ fevereiro, 2006.

CAPÍTULO 9

ANEXO

ANEXO 1

TABELA OFICIAL BRASILEIRA DE CLASSIFICAÇÃO

Defeitos	Tipos	Pontos
4	2	+100
4	2-5	+95
5	2-10	+90
6	2-15	+85
7	2-20	+80
8	2-25	+75
9	2-30	+70
10	2-35	+65
11	2-40	+60
11	2-45	+55
12	3	+50
13	3-5	+45
15	3-10	+40
17	3-15	+35
18	3-20	+30
19	3-25	+25
20	3-30	+20
22	3-35	+15
23	3-40	+10
25	3-45	+5
26	4	BASE
28	4-5	-5
30	4-10	-10
32	4-15	-15
34	4-20	-20
36	4-25	-25
38	4-30	-30
40	4-35	-35
42	4-40	-40
44	4-45	-45
46	5	-50
49	5-5	-55
53	5-10	-60
57	5-15	-65
61	5-20	-70
64	5-25	-75
68	5-30	-80
71	5-35	-85
75	5-40	-90
79	5-45	-95
86	6	-100
93	6-5	-105
100	6-10	-110
108	6-15	-115
115	6-20	-120
123	6-25	-125
130	6-30	-130
138	6-35	-135
145	6-40	-140
153	6-45	-145
160	7	-150
180	7-5	-155
200	7-10	-160
220	7-15	-165
240	7-20	-170
260	7-25	-175
280	7-30	-180
300	7-35	-185
320	7-40	-190
340	7-45	-195
360	8	-200