# UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

# INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

# ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E POTENCIAL ODORÍFICO DE UM CAFÉ CONILLON, EM DIFERENTES GRAUS DE TORREFAÇÃO E ANÁLISE COMPARATIVA COM CAFÉ ARÁBICA.

# PRISCILLA MENDES DO NASCIMENTO

Dissertação de Mestrado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Morais

Uberlândia, Minas Gerais - Brasil 2006.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

#### N244e Nascimento, Priscilla Mendes do, 1979-

Estudo da composição química, atividade antioxidante e potencial odorífico de um café conillon, em diferentes graus de torrefação e análise comparativa com café arábica / Priscilla Mendes do Nascimento. - 2006. 90 f.: il.

Orientador: Sérgio Antônio Lemos de Morais. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. Inclui bibliografia.

1. Café - Teses. I. Morais, Sérgio Antônio Lemos de. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 663.93

"O conhecimento gera a liberdade, forma a consciência, motiva o respeito e conquista a paz".

Anna Barbieri.

A minha família, meu pai Flúvio e minha mãe Sandra por todo amor e dedicação, aos meus irmãos, Thiago e Fúlvio pela amizade, ao meu esposo Francislei, pelo incentivo e companheirismo.

DEDICO

### Agradecimentos

A Deus, por todos os obstáculos superados.

Ao Professor Dr. Sérgio Antônio Lemos de Morais, pela orientação e apoio durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Ao Professor Dr. Evandro Afonso do Nascimento, por suas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Roberto Chang, pela amizade, orientações e por ter contribuído ao texto final, aceitando participar da banca de qualificação.

Ao Professor Dr. Eduardo Ritcher, por suas contribuições ao texto final da dissertação, aceitando participar da banca de qualificação.

Ao Professor Dr. Francisco Aquino, por suas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais docentes do IQ-UFU que, ao longo do período de graduação e pósgraduação, tanto contribuíram para a minha formação.

Ao professor Fred da Universidade Católica de Brasília, pelas análises de metais na amostras de café conillon e arábica.

Ao Senhor Alfredo Pastori, pelas análises sensoriais do café conillon.

Ao José Carlos e Lucas Aguiar, pelos empréstimos de materiais literários sobre cafés.

Aos meus amigos de laboratório: Blyenny, Carla, Daniel, Moacir, Sílvia, Miler, Grasielle, Keli pela amizade e apoio em tantos momentos.

Aos meus pais, por todos estes anos de dedicação, pelo amor e educação, que tanto contribuíram para a formação de meu caráter.

Aos meus irmãos, pelo companheirismo e amizade.

Ao meu esposo Francislei, pelo incentivo, por suas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho e pelo apoio nos momentos mais difíceis.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada.

# Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3. Revisão bibliográfica	4
3.1 Um pouco da história do café e aspectos gerais	4
3.2 Aspectos botânicos	8
3.3 Colheita e processamento do café	10
3.4 Torrefação	13
3.5 Moagem	14
3.6 Métodos de preparação da bebida de café	14
3.7 Composição química do café.	15
3.7.1 Ácidos clorogênicos	16
3.7.2 Proantocianidinas	18
3.7.3 Trigonelina	19
3.7.4 Cafeína	19
3.7.5 Polissacarídeos	20
3.7.6 Metais	21
3.7.7 Constituintes voláteis	21
3.8 Técnicas empregadas nas análises dos compostos químicos	23
3.8.1 Determinação da umidade	23
3.8.2 Extração por destilação simultânea em contra-corrente com	
diclorometano	23
3.8.3 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	24
3.8.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	24
3.8.5 Espectrofotometria no UV-Visível	24
4. Experimental	27
4.1 Materiais e reagentes	27
4.1.1 Matéria-Prima	27
4.1.2 Torrefação e moagem	27
4.1.3 Instrumentação	27
4.1.4 Reagentes e soluções	28
4.2 Metodologia	29

4.2.1 Análise sensorial	30
4.2.2 Umidade	30
4.2.3 Determinação potenciométrica do pH	30
4.2.4 Extrato aquoso	30
4.2.5 Sólidos insolúveis em água	31
4.2.6 Sólidos solúveis em água	31
4.2.7 Solubilidade em água quente e à temperatura ambiente	31
4.2.8 Determinação de polissacarídeos totais por solubilidade em ácido	
sulfúrico	31
4.2.9 Remoção de lipídios em extrator de Soxhlet	32
4.2.10 Determinação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu	32
4.2.11 Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina	33
4.2.12 Análise da atividade antioxidante	33
4.2.13 Extração do óleo essencial e análise cromatográfica gasosa acoplada	ı a
espectrometria de massas	35
4.2.14 Determinação simultânea de trigonelina, ácidos clorogênicos, ácido	
nicotínico, ácido cafeíco e cafeina	36
4.2.15 Análise de metais	37
5. Resultado e Discussões	38
5.1 Análise sensorial	38
5.2 Determinação da umidade	38
5.3 Determinação potenciométrica do pH	38
5.4 Extrato aquoso	40
5.5 Sólidos insolúveis e solúveis em água	40
5.6 Solubilidade em água quente e em água à temperatura ambiente	41
5.7 Determinação de polissacarídeos totais por solubilidade em ácido	
sulfúrico	. 42
5.8 Determinação de lipídios	43
5.9 Determinação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteau	44
5.10 Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina	46
5.11 Análise da atividade antioxidante	47
5.12 Análise de metais	51
5.13 Extração do óleo essencial	52
5.14 Análise dos constituintes voláteis por CG/EM	52

5.14.1 Fenóis	57
5.14.2 Aldeídos	58
5.14.3 Cetonas	. 59
5.14.4 Ésteres	. 59
5.14.5 Álcoois e éteres	60
5.14.6 Hidrocarbonetos	61
5.14.7 Ácidos Carboxílicos	61
5.14.8 Compostos Sulfurados	62
5.14.9 Furanos	62
5.14.10 Oxazóis e tiazóis	63
5.14.11 Tiofenos	64
5.14.12 Pirazinas	65
5.14.13 Piridinas	66
5.14.14 Pirróis	67
5.14.15 Odorantes potentes	67
5.15 Determinação simultânea de cafeína, trigonelina, ácido cafeíco e ácido	
clorogênicos e ácido nícotínico por cromatografia líquida de alta eficiência	a
(CLAE)	69
5.15.1 Trigonelina	. 75
5.15.2 Ácidos Clorogênicos	. 75
5.15.3 Cafeína	. 77
6. Conclusões	. 78
7. Referências bibliográfica	81
8. Anexos	86
Figuras	
<b>Figura 1.</b> Grão verde de café conillon e café arábica respectivamente	
Figura 2. Sequência de processamentos do café verde.	
Figura 3. Estrutura dos ácidos clorogênicos .	17
<b>Figura 4.</b> Reação do ácido 5-cafeoilquínico durante o processo de torrefação	
<b>Figura 5.</b> Estrutura das proantocianidinas.	
Figura 6. Estrutura da trigonelina.	. 19

Figura 7. Estrutura da cafeína.	19
Figura 8. Estrutura dos galactomananos e arabinogalactanos	20
Figura 9. Formação de pirazinas via pirólise de hidroxi-aminoácidos	22
Figura 10. Reação da vanilina com o anel A da proantocianidina	25
Figura 11. Estrutura do radical DPPH.	26
Figura 12. Aparelho de Clevenger modificado	35
Figura 13. Degradação do ácido quínico	39
Figura 14. Teores de compostos solúveis em ácido sulfúrico nos cafés conillo	n e
arábica em diferentes graus de torra	43
Figura 15. Curva analítica de calibração do acido gálico.	45
Figura 16. Curva analítica de calibração para a catequina	46
Figura 17. Gráfico da atividade antioxidante em função do tempo do café	
conillon de diferentes graus de torrefação.	48
Figura 18. Curva de calibração do radical DPPH.	49
Figura 19. Curva de calibração da porcentagem DPPH remanescente em função	ão
da concentração do extrato de café em diferentes tipos de torra	49
Figura 20. Estrutura do furano	63
FIgura 21. Estrutura do oxazol e do tiazol	63
Figura 22. Estrutura do tiofeno	64
Figura 23. Estrutura da pirazina	65
Figura 24. Estrutura da piridina	66
Figura 25. Estrutura do pirrol	67
Figura 26. Cromatograma do padrão de trigonelina obtido por CLAE em	
213 nm.	70
Figura 27. Cromatograma do padrão do 5-CQA obtido por CLAE em 323 nm	70
Figura 28. Cromatograma do padrão de ácido cafeíco obtido por CLAE em	1
310 nm	70
Figura 29. Cromatograma do padrão de cafeína obtido por CLAE 269 nm	71
Figura 30. Cromatograma do padrão de ácido nicótínico obtido por CLAE em	l
223 nm	71
Figura 31. Curva de calibração para o padrão de trigonelina.	71
<b>Figura 32.</b> Curva de calibração para o padrão de 5-CQA	72
Figura 33. Curva de calibração para o padrão de ácido cafeíco.	72
Figura 34. Curva de calibração para o padrão de cafeína.	72

Figura 35. Cromatograma do café conillon torra moderadamente clara obtido por
CLAE em 268 nm
<b>Figura 36.</b> Cromatograma do café conillon torra média obtido por CLAE em 268
nm
Figura 37. Cromatograma do café conillon torra moderadamente escura obtido
por CLAE em 268 nm. 74
<b>Figura 38.</b> Teores de trigonelina em cafés conillon e arábica nos três tipos de
torra
Figura 39. Teores de isômeros dos ácidos clorogênicos em cafés arábica e
conillon na torra média
Tabelas
<b>Tabela 1</b> . Café beneficiado, safra 2004/2005, produção final
Tabela 2. Padrão da bebida para o teste de xícara.    13
Tabela 3. Condições para a torrefação de café   14
Tabela 4. Composição química média do café.   16
Tabela 5. Concentração de alguns metais presentes na bebida de café
Tabela 6. Nomes e estruturas de alguns compostos voláteis encontrados no café
torrado
Tabela 7. Condições da CLAE nas análises de cafeína, trigonelina, ácido cafeíco
e ácido 5-cafeoilquínico
Tabela 8. pH médio do café conillon, extração em água quente e à temperatura
ambiente em diferentes graus de torrefação
Tabela 9. Teores médios de extrato aquoso do café conillon em diferentes graus
de torrefação
<b>Tabela 10.</b> Teores médios de material solúvel e insolúvel em água (g g <sup>-1</sup> ) nas
diferentes torrefações do café conillon
Tabela 11. Porcentagem de material solúvel em extração à temperatura ambiente
e à quente de diferentes tipos de torras do café conillon

Tabela 12. Porcentagem de sólidos solúveis em ácido sulfúrico em diferentes
tipos de torra do café conillon
<b>Tabela 13</b> . Porcentagem (m m <sup>-1</sup> ) de lipídios totais no café conillon em diferentes
graus de torrefação
Tabela 14. Teores médios de fenóis totais expressos em (mg eq. de ácido gálico
g-1 café) e suas porcentagens (m m-1) do extrato bruto para o café conillon em
diferentes tipos de torra
Tabela 15. Teores médios de proantocianidinas expressos em (mg eq. de
catequina g <sup>-1</sup> café) e a porcentagem do extrato bruto para o café conillon em
diferentes tipos de torras
<b>Tabela 16</b> . Concentrações dos extratos brutos e diluídos do café conillon em
diferentes tipos de torra
<b>Tabela 17</b> . Concentrações dos extratos de café conillon que reduz 50% do radical
DPPH, valores do CE <sub>50</sub> do PI para diferentes tipos de torras
DPPH, valores do CE <sub>50</sub> do PI para diferentes tipos de torras
•
<b>Tabela 18.</b> Teores médios (μg Kg <sup>-1</sup> ) de metais no café conillon e arábica na torra
Tabela 18. Teores médios (μg Kg <sup>-1</sup> ) de metais no café conillon e arábica na torra         média.       51
<ul> <li>Tabela 18. Teores médios (μg Kg<sup>-1</sup>) de metais no café conillon e arábica na torra média.</li> <li>Tabela 19. Constituintes do café conillon (%) em diferentes graus de torrefação 53</li> </ul>
<ul> <li>Tabela 18. Teores médios (μg Kg<sup>-1</sup>) de metais no café conillon e arábica na torra média.</li> <li>51</li> <li>Tabela 19. Constituintes do café conillon (%) em diferentes graus de torrefação 53</li> <li>Tabela 20. Concentrações (% m/m de óleo essencial) de algumas pirazinas em</li> </ul>
Tabela 18. Teores médios (μg Kg <sup>-1</sup> ) de metais no café conillon e arábica na torra média.       51         Tabela 19. Constituintes do café conillon (%) em diferentes graus de torrefação 53         Tabela 20. Concentrações (% m/m de óleo essencial) de algumas pirazinas em diferentes graus de torrefação       65
<ul> <li>Tabela 18. Teores médios (μg Kg<sup>-1</sup>) de metais no café conillon e arábica na torra média.</li> <li>51</li> <li>Tabela 19. Constituintes do café conillon (%) em diferentes graus de torrefação 53</li> <li>Tabela 20. Concentrações (% m/m de óleo essencial) de algumas pirazinas em diferentes graus de torrefação.</li> <li>65</li> <li>Tabela 21. Valor de odor ativo relativo (VAO) dos odorantes potentes presentes em diferentes torras do café conillon e arábica e o valores limiar de detecção</li> </ul>
<ul> <li>Tabela 18. Teores médios (μg Kg<sup>-1</sup>) de metais no café conillon e arábica na torra média.</li> <li>51</li> <li>Tabela 19. Constituintes do café conillon (%) em diferentes graus de torrefação 53</li> <li>Tabela 20. Concentrações (% m/m de óleo essencial) de algumas pirazinas em diferentes graus de torrefação</li> <li>65</li> <li>Tabela 21. Valor de odor ativo relativo (VAO) dos odorantes potentes presentes</li> </ul>
<ul> <li>Tabela 18. Teores médios (μg Kg<sup>-1</sup>) de metais no café conillon e arábica na torra média</li></ul>
<ul> <li>Tabela 18. Teores médios (μg Kg<sup>-1</sup>) de metais no café conillon e arábica na torra média</li></ul>

# **RESUMO**

O café é um dos principais produtos agrícolas que movimentam o agronegócio do País. A safra de 2004/2005 revelou que o Brasil foi responsável por 38,630 milhões de sacas beneficiadas, sendo 30,461 milhões de sacas do café arábica e 7,803 milhões de sacas do café conillon. A produção e comercialização de café empregam cerca de 20 milhões de pessoas em todo mundo e envolve grandes cifras e disputas pelos mercados atuais e futuros. Pela sua importância e presença no cotidiano da maioria das pessoas, espera-se que a bebida de café tenha qualidade, aroma e sabor agradável.

Assim, este trabalho apresenta o estudo da composição química, atividade antioxidante e potencial odorífico de um café (*Coffea Canephora*), variedade conillon safra 2003/2004, produzido na região do sul do Espírito Santo e análise comparativa com café arábica do cerrado mineiro. A amostra de café foi torrada em três graus de torrefação: moderadamente clara, média e moderadamente escura, e moídas em moinho doméstico.

A determinação da atividade antioxidante e dos teores de fenóis totais demonstraram que o café conillon na torra mod. clara apresentaram valores superiores aos das outras torras, e apresentaram também valores superiores ao café arábica.

As análises dos odorantes potentes presentes nos grãos de café torrados, identificados por CG/EM (cromatografía gasosa acoplada a espectrometria de massas) demonstraram que o café conillon na torra mod. clara se destacou por ter a maior atividade odorífica, justificada basicamente pela concentração da  $\beta$ -damascenona. Em relação ao café arábica, o café conillon apresentou atividade odorífica superior.

As análises por CLAE (cromatografía líquida de alta eficiência), indicaram que o café conillon na torra mod. clara apresentou teores de trigonelina e ácidos clorogênicos superiores às outras torras e os valores de cafeína não apresentaram diferenças significativas em relação a torra. O café arábica demonstrou maiores teores de trigonelina e o café conillon teores maiores de cafeína e ácidos clorogênicos.

Esses resultados indicam que a melhor bebida de café seria um blend de café arábica com o conillon, na torra mod. clara. O café conillon, pela superioridade na atividade antioxidante e o arábica, pelo melhor aroma e sabor mais agradável, e a torração mod. clara pela melhor atividade antioxidante e aromaticidade.

# **ABSTRACT**

The coffee is one of the main agricultural products that move the agribusiness in Brazil. The 2004/2005 production revealed that Brazil was responsible for 38.630 million processed bags, being 30.461 million bags of the arabic coffee and 7.803 million bags of the conillon coffee. The production and commercialization of coffee occupies about 20 million people in the world and it involves great disputes for the current and future markets. The importance and presence in the daily of most of the people, it is waited that the drink of coffee has quality, aroma and pleasant flavor.

This work presents the study of the chemical composition, antioxidant activity and potential odorific of a coffee (*Coffea canephora*) conillon variety 2003/2004, produced in south Espírito Santo State and a comparative analysis with (*Coffea arabic*) arabic variety of the cerrado Minas Gerais State. The sample of coffee was roasted in three different degrees of roasted: light, average and strong, and in a house mill.

The antioxidant activity and total phenols demonstrated that conillon coffee beans lightly toasted presents superior values than the others, and it also presents ligher values than those in arabic coffee.

The analyses of the powerfull odorants presents in roasted coffee beans, identified by GC/MS showed that conillon coffee weak roasts has the largest odorific activity, justified basically for the ligher concentration of β-damascenone. The conillon coffee presented odorific activity higher than arabic coffee.

The analyses by HPLC showed that the lightly roasts conillon coffee presented more trigoneline and chlorogenic acid than other roasts. The caffeine concentration didn't present significant differences between ther roasts. The arabic coffee have higher trigoneline concentration and the conillon coffee higher caffeine and chlorogenic acid content.

Those results indicate that the best drinking of coffee would be a blend of lightly roasted arabic with conillon coffee. The conillon coffee show higher antioxidant activity and the arabic coffee have more pleasant flavor.

# 1. INTRODUÇÃO

O hábito de tomar café foi desenvolvido na cultura árabe. No início, o café era conhecido apenas por suas propriedades estimulantes e a fruta era consumida fresca, sendo utilizada para alimentar e estimular os rebanhos durante as viagens. Com o tempo, o café começou a ser macerado e misturado com gordura animal para facilitar seu consumo<sup>1</sup>.

Em 1000 d.C., os árabes começaram a preparar uma infusão com as cerejas, fervendo-as em água. Somente no século XIV, o processo de torrefação foi desenvolvido, e finalmente a bebida adquiriu um aspecto mais parecido com o dos dias de hoje<sup>2</sup>.

Atualmente o café é uma das bebidas mais populares do planeta. A quantidade de café consumida e o tipo de bebida depende dos hábitos sociais e culturais de cada país. Apesar da maioria das pessoas tomarem café diariamente, elas desconhecem ou ignoram as substâncias que estão presentes nesta bebida. Muitas delas acham que o café contém apenas cafeína.

O café possui apenas de 1 a 3% de cafeína<sup>3</sup>, a maior parte é formada por diversas outras substâncias que podem ser mais importantes para o organismo humano do que a própria cafeína.

O grão de café verde possui uma grande variedade de minerais como potássio, magnésio, cálcio, sódio, ferro, manganês, zinco, cobre entre outros. Possui aminoácidos como alanina, arginina, ácido glutâmico, glicina, histidina; apresenta também lipídeos como triglicerídeos e ácidos graxos livres, açúcares como sacarose, glicose, frutose, arabinose, galactose, maltose e polissacarídeos, e em maior quantidade que todos os demais componentes, os ácidos clorogênicos, na proporção de 7 a 10 %<sup>4</sup>.

Dentre todos os componentes do café, a cafeína é a substância mais estável, ou seja, ela não é destruída pelo processo de torrefação. As demais substâncias como os açúcares, lipídios, ácidos clorogênicos, ou são formadas, ou destruídas, ou preservadas durante o processo de torra.

A cafeína ajuda a combater os efeitos da adenosina, uma substância química do cérebro que causa o sono. A cafeína estimula a vigília, a atenção, a concentração e a capacidade intelectual e ajuda na microcirculação sangüínea<sup>5</sup>.

Os ácidos clorogênicos são polifenóis com ação antioxidante que no processo de torra formam quinídeos, os quais possuem um potente efeito antagonista opióide, isto é bloqueiam o desejo excessivo de auto-gratificação que leva o indivíduo insatisfeito a se deprimir e a consumir drogas como nicotina, álcool e mesmo as ilegais como cocaína, maconha e outras<sup>4</sup>.

Muitos médicos em todo o mundo recomendam o consumo regular da bebida de café para jovens e adultos, na dose de 4 xícaras diárias, que pode ser expresso, capuccino, com ou sem leite, em doses moderada. A ingestão de uma xícara, ao acordar, mantém o indivíduo desperto, ativo e de bom humor durante o dia<sup>6</sup>.

Quanto aos aspectos comerciais, a produção e comercialização de café empregam cerca de 20 milhões de pessoas em todo o mundo e envolvem grandes cifras e disputas pelos mercados atuais e futuros, e o seu consumo na forma de bebida e em outras aplicações na culinária aumentam a cada ano<sup>7</sup>. Por isto, o mercado mundial tem exigido padrões de qualidade cada vez mais rigorosos.

Para a obtenção de um café de qualidade é necessário estudar o plantio, colheita, armazenamento e torrefação dos grãos, pois as sementes usadas na preparação da bebida de café provêem de diferentes regiões geográficas e, consequentemente, os cafés se distinguem por apresentar diferentes sabores.

Novas metodologias vêm sendo empregadas na análise dos componentes químicos do aroma e do sabor do café de forma a auxiliar na classificação da bebida, atualmente feita por indivíduos especialmente treinados na análise sensorial. Como a qualidade do café está diretamente relacionada com suas características de sabor e aroma, é crescente o interesse da comunidade científica em correlacionar os diferentes tipos de café com sua composição química<sup>8</sup>.

# 2. OBJETIVOS

Estudar a composição química, atividade antioxidante e o potencial odorífico do café conillon (*Coffea canephora*), em diferentes graus de torra, proveniente do sul do Espírito Santo e comparar os resultados com o café arábica (*Coffea arabica*) do cerrado mineiro, uma vez que o café conillon proveniente do Espírito Santo é muito usado para fazer misturas com o café arábica do cerrado, realçando o seu sabor.

# 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

# 3.1 Um pouco da história do café e aspectos gerais

A planta de café é originária da Etiópia, centro da África, onde ainda hoje faz parte da vegetação natural. Foram os árabes os responsáveis pela propagação da cultura do café. O nome café não é originário da Kaffa, local de origem da planta, e sim da palavra árabe qahwa, que significa vinho. Por esse motivo, o café era conhecido como "vinho da Arábia" quando chegou à Europa no século XIV<sup>1</sup>.

Alguns manuscritos, mencionam a cultura do café no Yêmen, por volta de 575 d.c., onde cultivavam o fruto e consumiam in natura. Os primeiros grãos de café a serem torrados para se transformar na bebida que conhecemos hoje datam no século XVI, na Pérsia<sup>1</sup>.

O café tornou-se de grande importância para os Árabes, que mantinham controle completo sobre o cultivo e preparação da bebida. Na época, o café era um produto guardado a sete chaves pelos árabes. Era proibido que estrangeiros se aproximassem das plantações, e os árabes protegiam as mudas com a própria vida. A semente de café fora do pergaminho não brota, portanto, somente nessas condições as sementes podiam deixar o país<sup>9</sup>.

O café só começou a ser saboreado no continente Europeu a partir de 1615, trazido por viajantes em suas freqüentes viagens ao Oriente. Até o século XVII, somente os árabes produziam café. Outros povos como alemães, franceses e italianos procuravam desesperadamente uma maneira de desenvolver o plantio em suas colônias. Mas foram os holandeses que conseguiram as primeiras mudas, fato que tornou a bebida uma das mais consumidas no Velho Continente, passando a fazer parte definitiva dos hábitos europeus<sup>2</sup>.

A partir de 1699, o cultivo de café foi levado para outras colônias européias. O crescente mercado consumidor europeu propiciou a expansão do plantio de café em países africanos e a sua chegada ao Novo Mundo. Pelas mãos dos colonizadores europeus, o café chegou ao Suriname, São Domingos, Cuba, Porto Rico e Guianas. Foi através das Guianas que chegou ao norte do Brasil.

Desta maneira, o segredo dos árabes se espalhou por todos os cantos do mundo<sup>1</sup>.

O café chegou ao norte do Brasil, mais precisamente em Belém, em 1727, trazido da Guiana Francesa para o Brasil pelo Sargento-Mor Francisco de Mello Palheta, já naquela época o café possuía grande valor comercial.

A verdade é que o café, ainda que fumegante e delicioso, veio em má hora porque a maior parte do capital e mão-de-obra disponíveis era atraída pela mineração. A exceção foi o Ceará, que chegou a exportar no final do século XVIII, embora em pequenas quantidades. Só no começo do século XIX surgiu como produto economicamente importante para o país, pois o esgotamento do ouro fez renascer as atividades agrícolas, mesmo assim até 1830, o açúcar e o algodão desfavoreciam a plantação de cafezais, pois o café, era tido como um vegetal exigente, que precisava de temperatura amena, solo nutritivo e chuvas regulares e bem distribuídas pelo ano. Além disso, demora quase cinco anos para dar os primeiros resultados contra um ano apenas da cana-de-açúcar<sup>9</sup>.

Nesta época, os grandes centros controladores do mercado mundial ainda eram Londres e Amsterdã. Foi então que os Estados Unidos, recém independentes, passaram a ser grandes consumidores do produto, preferindo negociar diretamente com quem não fosse colônia nem da Inglaterra nem da Holanda. Passou a comprar café brasileiro, o que promoveu um grande estímulo à lavoura<sup>9</sup>.

Por quase um século, o café foi a grande riqueza brasileira, e as divisas geradas pela economia cafeeira aceleraram o desenvolvimento do Brasil e o inseriram nas relações internacionais de comércio. A cultura do café ocupou vales e montanhas, possibilitando o surgimento de cidades e dinamização de importantes centros urbanos por todo o interior do Estado de São Paulo, sul de Minas Gerais e norte do Paraná. Ferrovias foram construídas para permitir o escoamento da produção, substituindo o transporte animal e impulsionando o comércio inter-regional de outras importantes mercadorias. O café trouxe grandes contingentes de imigrantes, consolidou a expansão da classe média, a diversificação de investimentos e até mesmo intensificou movimentos culturais. A partir de então o café e o povo brasileiro passam a ser indissociáveis¹.

A riqueza fluía pelos cafezais, evidenciada nas elegantes mansões dos fazendeiros, que traziam a cultura européia aos teatros erguidos nas novas cidades do interior paulista. Durante dez décadas o Brasil cresceu, movido pelo hábito do cafezinho, servido nas refeições de meio mundo, interiorizando nossa cultura, construindo fábricas, promovendo a miscigenação racial, dominando partidos políticos, derrubando a monarquia e abolindo a escravidão<sup>9</sup>.

Já em 1870, a cafeicultura no centro-sul do Brasil começou a ter problemas, pois o café era plantado com o mínimo de conhecimento da cultura, em regiões que mais tarde se tornaram inadequadas para seu cultivo, e o estopim da crise foi quando uma grande geada atingiu as plantações do oeste paulista provocando prejuízos incalculáveis e, mais tarde, durante a crise de 1929<sup>1</sup>.

Depois de uma longa crise, a cafeicultura nacional se reorganizou e os produtores, industriais e exportadores voltaram a alimentar esperanças de um futuro melhor. A busca pela região ideal para a cultura do café se estendeu por todo o país, se firmando hoje em regiões do Estado de São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Espírito Santo, Bahia e Rondônia<sup>1</sup>.

Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de café e o segundo consumidor mundial do produto, sendo capaz de produzir cerca de 30 a 35 milhões de sacas de café por ano. Suas principais regiões cafeeiras estão situadas nos Estados de São Paulo, Minas Gerais, Espírito Santo e Paraná. O Estado de Minas Gerais é o líder e responsável por 55,5% da produção total de café cru, seguido pelo Espírito Santo com 15,2%, São Paulo com 13,0%, Paraná com 5,5%, Bahia com 4,8% e Rondônia com 4,2%. Os demais Estados juntos produzem apenas cerca de 1,8 %<sup>11</sup>.

O parque cafeeiro em produção no Brasil concentra-se na região centro-sul do país, com destaque para o Estado de Minas Gerais, que é o maior produtor nacional destes grãos. O Estado de Minas Gerais conta com três grandes regiões cafeeiras: Sul, Zona da Mata e Cerrado<sup>11</sup>.

Segundo dados do Ministério da Agricultura, a região Sul/Oeste de Minas produziu 53,68% do café do Estado de Minas, a região da Zona da Mata/Jequitinhonha, 28,07% e os Cerrados Mineiros (Triângulo Mineiro/Alto Paranaíba) 18,25% (dados referentes à safra 2004/2005). A produção final da

safra 2004/2005 revelou que o Estado foi responsável por 18.630 milhões de sacas beneficiadas, (do total de 30.461 milhões de sacas da produção nacional)<sup>11</sup>. A Tabela 1 apresenta os resultados da safra de 2004/2005 no Brasil.

Tabela 1. Café beneficiado, safra 2004/2005, produção final<sup>11</sup>

	Produçã	o (mil sacas d	le 60 Kg	Produtividade
U.F./ Região		beneficiadas)		_ (sacas/ha)
-	Arábica	Robusta	Total	_ (Sacas/IIa)
Minas Gerais	18.630	30	18.660	18,57
Sul/Oeste	10.000	-	10.000	19,65
Triângulo/Alto Paranaíba	3.400	-	3.400	23,21
Z. da Mata/Jequitinhonha	5.230	30	5.260	15,05
Espírito Santo	1.950	4.450	6.400	12,60
São Paulo	5.071	-	5.071	24,77
Paraná	2.500	-	2.500	20,05
Bahia	1.870	390	2.260	22,65
Rondônia	-	1.996	1.996	11,09
Mato Grosso	60	315	375	10,19
Pará	-	320	320	17,30
Rio de Janeiro	220	12	232	21,11
Outros	160	290	450	20,00
BRASIL	30.461	7.803	38.264	17,31

Dentre essas regiões, as do Cerrado e do Sul de Minas vem se destacando por produzirem cafés de melhor qualidade, pelos quais a procura vem aumentando consideravelmente nos últimos anos.

A região do Sul de Minas é a mais antiga e a maior produtora de café do Estado. O clima ameno, a altitude entre 1.100 e 1.350 metros, e o índice pluviométrico, de 1.700 mm/ano, faz com que apresentem duas e até três floradas por ano<sup>12</sup>.

No Cerrado Mineiro, o café foi introduzido na década de 70. Com estações bem definidas, altitude acima de 800 m e com o auxílio da irrigação, o fruto amadurece de forma mais uniforme, o que faz com que ocorra apenas uma florada

no ano. Nessa região, a tecnologia da irrigação foi de fundamental importância

para o desenvolvimento da cultura cafeeira<sup>12</sup>.

O Estado do Espírito Santo é o segundo maior produtor de café do Brasil.

Sua produção está destinada a produção de café conillon, onde das 83 mil

propriedades agrícolas, mais de 53 mil cultivam o café. Assim como no cerrado

mineiro, a tecnologia da irrigação é de fundamental importância para o

desenvolvimento dessa cultura<sup>7</sup>.

3.2 Aspectos botânicos.

O cafeeiro é uma planta de porte arbóreo, tropical de altitude, adaptada a

clima úmido, de temperaturas amenas<sup>12</sup>, cuja classificação botânica é:

Grupo: plantas Fanerógamas;

Classe: Angiosperma;

Subclasse: Dicotiledônea;

Ordem: Rubiales;

Família: Rubiaceas;

Tribo: *Coffeae*;

Subtribo: Coffeinae;

Gênero: Coffea.

As espécies do gênero Coffea podem ser agrupadas em quatro seções, sendo a

de maior importância econômica, a seção Eucoffea, que abrange as espécies mais

cultivadas para o consumo, a Coffea arabica e Coffea canephora. Essas duas

espécies representam praticamente 100% da produção mundial de café, sendo que

a C. arabica compreende 70% da produção.

A literatura mostra algumas diferenças entre a C. arabica e C. canephora, que

vão desde o número de cromossomos (44 e 22, respectivamente), do tempo entre a

florada e a formação do fruto maduro (7-9 e 10-11 meses), até características do

produto final<sup>12</sup>. A Figura 1 mostra um grão verde de café conillon e de café

arábica.

8



**Figura 1.** Grão verde de café conillon e café arábica respectivamente<sup>2</sup>.

Recentes estimativas de produção apresentam um parque cafeeiro de 5,4 bilhões de pés de café, sendo que 4,0 bilhões de pés em produção, em área superior a 2,8 milhões de hectares. Cerca de 80% do total produzido são de cultivares da espécie *Coffea arabica* e os 20% restantes da espécie *Coffea canephora*<sup>7</sup>.

O grupo *Coffea arabica* (café arábica), originário da Etiópia, tem como característica principal, boa produção de bebida com característica fina e acentuada. No Brasil a produção do café arábica se concentra nas regiões dos Estados de Minas Gerais, São Paulo e Paraná.

O grupo *Coffea canephora* (café conillon) é conhecido principalmente por dar origem a uma bebida neutra e bastante produtiva. A área de cultivo do *Coffea canephora* se expandiu muito nos últimos dez anos, devido essa espécie, proveniente das áreas baixas e quentes do Congo, está adaptada as regiões de temperaturas elevadas entre 22°C e 26°C de médias anuais e de menores altitudes<sup>7</sup>. No Brasil este tipo de café é plantado, principalmente, no Estado do Espírito Santo.

O cultivo do café conillon é destinado principalmente para a produção de café solúvel, uma vez que a taxa de extração de sólidos no processo de fabricação deste café é superior ao do arábica, servindo também de lastro (base) nas ligas (blends), principalmente, devido ao odor e sabor mais acentuado (flavor). Além disso, é utilizado na produção de chás, expresso, gourmet, *capuccino*, *frapuccino*, balas, etc., e dele ainda pode se extrair um óleo normalmente utilizado como aditivo na indústria alimentícia. O óleo extraído do café verde atualmente é bastante utilizado pela indústria cosmética<sup>13</sup>.

# 3.3 Colheita e processamento do café

A qualidade da bebida de café, caracterizada por seu sabor e aroma, é influenciada por diversos fatores pré e pós-colheita que garantem a expressão da qualidade final do produto<sup>12</sup>. Dentre os fatores pré-colheita são destacados a espécie e variedades de café, o local do cultivo, a maturação dos grãos, a incidência de microorganismos e o efeito de adubações. Em relação aos fatores pós-colheita destacam-se as fermentações enzimáticas e microbianas, os processos de armazenamento do café beneficiado, as misturas e a torrefação do grão.

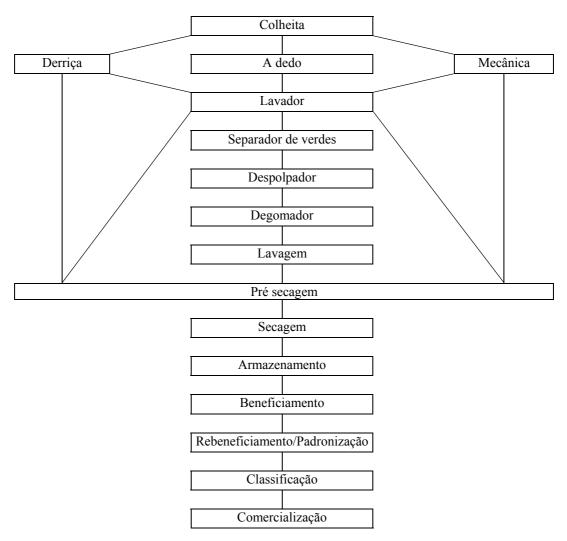
A época de colheita e o modo pelo qual é efetuada exercem grande influência sobre a qualidade do café. A colheita deve ser iniciada quando a maior parte dos frutos estiver madura. Se antecipada, quando grande parte dos frutos ainda está verde, causa prejuízos, devido à perda de peso e de qualidade do café. Se efetuada muito tarde, maior será a incidência de grãos pretos e ardidos, considerados, juntamente com os verdes, os piores defeitos do café<sup>14</sup>.

Existem, atualmente, três tipos de colheita: por derriça, a dedo e mecânica. A colheita mecânica vem sendo utilizada no Brasil, em regiões planas, como a dos cerrados. No Sul de Minas, devido à topografia, onde a região é montanhosa, a colheita é realizada por derriça, no Espírito Santo a colheita é feita mecanicamente e também por derriça<sup>15</sup>.

Em virtude dos métodos de colheita, o café é constituído de uma mistura de frutos verdes, maduros e secos, junto ainda com folhas, ramos e outras sujeiras advindas da plantação. O café deve ser limpo e separado para que possam ser secados separadamente. Nesta etapa, inicia-se o preparo ou pré-processamento do café. O pré-processamento do café pode ser executado por via seca (café seco de terreiro) ou via úmida (cafés descascados e despolpados). A Figura 2 mostra o esquema de pré-processamento do café, desde a colheita até a classificação e comercialização<sup>15</sup>.

No lavador, ocorre a eliminação das impurezas (folhas, pedras, terra) e a separação, por densidade, dos cafés mais leves (secos) dos pesados (frutos cereja e verdes), permitindo a melhoria da qualidade do café. Se os frutos forem processados por via úmida, eles seguem para o despolpador, onde será retirada a

polpa (casca e mucilagem); é realizada então a degomagem, que é a remoção da mucilagem, por fermentação natural ou por meios mecânicos, químicos ou sua combinação. Um aspecto que difere nos três sistemas - o café seco natural, cereja descascado e despolpado - é a característica dos grãos no momento de saborear o café na xícara. O café seco no terreiro é mais doce e encorpado, pois os açúcares presentes na casca e na mucilagem migram para o interior do grão. O café cereja despolpado será mais fraco e com menos corpo, pois os grãos foram torrados sem os revestimentos que dão sabores ao grão. O café cereja descascado tem um corpo intermediário entre os dois<sup>15</sup>.



**Figura 2.** Sequência de processamentos do café verde<sup>7</sup>.

Na degomagem por fermentação natural, ocorre a fermentação lática, verifica-se no processo, o aumento da temperatura e da acidez (pH 4-4,5). Quanto

mais lenta e demorada a fermentação, maior será a acidez do café. O ideal é que o café cereja seja despolpado, no máximo, 24 horas após a colheita<sup>15</sup>.

A etapa seguinte é a secagem do café, que pode ser feita em terreiros (chão batido, cimento, tijolo, asfalto) ou em secadores. Na secagem feita em terreiros, o café deve ser esparramado em camadas finas, nos primeiros dias, devendo ser revolvidos em intervalos regulares de tempo. Depois dos primeiros dias de secagem (próximo do quinto dia) a umidade dos grãos cai para 40 – 30%, ponto ideal para secagem em secadores mecânicos. Se continuar a secagem no terreiro, as camadas devem ser engrossadas gradativamente. O tempo de secagem pode variar de 10 a 20 dias a até 30 dias, dependendo das condições climáticas, entre outras. O grão, no ponto final de saca, deve ter cerca de 20% de umidade<sup>15</sup>.

A secagem em secadores mecânicos apresenta a vantagem de reduzir o tempo, a área e a mão-de-obra necessária para a secagem. Deve-se fazer uma présecagem antes de colocar o café nos secadores, para o bom funcionamento dos mesmos. A temperatura da secagem deve ser mantida ao redor de 45 °C na massa de café. Um outro tipo de secagem é a secagem em terreiros suspensos, onde o café é secado em telas, instaladas de 60 cm a 1 metro do chão, propiciando o acesso de ar por baixo. Depois da secagem, o café deve ser armazenado em locais adequados (umidade, ventilação, etc.) para não sofrer alteração de qualidade. O beneficiamento é uma operação que transforma pela eliminação das cascas e separação dos grãos, o café seco ou em pergaminho (café despolpado ou descascado) em café beneficiado ou café verde<sup>15</sup>.

A classificação é uma operação importante em nível comercial, pois através dela é determinada à qualidade do café, da qual depende seu preço e sua aceitação no mercado. A avaliação da qualidade compreende duas fases; classificação por tipos e classificação pela qualidade.

A classificação por tipos é feita para identificar e quantificar os defeitos no café, como grãos alterados (preto, verde, ardido, etc.) e impurezas como pedras, paus, cascas. A classificação pela qualidade, indica a origem do café e as características finais da bebida. Para isso é feito o teste sensorial, conhecido como teste de xícara, onde degustadores avaliam diversos aspectos do produto final. Dentre esses aspectos destacam-se: doçura, acidez, amargor, corpo e aroma.

Uma vez definido esses parâmetros a bebida é classificada em: estritamente mole, mole, dura, riada, rio e rio zona, (Tabela 2).

**Tabela 2**. Padrão da bebida para o teste de xícara<sup>10</sup>.

Padrão de classificação da bebida	Características	
Estritamente mole	Gosto extremamente suave.	
Mole	Gosto suave, agradável e adocicado.	
Dura	Gosto áspero e adstringente.	
Riada	Gosto ligeiramente químico, lembrando a iodo.	
Rio	Gosto mais acentuado da bebida riada.	
Rio zona	Gosto químico muito forte, lembrando remédio.	

# 3.4 Torrefação

A torrefação é uma etapa de extrema importância para a formação do aroma e do sabor final da bebida. Os grãos beneficiados não originam uma bebida agradável ao paladar e ao olfato; em oposição a isto, a bebida feita a partir de grãos torrados é impactante aos dois sentidos.

O processo pirolítico que ocorre durante a torrefação, faz com que a água contida no interior do grão seja convertida em vapor, gera reações de caramelização e forma uma vasta gama de compostos voláteis<sup>2</sup>.

O desenvolvimento da torra está relacionado com o tempo e a temperatura utilizados durante o processo que precisam ser controlados com muito cuidado. Se o tempo da torra for insuficiente, os grãos perderam o sabor, se for longo demais, ficaram queimados e amargos, se a temperatura for muito alta, acima da zona de torrefação, a torra será rápida demais e os grãos não desenvolveram as qualidades desejadas, se for muito baixa, os grãos ficaram cozidos e não torrados<sup>2</sup>.

As torras são classificadas em moderadamente clara, média e moderadamente escura. A Tabela 3 apresenta as condições para a torrefação dos cafés<sup>15</sup>.

Tabela 3. Condições para a torrefação de café

Torra	Temperatura final (°C)	Tempo (min)	Cor dos grãos
Moderadamente clara	200 (± 20)	5	Marrom claro
Média	200 (± 20)	8	Marrom escuro
Moderadamente escura	$200 (\pm 20)$	10	Preto

# 3.5 Moagem

Cada método de preparação da bebida exige uma moagem, granulometria específica que irá garantir máxima extração somente dos atributos do café. A moagem ideal para cada método de preparação vai depender do tempo que cada café fica em contato com a água e a sua temperatura. Os tipos de moagem mais comuns são: grossa, média e fina.

Os grãos moídos ficam mais expostos e mais vulneráveis a ação do oxigênio. A moagem acelera a velocidade de envelhecimento do café, a moagem feita na hora melhora muito a bebida final realçando bastante as características do grão de café<sup>2</sup>.

# 3.6 Métodos de preparação da bebida de café.

Existem diversas formas de se preparar a bebida de café. As mais conhecidas são:

- 1) Café de coador ou filtro: é o método mais utilizado no Brasil e pode ser feito utilizando um coador de pano ou um filtro de papel. Apesar de ser a forma mais comum é a que oferece mais chances de produzir diferentes sabores. Em moagens mais grossas os cafés são mais saborosos e macios<sup>2</sup>.
- 2) Cafeteira elétrica: é semelhante ao sistema do coador de filtro, porém perde-se um pouco da aromaticidade do café<sup>2</sup>.
- 3) Café turco: é o método mais antigo sendo mais utilizado nos países árabes. O pó de café bem fino é colocado em uma vasilha de cobre com cabo longo, adiciona-se água e é aquecido, fervendo 3 vezes e servido sem coar. Os

aromas e os sabores mais delicados desaparecem, apenas o sabor forte permanece<sup>2</sup>.

- 4) Cafeteira de embolo: esse método é prático e rápido no preparo de um café macio e leve que extrai muito aroma e sabor. A forma de preparo é simples. Coloca-se o pó de café na cafeteira e em seguida água quente até o nível desejado. Tampa-se com o embolo erguido, e aguarda-se por 4 minutos. Depois se inicia uma leve compressão sobre o embolo para abaixá-lo lentamente, a fim de que separe o pó da infusão e retenha-o no fundo da cafeteira. A moagem ideal é a média grossa.
- 5) Cafeteira Moka: Esse método é muito difundido na Europa e vem crescendo no Brasil. O café preparado nesse tipo de cafeteira é uma mistura entre um "expresso antigo" por pressão de vapor e um café filtrado muito forte. A forma de preparo é simples, a cafeteira possui três compartimentos. No compartimento inferior é colocada água fria até o limite do compartimento, no compartimento central onde fica o filtro (peneira de metal) é colocado o pó. O compartimento superior é que vai receber a infusão de café para ser servido. A cafeteira deve ser levada ao fogo para que a água entre em ebulição, e com a pressão de vapor, a água passa sobre o pó e chega ao compartimento superior. A moagem utilizada é a média<sup>2</sup>.
- 6) Café expresso: É intenso e encorpado, preparado para ser consumido no momento, é o método de preparação no qual temperatura e pressão combinadas entrai os óleos contidos nas partes profundas do grão. Seu consumo vem aumentando a cada ano principalmente em paises da Europa<sup>2</sup>.

# 3.7 Composição química do café.

A qualidade do café está diretamente relacionada com suas propriedades organolépticas. Um fator que vem se mostrando de grande e fundamental importância na classificação e caracterização do café, é a identificação da sua composição química mais detalhada. A Tabela 4 apresenta a composição química média do café verde e do café torrado. Estudos sobre os compostos voláteis presentes na bebida vêm sendo desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa, bem

como por vários outros no país. Esses estudos visam encontrar subsídios científicos para a classificação da bebida que hoje é feita exclusivamente por degustadores.

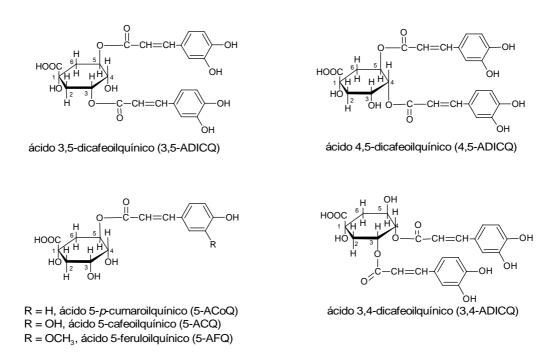
**Tabela 4.** Composição química média do café<sup>10</sup>.

	CAFÉ VERDE (%)	CAFÉ TORRADO (%)
Água (umidade)	8 - 12	1
Açúcares	10	2
Celulose crua	24	25
Cafeína	1,1 - 4,5	1,1-4,5
Substâncias gordurosas	12	-
Ácidos clorogênicos	7	4,5
Substâncias nitrogenadas	12	2
Cinzas	4,1	4,5
Derivados de glicídios	-	30
Lipídios	-	14
Protídeos	-	14
Extrato hidrossolúvel	-	24 - 27

# 3.7.1. Ácidos clorogênicos

O termo ácidos clorogênicos (ACG) foi introduzido em 1846 por Payen para designar um composto fenólico com função ácida. Atualmente, o termo ACG é usado para designar uma família de ésteres formados pela esterificação de um ou mais derivados do ácido *trans*-cinâmico com o ácido quínico<sup>16</sup>. Os ácidos clorogênicos fazem parte de um grupo de compostos que representam de 6 a 8% da composição do grão de café. Eles atuam contra a depressão e o desejo de consumir álcool e drogas. Esses ácidos influem diretamente na atuação da dopamina, uma substância responsável pelas sensações de alegria e bem estar, e que é controlada por receptores opióide<sup>4</sup>. Pesquisas realizadas por LIMA<sup>17</sup> indicam que o principal responsável por inibir a produção excessiva de receptores opióides é o ácido feruloilquínico (AFQ).

A composição de ácidos clorogênicos no café é extremamente complexa com a presença de pelo menos cinco grupos principais: ácidos cafeoilquínico (ACQ), ácidos dicafeoilquínico (ADICQ), ácidos feruloilquínico (AFQ), ácidos p-coumaroilquínico (ACOQ) e ácidos cafeoilferuloilquínico (ACFQ). Em estudo recentemente publicado, NOGUEIRA e TRUGO<sup>18</sup> quantificaram os vários isômeros do ácido clorogênico em cafés solúveis. A Figura 3 mostra a estrutura dos ácidos clorogênicos.



**Figura 3**. Estrutura dos ácidos clorogênicos <sup>19,20</sup>.

Uma idéia geralmente aceita é que o café arábica possui um conteúdo de ácidos clorogênicos mais baixo que o conillon<sup>21</sup>.

Os ácidos clorogênicos reagem durante a torrefação produzindo compostos ácidos e outros derivados fenólicos que contribuem para o aroma do café <sup>10,22,23</sup> (Figura 4).

**Figura 4.** Reação do ácido 5-cafeoilquínico durante o processo de torrefação<sup>10</sup>.

# 3.7.2 Proantocianidinas

As proantocianidinas (Figura 5) correspondem atualmente à designação que até alguns anos era dada aos taninos condensados. A relevância destes compostos, ao nível do seu papel e função nos produtos de origem vegetal, tem merecido grande destaque nos últimos anos, não só devido ao seu importante papel na Enologia, como também dos seus potenciais e benefícios para a saúde humana<sup>24</sup>.

Figura 5. Estrutura das proantocianidinas<sup>25</sup>.

Estes compostos são responsáveis pelas características gustativas dos vinhos, cafés, chás, bem como na cor e sabor destes devido à sua associação com

as antocianinas. Por outro lado, reagem com as proteínas da saliva, sendo esta reação a responsável pela adstringência evidenciada na bebida de cafés<sup>24</sup>.

# 3.7.3 Trigonelina

A trigonelina (Figura 6) é um composto nitrogenado encontrado em maiores quantidades no café verde. Ela é importante para o sabor e aroma do café.

**Figura 6.** Estrutura da trigonelina<sup>16</sup>.

No processo de torração dos grãos, a presença desse alcalóide pode diminuir em até 70%. O composto é transformado em diversos produtos voláteis, formando principalmente piridinas e pirróis e mediante um processo tão drástico de torrefação, produz uma vitamina importante para o metabolismo humano, a niacina<sup>16</sup>. A niacina também é conhecida como vitamina B3, estudos demonstram ser bastante eficaz na redução do colesterol, competindo em eficácia com muitos medicamentos alopáticos prescritos, com a vantagem de ser natural e não ter efeitos colaterais.

## 3.7.4 Cafeína

A cafeína é o componente do café mais conhecido, devido às suas propriedades fisiológicas e farmacológicas. Foi a primeira substância presente no café, a ser descoberta em 1920 e é também a mais estudada. A cafeína (Figura 7) compõe cerca de 1 a 2,5% (café arábica) do total da bebida do café. Apresenta estabilidade térmica durante o processo de torrefação<sup>16</sup>.

**Figura 7.** Estrutura da cafeína<sup>16</sup>.

São relatados na literatura diversos procedimentos para a análise desta substância presente na bebida do café, por métodos químicos como, por exemplo, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Alguns destes estudos fazem à determinação simultânea com outros dos compostos, enquanto outros a fazem isoladamente.

#### 3.7.5 Polissacarídeos

O café pode conter até 60% de açúcares. Uma quantidade bastante relevante, porém esses açúcares encontrados no café não são calóricos, como a galactose, a manose e a arabinose. Estes açúcares dão um toque levemente adocicado ao café. Boa parte destes açúcares espalha-se no café na forma de cadeias longas, os polissacarídeos – galactomananos, arabinogalactanos – que não são aproveitados pelo sistema digestivo, mas que ajudam a reduzir a absorção de colesterol<sup>26</sup>.

Os galactomananos são compostos de uma cadeia linear de manoses unidas entre si por ligações do tipo  $\beta(1 \to 4)$ . Os arabinogalactanos, por sua vez, possuem uma cadeia principal de galactose com ligações do tipo  $\beta(1 \to 3)$  (1  $\to$  6), com cadeias laterais de galactose e/ou arabinose<sup>26</sup> (Figura 8).

**Figura 8.** Estrutura dos galactomananos e arabinogalactanos.

#### **3.7.6** Metais

O café possui uma média de 3,5 a 4,5% de metais, dependendo da variedade considerada. Alguns metais são essenciais para o funcionamento metabólico normal de um organismo e podem ser encontrados no café. Dentre esses, destacam-se Ca, K, Mg, Na, P, Co, Cr, Cu, Fe Mn, Zn. O café cru ainda possui um microelemento provavelmente essencial, o Ni e também apresenta em sua composição elementos como o Al, o Ba e outros<sup>13</sup>. Devido ao elevado consumo da bebida torna-se necessário definir alguns valores nutricionais e comerciais destes metais no café. A Tabela 5 mostra a concentração de alguns metais presentes na bebida de café, segundo a ABIC.

**Tabela 5**. Concentração de alguns metais presentes na bebida de café<sup>4</sup>

Metal	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
K	100 a 500 mg
Ca	100 a 300 mg
Mg	120 a 250 mg
Na	20 a 70 mg
Fe	2 a 5 mg
Zn	5 a 30 mg
Sr	5 a 20 mg
Outros	1 a 2 mg

#### 3.7.7 Constituintes voláteis

Os aromas do café são formados por uma mistura complexa de inúmeros compostos voláteis que apresentam qualidades de aroma, intensidades e concentrações diferentes<sup>19</sup>. Dessa maneira, a concentração de cada um destes componentes voláteis para o aroma final do café é bem variada<sup>27</sup>. Esses compostos voláteis são gerados basicamente durante a torrefação do café verde, por diversas reações, entre elas estão as conhecidas como reações de Maillard (condensação da carbonila de um glicídio com um grupamento amino de um aminoácido), reação dos hidroxi-aminoácidos que sofrem descarboxilação e

dimerização (Figura 9). O café processado contem mais compostos voláteis do que qualquer outro alimento ou bebida<sup>20</sup>.

R = H: serina;  $R = CH_3$ : treonina

**Figura 9.** Formação de pirazinas via pirólise de hidroxi-aminoácidos<sup>28</sup>.

Uma revisão dos constituintes voláteis do café torrado cita várias classes de compostos que compõe o aroma do café<sup>,20,28,29</sup>. Na Tabela 6 se encontram alguns dos compostos voláteis presentes no café torrado.

O marco inicial para a pesquisa sistemática dos compostos do aroma do café foi o trabalho de Reichstein e Staundinger que identificaram o 2-hidroximetilfurano como um componente de impacto para o aroma do café torrado. Na atualidade cerca de mil componentes já foram detectados<sup>10</sup>.

**Tabela 6**. Nomes e **e**struturas de alguns compostos voláteis encontrados no café torrado

Estrutura	Nome	Estrutura	Nome
N	Piridina	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	2,6-dimetil-pirazina
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	3-metil-2-pentanona	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	2,5-dimetil-pirazina
H N	Pirrol	CH <sub>3</sub>	2-etil-pirazina
OCH3	Etoxi-pentano	H <sub>3</sub> C O	5-metil-furfural
O CH <sub>3</sub>	5-metil-2(5H)-furanona		Quinona
CH <sub>3</sub>	2-metil-pirazina	OH	Hidroquinona
	Furfural	H <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub> Dodecano
ОН	Álcool furfurílico		

Cada composto apresenta um aroma diferenciado, por exemplo, o furfural fornece um aroma de grama, a pirazina é relacionada tanto a um aroma semelhante ao de milho, como a um odor doce muito forte. Outras pirazinas fornecem aromas de nozes, matéria queimada, entre outros<sup>28,29,30</sup>. Nem sempre os compostos que se apresentam em maior quantidades no café, são as que mais contribuem para o aroma. O aroma é resultado da sinergia entre os diversos constituintes da mistura e dependerá não só da concentração, mas do potencial odorífico de cada um que é expresso como valores limite de detecção odorífica (VLO) e de atividade odorífica (VAO) <sup>22,23</sup>.

A partir da década de 80, o interesse maior passou a ser a determinação do potencial odorífico dos componentes voláteis para proceder-se a identificação daqueles que teriam maior impacto na constituição do aroma característico do café. Para isso costuma-se usar substâncias padrões que são, então, submetidas a diluições sucessivas com o objetivo de se determinar o "threshold" (limiar de detecção – concentração mínima para que ocorra a percepção de algum aroma) e de se caracterizar o odor em cada diluição<sup>31</sup>.

# 3.8 Técnicas empregadas nas análises dos compostos químicos

# 3.8.1 Determinação da umidade

A determinação da umidade do café se faz necessária para corrigir a massa utilizada em cada experimento, ou seja, diminui-se da massa do café a quantidade de umidade nela contida.

# 3.8.2 Extração por destilação simultânea em contra-corrente com diclorometano

Trata-se de uma modificação da conhecida aparelhagem de destilação por arraste de vapor de Clevenger. O método de extração simultânea com solventes em escala micro, desenvolvido por GODEFROOT et al<sup>32</sup> permite a utilização de uma pequena quantidade de amostra e de solvente e um tempo de análise

relativamente curto (menor que quatro horas, incluindo a preparação e análise por CG/EM<sup>10</sup>).

### 3.8.3 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas tem se mostrado uma técnica de grande valia na análise dos compostos voláteis presentes no café. O estudo dos compostos voláteis por meio de amostradores automáticos de "headspace" da amostra e da técnica de CG/EM, tem permitido boa resolução dos picos e redução do tempo de análise, como a técnica não requer concentração dos aromas, as proporções naturais são mantidas<sup>10</sup>.

# 3.8.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A cromatografía líquida de alta eficiência tem possibilitado a separação de misturas complexas com alto grau de resolução e o acompanhamento dos espectros de UV das substâncias. Nas análises de cafés, esta é uma técnica imprescindível para a determinação de compostos como cafeína, ácidos clorogênicos, entre outros presentes na bebida sem que haja a necessidade de derivatização. Esta técnica, aliada a CG/EM, permitiram o desenvolvimento de vários estudos a respeito da composição química do café<sup>32,33</sup>.

# 3.8.5 Espectrofotometria no UV-Visível

A principal função da espectrofotometria no UV-Visível é identificar e quantificar grupos de substâncias que exibem a característica de absorver luz na faixa compreendida entre 200 a 850 nm. A espectroscopia na faixa do visível (400 a 850 nm) para compostos fenólicos só é possível através de uma reação específica de modo a se obter um produto colorido em proporção linear ou direta à quantidade de material fenólico presente nas amostras<sup>25</sup>. Estes ensaios colorimétricos têm pontos de absorção máximos pré-definidos.

Ensaios realizados com ajuda de um espectrofotômetro:

- ✓ Determinação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteau.
- ✓ Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina.
- ✓ Atividade antioxidante pelo método da redução do radical livre DPPH.

# 3.8.5.1 Determinação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteau

O ensaio para a determinação de fenóis totais emprega o reagente de Folin-Ciocalteau, que nada mais é que uma solução ácida de polímeros complexos dos ácidos fosfomolibídico e fosfotunguístico. Este reagente de cor amarela oxida os fenolatos e reduz os ácidos deste reativo para dar lugar a um complexo azul de molibdênio-tungstênio<sup>25</sup>.

### 3.8.5.2 Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina

Este ensaio é amplamente utilizado na determinação quantitativa de taninos condensados em extratos vegetais e se baseia na reação da vanilina com o anel A substituído na posição meta de um flavanol que leva à formação de um grupo cromóforo que absorve na faixa em torno de 500 nm<sup>25</sup>. A Figura 10 mostra a reação da vanilina com uma proantocianidina.

**Figura 10.** Reação da vanilina com o anel A da proantocianidina<sup>25</sup>.

Uma das vantagens de se usar este método é que o padrão de substituição do anel B não interfere nesta análise<sup>25</sup>.

### 3.8.5.3 Atividade antioxidante de cafés

Recentemente o café passou a ser considerado uma planta funcional nutracêutica por diversos pesquisadores. Possuindo substâncias que estão presentes também em alimentos como sais minerais, açúcares, aminoácidos, e pelo menos uma vitamina (vitamina PP), o café apresenta atividade antibactericida<sup>34</sup>, antioxidante<sup>35,36</sup> e substâncias benéficas para o funcionamento do cérebro humano<sup>6</sup>. A atividade antioxidante da bebida do café resulta, principalmente, da presença de cafeína, trigonelina, ácido cafeíco, compostos voláteis como furanos e pirróis e de polifenóis. Os polifenóis principais dos cafés são os ácidos clorogênicos<sup>39</sup>. Os ácidos clorogênicos figuram entre os principais constituintes fenólicos responsáveis pela ação antioxidante dos cafés<sup>37</sup>.

Entre os métodos utilizados para a determinação da atividade antioxidante de compostos orgânicos, encontra-se o método espectrofotométrico baseado na redução do radical estável DPPH• (radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazila) (Figura 11). A conversão do radical DPPH• em DPPH-H resulta do declínio relativamente rápido da absorvância a 515 nm. Nessa reação a espécie DPPH• é reduzida pelos constituintes antioxidantes presentes nos cafés (AH) (equação 1). Os radicais A• gerados reagem de várias formas resultando em novos compostos 37,38,39.

**Figura 11**. Estrutura do radical DPPH<sup>37</sup>.

$$DPPH^{\bullet}+A-H \rightarrow DPPH-H + A^{\bullet}$$
 (1)

Equação 1: Equação da reação do radical DPPH com os antioxidantes do café<sup>37</sup>.

### 4. EXPERIMENTAL

Todas as medidas foram feitas em triplicatas.

# 4.1 Materiais e reagentes

#### 4.1.1 Matéria-Prima

A matéria-prima utilizada nos ensaios de torrefação foram grãos verdes de café, variedade conillon, safra 2003/2004 provenientes de São Gabriel da Palha, no Sul do Espírito Santo.

# 4.1.2 Torrefação e moagem

A torrefação dos grãos foi realizada em um microtorrador elétrico de bancada à temperatura de 180 °C a 200 °C (temperatura média de 200 °C). Os pontos de torra moderadamente clara, média e moderadamente escura foram atingidos em aproximadamente 6,0, 8,0 e 10,0 minutos, respectivamente. As amostras foram moídas e peneiradas com peneira de malha de 0,710 mm (24 mesh).

### 4.1.3 Instrumentação

- ➤ Balança de Luz Infravermelha da marca Kett, modelo FD-600.
- ➤ Balança Analítica da marca Ohaus-Marte modelo AS120, de precisão ± 0,1 mg.
- Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (CG/EM), modelo GC17/QP5000, da marca Shimadzu. Coluna capilar DB-5 de 30 m, 0,25 mm de d.i. e 0,25 μm de filme. O programa de temperatura de 60 °C 240 °C (3 °C/min), 240 °C (20 min). Energia de impacto foi de 70 eV. Captação dos fragmentos de 40 a 650 u. Identificação dos compostos

- feita por meio das bibliotecas de espectros de massas da Wiley (140, 229 e 275) e por índices de Kovat.
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), da marca Shimadzu, modelo SCL-10A VP, equipado com detector SPD-M10A VP do tipo "rede de diodos". Este aparelho possui um sistema de bombeamento quaternário LC-10AD VP e uma estação de tratamento de dados. Foi usada uma coluna de fase reversa C<sub>18</sub> da marca Shimadzu modelo CLC-ODS (M), de d.i. de 4,6 mm e 25 cm de comprimento, tamanho das partículas de 5 μm e poros de 10 nm de diâmetro.
- Espectrofotômetro UV da marca Hitachi, série 2000.
- Potenciômetro da marca Analion, modelo PM 608, com eletrodo combinado de vidro, calomelano.

## 4.1.4 Reagentes e soluções

- Os solventes químicos usados foram de grau analítico, adquiridos da Vetec Química Fina LTDA. Os padrões de catequina, ácido gálico, cafeína, ácidos clorogênicos, ácido cafeíco, trigonelina e ácido nicotínico foram adquiridos da Sigma - Aldrich
- Solução de carbonato de sódio 7,5%: Aproximadamente 18,75 g de carbonato de sódio foram dissolvidos em água destilada e transferido para um balão volumétrico de 250,0 mL. O balão foi completado com água destilada.
- ➤ Solução de vanilina 0,01g mL<sup>-1</sup>, em ácido sulfúrico 70% (v v<sup>-1</sup>): A solução de ácido sulfúrico foi preparada, em um balão volumétrico de 50,0 mL, com 35,0 mL do ácido e 15,0 mL de água. Em seguida foram adicionados 0,5 g de vanilina a um balão volumétrico de 50,0 mL. O balão foi completado com a solução de ácido sulfúrico 70%.
- Solução de catequina 50 μg mL<sup>-1</sup>: Foram pesados aproximadamente 0,0125 g de catequina e transferida para um balão de 250,0 mL. O balão

- foi completado com água destilada. A partir dessa solução foram feitas diluições para as concentrações de 40, 30, 20, 10 e 1 µg mL<sup>-1</sup>.
- Solução de ácido gálico 50μg mL<sup>-1</sup>: Foram pesados aproximadamente 0,0125 g de ácido gálico e transferido para um balão de 250,0 mL. O balão foi completado com água destilada. A partir dessa solução foram feitas diluições para as concentrações de 40, 30, 20, 10 e 1 μg mL<sup>-1</sup>.
- Solução do reativo de folin-ciocalteau 10%: Em um balão volumétrico de 100,0 mL adicionou-se 10,0 mL do reativo de Folin (VETEC) e completou-se o balão com água destilada.
- Solução de DPPH 50 μg mL<sup>-1</sup>: Aproximadamente 0,005 g DPPH foram transferidos para um balão de 100,0 mL. Completou-se o balão com metanol.
- ➤ Solução de fosfato pH 4: Foram preparados uma solução de fosfato diácido de potássio 0,2 mol.L¹ utilizando aproximadamente 2,721 g de fosfato diácido de potássio em um balão volumétrico de 100,0 mL. Completou-se o balão com água deionizada. A partir dessa solução retirouse uma alíquota de 5,0 mL e que foi transferida para outro balão volumétrico de 100,0 mL, completando o balão com água deionizada.
- ➤ Solução de ácido sulfúrico 72%: Em um balão volumétrico de 50,0 mL, foram adicionados 36,0 mL do ácido e 14,0 mL de água.

# 4.2 Metodologia

Os ensaios químicos foram realizados no laboratório de Química dos Produtos Naturais da Universidade Federal de Uberlândia. As análises de metais foram feitas no Laboratório de Espectroscopia Atômica Aplicada da Católica de Brasília. As massas de cafés utilizadas nos experimentos referem-se a massas secas. Todos os procedimentos experimentais foram feitos para os três tipos de torra.

### 4.2.1 Análise sensorial

Foi realizada na corretora de café Alfredo Pastori em Araguari M.G.. Utilizando 10,0 g de amostra de café na torra moderadamente clara com 100,0 mL de água fervente.

#### 4.2.2 Umidade

A umidade do café foi determinada após sua torrefação.

As amostras de 1,0 g foram deixadas a uma temperatura de 105 °C por 15 minutos em uma balança de luz infravermelha. A umidade do café torrado deve ser conhecida a fim de que a água existente no café não seja quantificada como produto em algumas análises executadas. A massa utilizada faz referência à massa seca, subtraindo-se a porcentagem de água e tomando-se uma massa maior para compensar a umidade.

# 4.2.3 Determinação potenciométrica do pH<sup>40</sup>

Foram pesados aproximadamente 5,0 g da amostra e adicionados 50,0 mL de água a 25°C, recentemente fervida, agitando por 30 min o frasco para que as partículas ficassem uniformemente suspensas. Após este tempo a mistura foi deixada em repouso por 10 minutos. Decantou líquido sobrenadante para um frasco seco e determinou o pH por meio de um potenciômetro. Para a determinação do pH após fervura a 96°C, foi usado uma nova amostra de café fervida por 1 min a esta temperatura e esfriada á temperatura ambiente.

# 4.2.4 Extrato aquoso<sup>40</sup>

Em um balão de fundo chato fundo foram colocados em refluxo 2,0 g da amostra de café torrado em 200,0 mL de água quente por 1 hora. Transferindo em seguida o conteúdo para um balão volumétrico de 500,0 mL. O balão foi resfriado, completado com água destilada e depois a solução foi filtrada. Em um béquer previamente tarado, foram colocados 50 mL da solução filtrada na qual foi secada em banho maria, em seguida, o béquer foi colocado em estufa a 105 °C, por 1 hora. Apos este tempo o bequer foi resfriado em dessecador e pesado. As

operações de aquecimento e resfriamento foram repetidas até a massa ficar constante

# 4.2.5 Sólidos insolúveis em água<sup>40</sup>

Aproximadamente 1,0 g da amostra de café torrado e moído foi aquecida até a ebulição com 8,0 mL de água. A água perdida na evaporação foi sendo substituída. Transcorrido o tempo de 20 min, a mistura foi filtrada (Filtração a vácuo em filtro de papel Whatman n °4) e lavada com 32,0 mL de água quente. O filtro com sólidos insolúveis foi levado a estufa a 105° C por 15 horas, sendo então resfriado em dessecador e pesado.

### 4.2.6 Sólidos solúveis em água

Os sólidos solúveis em água foram determinados pela diferença de massas ( massa total do café – massa dos sólidos insolúveis)

# 4.2.7 Solubilidade em água quente e à temperatura ambiente

Em um filtro de papel previamente tarado foi colocado 10,0 g de café moído e lavado com 100,0 mL de água à temperatura ambiente. O filtrado foi secado por 6 horas à temperatura de 105 °C. Obteve a parte solúvel pela diferença de massa. O mesmo procedimento foi repetido com água em ebulição para se determinar a solubilidade em água quente.

# 4.2.8 Determinação de polissacarídeos totais por solubilidade em ácido sulfúrico<sup>41</sup>

Em um erlenmeyer foi colocado 1,0 g de café com 15,0 mL de ácido sulfúrico 72 %, à temperatura ambiente, por 2 horas, com agitação ocasional. Em seguida a mistura foi diluída num balão de destilação de 1,0 L com 560,0 mL de água e colocado em refluxo por 4 horas. A mistura foi filtrada e o resíduo foi

lavado com água quente e secado a 105 °C por 6 horas. A parte que se solubilizou no processo (polissacarídeos totais) foi calculada pela diferença de massa.

# 4.2.9 Remoção de lipídios em extrator de Soxhlet<sup>42</sup>

Foram colocados aproximadamente 50,0 g de amostra de café em grãos em um cartucho de papel. O cartucho de papel foi submetido a um extrator do tipo Soxhlet. No balão foi adicionado 200,0 mL de éter de petróleo. O extrator foi preenchido com éter para a primeira lavagem. O sistema foi submetido a aquecimento por 3 horas, em seguida, os grãos foram secados à temperatura ambiente para depois serem pesados. A diferença das massas é a massa de lipídios extraídos.

# 4.2.10 Determinação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu<sup>43</sup>

<u>Preparação dos extratos das amostras</u>: Em um erlenmeyer foram pesados 1,0 g de café e adicionados 5,0 mL de água fervente. A infusão ficou a esta temperatura por 1 min, e depois a infusão foi filtrada, obtendo o extrato de café.

Quantificação dos extrativos: Foram recolhidos 1,0 mL do extrato, o qual foi secado num frasco tarado de 5,0 mL a 105 °C, durante 6 horas. O frasco foi resfriado a temperatura ambiente e pesado.

Preparação das amostras: Em um balão volumétrico de 50,0 mL foram adicionados 0,10 mL do extrato. O volume do balão foi completado com água destilada.. Desta solução foram retirados uma alíquota de 0,50 mL e transferida para um tubo de ensaio. Ao tubo de ensaio foram adicionados 2,5 mL de uma solução aquosa do reativo de Folin-Ciocalteu a 10% e 2,0 mL de uma solução de carbonato de sódio a 7,5% recém preparadas. Esta mistura foi mantida em um banho de água a uma temperatura de 50 °C por 5 minutos e depois foi resfriada para se fazer a leitura da medida de sua absorvância a 760 nm. Preparou-se uma curva de calibração para ácido gálico em diversas concentrações na faixa de 1,0 – 40 μg mL<sup>-1</sup>. Tanto as amostras como os padrões passaram pelo mesmo tratamento. A leitura foi feita descontando-se o valor do branco.

# 4.2.11 Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina<sup>10</sup>

<u>Preparação dos extratos das amostras</u>: Em um erlenmeyer foram pesados 1,0 g de café e foram adicionados 5,0 mL de água fervente. A infusão foi deixada a esta temperatura por 1 minuto e depois foi filtrada, obtendo-se o extrato de café.

Quantificação dos extrativos: Foram recolhidos 1,0 mL do extrato, o qual foi secado num frasco tarado de 5,0 mL a 105 °C, durante 6 horas. O frasco foi resfriado a temperatura ambiente e pesado logo em seguida.

Preparação das amostras: Em um balão volumétrico de 10,0 mL foram adicionados 0,10 mL do extrato. O balão foi completado com água destilada. Desta solução foi retirado uma alíquota de 1,0 mL na qual foi transferida para um tubo de ensaio. Neste mesmo tubo de ensaio foram adicionados 2,0 mL de uma solução recém preparada de vanilina em ácido sulfúrico 70% na concentração de 10,0 mg mL<sup>-1</sup>. A mistura foi mantida em um banho de água a uma temperatura de 50 °C por 15 minutos. A amostra foi resfriada e faz-se a medida de sua absorvância a 500 nm. Foi preparada uma curva de calibração com catequina em diversas concentrações na faixa de 1,0 – 40 μg mL<sup>-1</sup>. Tanto as amostras como os padrões passaram pelo mesmo tratamento. A leitura foi feita descontando-se o valor do branco.

## 4.2.12 Análise da atividade antioxidante<sup>37,44</sup>

<u>Preparação dos extratos das amostras</u>: Em um erlenmeyer foram pesados 10,0 g de café e adicionados 100,0 mL de água fervente, deixando por 15 min a esta temperatura. A infusão foi filtrada, obtendo-se o extrato de café.

Foram preparadas diferentes concentrações de extrato pelo método da diluição: 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 mL do extrato foram diluídos para 50 mL.

Quantificação dos extrativos: Recolheu-se 1,00 mL do extrato, o qual foi secado num frasco tarado de 5,0 mL a 105 °C, durante 6 horas. O frasco foi resfriado a temperatura ambiente e pesado.

<u>Preparação das amostras</u>: Em um tubo de ensaio foi colocado 0,10 mL do extrato de café e 3,90 mL de uma solução de DPPH de concentração 50 μg mL<sup>-1</sup>.

As absorvância foram medidas 515 nm nos tempos de reação 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40 minutos. Como controle, foi usados uma solução de 3,90 mL de DPPH e 0,10 mL de água (controle 1) e uma solução de 3,90 mL de metanol e 0,10 mL do extrato de café (controle 2). Este mesmo procedimento foi feito para as cinco diluições do extrato.

<u>Cálculo da atividade antioxidante do café:</u> Foi calculada pela fórmula apresentada na Equação-2:

$$AA_{t} = \frac{(Aa - (Ab - Ac))}{Aa} \times 100 (2)$$

**Equação-2**: Fórmula para o cálculo da atividade antioxidante em alimentos<sup>37</sup>.

onde:  $AA_t$  = atividade antioxidante no tempo t;

Aa = absorvância do controle 1

Ab = absorvância da amostra;

Ac = absorvância do controle 2;

<u>Cálculo do CE</u><sub>50</sub>: (quantidade de antioxidante necessário para decrescer a concentração inicial de DPPH em 50%). Primeiramente foi feita uma curva analítica de calibração para o radical DPPH em diferentes concentrações, em seguida calculou-se as porcentagens de DPPH remanescentes, ou seja, a quantidade de DPPH que não reagiu com os antioxidantes do café através da Equação 3.

% DPPH rem = 
$$\frac{[DPPH]_t}{[DPPH]_{t_0}} \times 100$$
 (3)

**Equação** –**3:** Fórmula para o cálculo da porcentagem de DPPH remanescente<sup>44</sup>. onde: t = tempo onde absorvância do DPPH está constante

 $t_0 = \acute{e}$  o tempo zero.

O CE<sub>50</sub> foi calculado através de uma curva analítica de calibração da porcentagem de DPPH remanescente em diferentes concentrações do extrato.

<u>Cálculo do PI</u> (porcentagem total de DPPH que reagiu com os antioxidantes do café no tempo onde a absorção do DPPH foi constante), foi calculado através da Equação 4.

$$PI = \frac{(Abs_{t_0} - Abs_{t})}{Abs_{t_0}} \times 100$$
 (4)

**Equação-4**. Fórmula para o cálculo da porcentagem total de inibição do radical DPPH<sup>44</sup>

onde: Abst<sub>0</sub>= absorvância no tempo zero

Abs<sub>t</sub>= absorvância no tempo de absorção constante do DPPH.

# 4.2.13 Extração do óleo essencial e análise cromatográfica gasosa acoplada a espectrometria de massas $^{32}$

<u>Extração do óleo essencial:</u> Utilizou-se um aparelho de Clevenger modificado (Figura 12) para extração em contra-corrente com diclorometano.

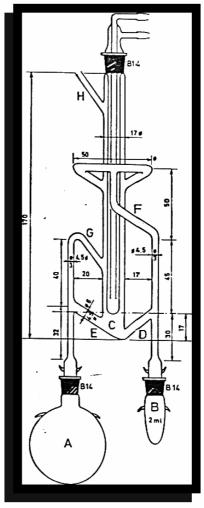


Figura 12 Aparelho de Clevenger modificado<sup>10</sup>

Foram pesados 50,00 gramas de café, recentemente moído e peneirado com peneira de 20 mesh e colocados imediatamente no balão de destilação "**A**" (Figura 12) com 50,00 mL de água destilada.

No balão "**B**" foram colocados 1,0 mL de diclorometano. Antes que ocorresse a ebulição, adicionou-se 1,50 mL de diclorometano e 1,50 mL de água destilada na coluna "**C**" para que ocorresse a troca de componentes no sistema de fases aquosa e orgânica. Depois de 2 horas a destilação foi interrompida e o diclorometano foi evaporado lentamente, à temperatura ambiente até que o volume fosse reduzido a 0,50 mL.

<u>Injeção dos analitos:</u> Dos 0,50 mL de óleo essencial, retirou-se 4 microlitros que foram injetados no CG/EM. O restante do óleo essencial foi usado para a determinação do rendimento .

A identificação dos compostos foi feita por meio das bibliotecas de espectros de massas da Wiley (140, 229 e 275) e por índices de Kovat<sup>45</sup>.

# 4.2.14 Determinação simultânea de trigonelina, ácidos clorogênicos, ácido nicotínico, ácido cafeíco e cafeina<sup>46</sup>

Preparação dos extratos de café: Pesou-se 2,000 g de café que foram submetidos a uma extração com 20,00 mL de água em ebulição por 5 min com agitador magnético. O extrato foi transferido para um balão volumétrico de 100,0 mL e diluído para o volume marcado.

Injeção das amostras: Filtrou-se 1,00 mL do extrato através de um filtro de 0,45 μm de ponta de seringa e 20 μL deste filtrado foram injetados no CLAE. O sistema de solvente utilizado foi um gradiente de uma solução de fosfato (pH 4,0) e metanol Tabela 7.

Foram feitas curvas de calibração para os padrões utilizados. A leitura de absorvância foi feita em 213 nm para a trigonelina, 323 nm para o ácido 5-cafeoilquínico, 310 nm para ácido cafeíco e 269 nm para cafeína, sendo estas as absorvâncias máximas registradas no aparelho, para cada composto.

**Tabela 7.** Condições da CLAE nas análises de cafeína, trigonelina, ácido cafeíco e ácido 5-cafeoilquínico

C delac e caleo	nquince	
Tempo em minutos	% da solução de fosfato diácido de potássio	% de metanol
0	93	7
4	91	9
6	75	25
13	71	29
21	50	50
26	93	7

# 4.2.15 Análise de metais

As análises de metais foram feitas em colaboração com o Professor Carlos F. S. Castro do Laboratório de Espectroscopia Atômica Aplicada da Universidade Católica de Brasília, empregando a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado.

# 5. RESULTADO E DISCUSSÕES

Para análises quantitativas foi usado o parâmetro de t-Student com probabilidade de 95%.

#### 5.1 Análise sensorial

Segundo o degustador Alfredo Pastori, o café conillon não pode ser classificado como bebida mole, dura, rio ou riada, pois essa classificação é destinada à análise sensorial do café arábica ou de blends (misturas de café arábica com conillon ou outros).

Por meio da degustação sua composição foi predominante conillon, bebida de sabor neutro e acidez mediana.

### 5.2 Determinação da umidade

A umidade do café foi determinada após sua torrefação. Os resultados médios em valores percentuais foram respectivamente nas torras moderadamente clara, média e moderadamente escura:  $3,00 \pm 0, 25, 2,6 \pm 0,42$  e  $2,0 \pm 0,17$ .

De acordo com a portaria nº 377, de 26 de abril de 1999 da ANVISA, para se obter uma bebida de qualidade o café torrado deve conter um teor de umidade de, no máximo 5%<sup>45</sup> (Anexo pág 87). Assim, os cafés nos três graus de torrefação estão dentro dos padrões estabelecidos pela ANVISA.

Os valores de umidade encontrados na literatura<sup>10</sup> para o café arábica, na torra moderadamente clara, foi superior ao encontrado para o café conillon, aproximadamente de 5,0%.

### 5.3 Determinação potenciométrica do ph

A variação média do pH do extrato aquoso do café conillon durante a evolução da torra é apresentado na Tabela 8. Foi encontrado um caráter ligeiramente ácido, que diminuiu de intensidade com o grau de torrefação. Segundo dados da literatura<sup>28</sup>, esta acidez do café está relacionado a formação de

ácidos durante o processo de torrefação, pela redução de açúcares e descarboxilação dos ácidos clorogênicos em ácido quínico e cafeoilquínico.

**Tabela 8.** pH médio do café conillon, extração em água quente e à temperatura ambiente em diferentes graus de torrefação.

	Torra moderadamente	Torra média	Torra moderadamente
	clara		escura
pH do extrato a 25°C	$5,45 \pm 0,04$	$5,91 \pm 0,09$	$6,15 \pm 0,09$
pH do extrato a 96°C	$5,19 \pm 0,22$	$5,69 \pm 0,03$	$5,75 \pm 0,14$
Resultados foram t	ratados pelo método estatístico	t-Student para 95%	6 de probabilidade.

A intensificação da torrefação ocasionou um ligeiro aumento do pH. Esse aumento no pH é justificado pela decomposição de alguns ácidos como o ácido quínico que se decompõe em pirogalol e outros (Figura 13), diminuindo assim a acidez do café. A Tabela 8 também mostra que a extração a quente acentua a diminuição do pH, uma vez que aumenta a solubilização dos componentes do café.

Figura 13. Degradação do ácido quínico<sup>28</sup>

Comparando o café conillon com o café arábica<sup>41</sup>, na torra moderadamente clara em extração feita com água à 25°C e 96°C, o café conillon apresentou um caráter ácido ligeiramente menor.

Segundo dados da literatura<sup>48</sup>, o pH para os cafés comercializáveis deve estar entre 4,95 a 5,20 tornando o café palatável, sem excesso de acidez. Pelos dados da Tabela 8, apenas o café conillon na torra moderadamente clara na extração a 96°C, apresentou valor de pH dentro dos padrões de bebidas de café comercializáveis.

### 5.4 Extrato aquoso

O extrato aquoso do café torrado e moído representa a quantidade de substâncias capazes de se solubilizarem em água fervente. Analisando os teores dos extratos aquosos nos três graus de torrefação do café conillon representados na Tabela 9, todos os teores estão dentro dos padrões estabelecidos pela ANVISA, na portaria nº 377, de 26 de abril de 1999, que determina um valor mínimo de 25% para o café torrado<sup>47</sup>.

**Tabela 9.** Teores médios de extrato aquoso do café conillon em diferentes graus de torrefação

Amostra de café conillon	Extrato Aquoso (%)
Torra moderadamente clara	$32,62 \pm 1,91$
Torra média	$30,50 \pm 2,48$
Torra moderadamente escura	$26,77 \pm 1,87$

Resultados foram tratados pelo método estatístico t-Student para 95% de probabilidade.

Os valores percentuais de extrato aquoso encontrado na literatura<sup>10</sup> para o café arábica na torrefação moderadamente clara foi 32,78 % e esta se encontra na mesma faixa do teor de extrato aquoso encontrado para o café conillon.

Os cafés submetidos às torras claras são mais solúveis em água do que em outros tipos de torras, isto justifica o fato dos cafés solúveis vendidos comercialmente são submetidos a torra clara. Segundo dados da literatura<sup>48</sup> a diminuição no teor de sólidos solúveis está relacionada à perda de ácidos orgânicos e a volatilização de alguns compostos no processo pirolítico de torrefação.

### 5.5 Sólidos insolúveis e solúveis em água

A quantidade de sólidos insolúveis em água do café conillon é bem maior do que a quantidade de sólidos solúveis.

Os sólidos solúveis representam cerca de 28 a 31% da massa total do café torrado, como mostra a Tabela 10.

**Tabela 10.** Teores médios de material solúvel e insolúvel em água (g g<sup>-1</sup>) nas diferentes torrefações do café conillon

Tipo de Torra	sólidos insolúveis	sólidos solúveis	% de solúveis
mod. clara	0,6879	0,3121	$31,21 \pm 2,66$
média	0,7055	0,2945	$29,45 \pm 2,10$
mod. escura	0,7120	0,2880	$26,80 \pm 1,25$

Resultados foram tratados pelo método estatístico t-Student para 95% de probabilidade.

Pelos dados da Tabela 10 verifica-se que a diferença dos sólidos solúveis nas diferentes torras foi estatisticamente insignificante.

A porcentagem de sólidos solúveis na torra moderadamente clara para o café conillon é ligeiramente maior do que para o café arábica<sup>10</sup>. Foram encontrados para o café arábica 30,2% de material solúvel em água.

### 5.6 Solubilidade em água quente e em água à temperatura ambiente

A determinação da solubilidade em água à temperatura ambiente e quente utiliza uma metodologia de extração simples e rápida em papel de filtro, onde o café fica pouco tempo em contato com a água. Essa metodologia é utilizada diariamente pelas pessoas no preparo do cafezinho habitual.

Assim como na determinação do extrato aquoso e na determinação de sólidos solúveis, a solubilidade do café torrado diminui com o grau de torrefação. De acordo com a Tabela 11 em extrações de café à quente a solubilidade é mais efetiva do que em extrações à temperatura ambiente.

**Tabela 11.** Porcentagem de material solúvel em extração à temperatura ambiente e à quente de diferentes tipos de torras do café conillon.

Temperatura	Porcentagem (m/m)					
Temperatura	Torra mod. clara Torra média		Torra mod. escura			
25°C	$20,78 \pm 2,25\%$	16,83 ± 2,05 %	15,52 ± 1,94 %			
96°C	$25,00 \pm 1,47\%$	$18,53 \pm 1,36 \%$	$16,70 \pm 1,89 \%$			
Resultados fo	oram tratados pelo método esta	atístico t-Student para 95%	de probabilidade.			

Comparando os resultados obtidos nas duas metodologias, determinação de sólidos solúveis (item 5.5) e solubilidade em água quente e fria (item 5.6), o

tempo de extração foi fundamental para uma quantificação de material solúvel no café, obteve-se uma quantidade maior de material solúvel na metodologia na qual o tempo de contato do pó de café com a água foi maior. Na determinação da solubilidade o tempo de contato da água quente com o café foi de aproximadamente 2 minutos, enquanto na determinação dos sólidos solúveis o tempo foi de 20 minutos.

Para o café arábica foram encontradas determinações de solubilidade somente na extração a quente. Em todos os graus de torra o café conillon apresentou solubilidade superior ao arábica. Os valores encontrados para o café arábica nas torras mod. clara, média e mod. escura foram respectivamente: 20,62; 17,94; 15,98%.

# 5.7 Determinação de polissacarídeos totais por solubilidade em ácido sulfúrico

A quantificação dos polissacarídeos totais pelo método da solubilidade em ácido sulfúrico, não é uma quantificação exata, pois outras substâncias são solubilizadas também, como por exemplos, algumas proteínas. Porém serve como análise na comparação dos diferentes graus de torrefação.

As porcentagens de compostos solúveis em ácido sulfúrico para o café conillon e o arábica, nas torras moderadamente clara, média e moderadamente escura, estão representadas na Tabela 12.

**Tabela 12.** Porcentagem de sólidos solúveis em ácido sulfúrico em diferentes tipos de torra do café conillon

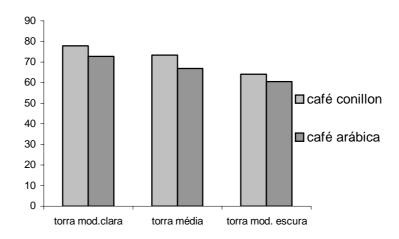
Tipo de torra	Porcentagem (m/m)				
_	café conillon*	café arábica**			
Moderadamente clara	$77,96 \pm 1,55$	72,75			
Média	$73,40 \pm 1,08$	66,81			
Moderadamente escura	$64,07 \pm 1,46$	60,58			

<sup>\*</sup>Resultados foram tratados pelo método estatístico t-Student para 95% de probabilidade.

<sup>\*\*</sup>Dados extraídos da literatura41

A Figura 14 mostra que a quantidade de material solúvel em ácido sulfúrico diminui com o aumento do grau de torra. Essa diminuição se dá pelo aumento de material carbonáceo em torras mais agressivas e pela volatilização de alguns compostos.

O café conillon (Figura 14) demonstrou nos três graus de torras analisadas um teor de polissacarídeos totais superior ao encontrado na literatura<sup>41</sup> para o café arábica.



**Figura 14**. Teores de compostos solúveis em ácido sulfúrico nos cafés conillon e arábica em diferentes graus de torra.

Segundo dados da literatura<sup>26</sup>, esses polissacarídeos encontrados no café não são calóricos e ajudam na redução da absorção de colesterol, desta forma cafés submetidos as torras mais brandas com maiores porcentagens de polissacarídeos trazem mais benefícios a saúde humana do que as demais torras.

Os valores encontrados podem explicar o fato de que alguns degustadores de café afirmam que o café conillon apresenta um gosto mais adocicado do que o arábica.

### 5.8 Determinação de lipídios

As amostras de café conillon estudadas nos diferentes graus de torra não apresentaram diferença significativa em relação ao teor de lipídios (Tabela 13),

porém, o café conillon na torra moderadamente escura apresentou um teor de lipídios ligeiramente maior do que as outras torras.

Todas as amostras apresentaram valores de lipídios inferiores aos indicados pela ANVISA na portaria nº 377, de 26 de abril de 1999, segundo o qual estabelece que para se obter uma bebida de qualidade o café torrado deve conter um teor de lipídios de, no mínimo 8% e no máximo 20%<sup>47</sup>, (Anexo, pág. 87).

Os óleos dos grãos de café durante a torrefação atuam como peneira seletiva na retenção das substâncias aromáticas do grão de café, melhorando a qualidade do produto<sup>48</sup>. Com base nesta afirmação os grãos de café que obtiverem maior quantidade de extrato etéreo poderão apresentar melhores aromas e sabores "flavours"

Não há registros nas literaturas<sup>10,41</sup> de determinação de lipídios para os cafés arábica, desta forma a comparação com o café conillon não pode ser realizada.

**Tabela 13**. Porcentagem (m m<sup>-1</sup>) de lipídios totais no café conillon em diferentes graus de torrefação

lipídios totais(%)
$5,69 \pm 1,66$
$6,12 \pm 1,45$
$6,97 \pm 1,32$

Resultados foram tratados pelo método estatístico t-Student para 95% de probabilidade.

### 5.9 Determinação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteau

A partir das absorvâncias das amostras de ácido gálico em concentrações conhecidas, traçou-se uma curva analítica de calibração apresentada na Figura 15. As massas de fenóis totais nas diferentes torras são dadas em equivalentes de ácido gálico

Os cafés nas torra moderadamente clara, média e moderadamente escura apresentaram respectivamente as seguintes médias de absorvâncias: 0,275 - 0,221-0,197.

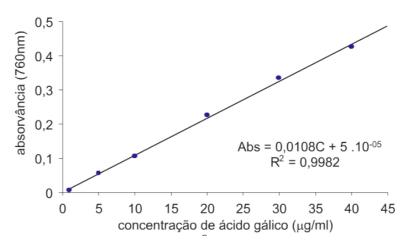


Figura 15. Curva analítica de calibração do acido gálico.

Os resultados obtidos (Tabela 14), valendo-se da curva de calibração, mostram que a concentração de fenóis totais diminui com o aumento no grau de torrefação. Com destes resultados espera-se que a atividade antioxidante diminua também com o aumento no grau torrefação, já que o poder antioxidativo de uma substância está relacionado com a concentração de compostos fenólicos.

Os valores de fenóis totais encontrados para o café conillon em todos os graus de torra foram relativamente superiores aos encontrados na literatura<sup>40</sup> para o café arábica. O café arábica apresentou teores médios de fenóis totais na torra moderadamente clara, média e moderadamente escura respectivamente: 30,79; 28,95 e 27,35(mg eq. de ácido gálico /g café). O café conillon apresentou teores médios de fenóis totais aproximadamente 3 vezes superiores ao do arábica. Valendo-se deste resultado espera-se que a atividade antioxidante do café conillon também seja superior ao do café arábica.

**Tabela 14**. Teores médios de fenóis totais expressos em (mg eq. de ácido gálico g<sup>-1</sup> café) e suas porcentagens (m m<sup>-1</sup>) do extrato bruto para o café conillon em diferentes tipos de torra

Amostras de café conillon	Fenóis Totais	Extrato bruto (%)
Torra moderadamente clara	$89,2 \pm 0,9$	8,92
Torra média	$71,6 \pm 2,4$	7,16
Torra moderadamente escura	$63,7 \pm 1,6$	6,37

Resultados foram tratados pelo método estatístico t-Student para 95% de probabilidade.

### 5.10 Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina

A partir das absorvâncias das amostras de catequina em concentrações conhecidas, traçou-se uma curva analítica de calibração, apresentada na Figura 16. As massas de proantocianidinas nas diferentes torras são dadas em equivalentes de catequina hidratada.

O café conillon nas torras moderadamente clara, média e moderadamente escura apresentaram respectivamente as seguintes absorvâncias: 0,205, 0,221, 0,236.

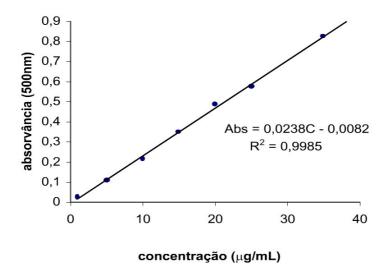


Figura 16. Curva analítica de calibração para a catequina

A concentração de proantocianidinas aumentou a medida que o grau de torrefação ficou mais drástico (Tabela 15). Como as proantocianidinas são taninos condensáveis o aumento da temperatura facilita a sua formação, justificando assim a maior concentração delas no café com torra moderadamente escura.

**Tabela 15**. Teores médios de proantocianidinas expressos em (mg eq. de catequina g<sup>-1</sup> café) e a porcentagem do extrato bruto para o café conillon em diferentes tipos de torras

Amostra de café conillon	Proantocianidinas	Extrato Bruto (%)
Torra moderadamente clara	$3,5 \pm 0,109$	0,34
Torra média	$3,9 \pm 0,089$	0,39
Torra moderadamente escura	$5,5 \pm 0,715$	0,55

Resultados foram tratados pelo método estatístico t-Student para 95% de probabilidade.

O café arábica descrito na literatura<sup>40</sup>, apresentou teores de proantocianidinas na torra moderadamente clara, média e moderadamente escura, respectivamente 3,18; 3,72; 4.21 (mg eq. de catequina.g<sup>-1</sup> café). Estes teores médios foram inferiores aos encontrados para o café conillon (Tabela 15).

As proantocianidinas são normalmente adstringentes e esse sabor é altamente apreciado no café<sup>23</sup>. Portanto, pode se dizer que a maior concentração dessa substância pode ser uma das causas dos cafés de torra média e moderadamente escura serem mais apreciados comercialmente.

#### 5.11 Análise da atividade antioxidante

A análise quantitativa dos extratos brutos do café necessária para a determinação da atividade antioxidante e suas subseqüentes diluições apresentaram as seguintes concentrações (Tabela 16)

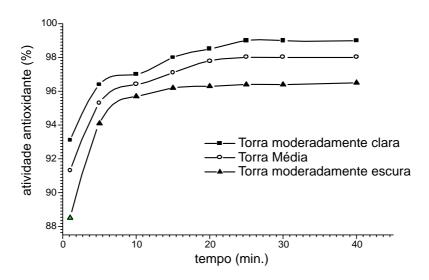
**Tabela 16**. Concentrações dos extratos brutos e diluídos do café conillon em diferentes tipos de torra.

•	Extrato bruto (mg mL <sup>-1</sup> )	Extratos diluídos (mg mL <sup>-1</sup> )				
torra mod.clara	250,00	0,50	1,25	2,50	3,75	5,00
torra média	185,30	0,37	0,93	1,83	2,78	3,70
torra mod.escura	167,00	0,33	0,83	1,67	2,50	3,34

Através dos resultados obtidos pela equação-2 traçou-se um gráfico da atividade antioxidantes pelo tempo (Figura 17).

Pela análise da Figura 17, observou-se redução progressiva da atividade antioxidante com o aumento no grau de torra. O café submetido à torra moderadamente clara apresentou atividade antioxidante máxima e o café com maior grau de torra apresentou a menor atividade antioxidante.

Comparando os resultados obtidos para o café conillon com os resultados descritos na literatura<sup>37</sup> para o café arábica, nota-se que o café conillon tem poder antioxidante relativamente maior. Em relação a torra moderadamente clara, no tempo de reação de 10 minutos, o café conillon apresentou atividade antioxidante de 97%, enquanto o café arábica foi de aproximadamente 18%.



**Figura 17**. Gráfico da atividade antioxidante em função do tempo do café conillon de diferentes graus de torrefação.

Esses resultados mostram a princípio que a ingestão da bebida de café conillon traz mais benefícios à saúde humana do que o café arábica, dito de qualidade superior. Pode-se dizer ainda, que os "blends" de café seriam ideais para o consumo da bebida, já que uniriam o aroma e o sabor agradável do café arábica com os efeitos antioxidantes e aromas acentuados do café conillon.

A medida da atividade antioxidante representada na Figura 17 permite apenas comparar os diferentes tipos de café e suas diferentes torras, sendo assim foram feitos cálculos do CE<sub>50</sub>, pois este permite comparar as atividades antioxidante de diferentes tipos de alimentos.

A Figura 17 mostra que a atividade antioxidante do café nos três tipos de torra se estaciona no tempo de reação de 25 minutos. Neste tempo estacionário fez-se o cálculo da porcentagem do radical DPPH remanescente para todas as diluições do extrato utilizando a Equação 3 e a curva de calibração do DPPH representada na Figura 18.

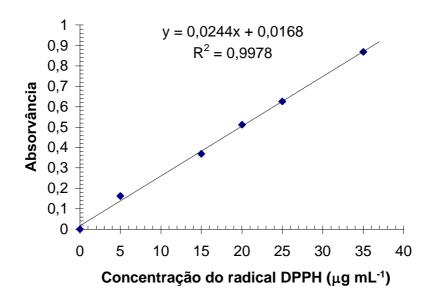
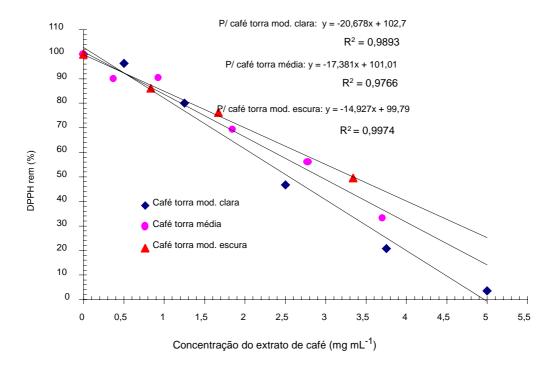


Figura 18: Curva de calibração do radical DPPH.

Com os resultados da quantidade de radical remanescente e com as concentrações dos extratos diluídos representados na Tabela 17, fez-se uma curva analítica de calibração para os três tipos de torra representada na Figura 19.



**Figura 19.** Curva de calibração da porcentagem DPPH remanescente em função da concentração do extrato de café em diferentes tipos de torra.

O CE<sub>50</sub> para os três tipos de torras foi calculado de acordo com as equações das retas representadas na Figura 19. Os valores do PI para os três tipos de torra foram calculados de acordo com a equação 4.

Os valores do  $CE_{50}$ , do PI e as concentrações dos extratos que reduz a concentração do DPPH para 50% estão representados na tabela 16.

**Tabela 17**. Concentrações dos extratos de café conillon que reduz 50% do radical DPPH, valores do CE<sub>50</sub> do PI para diferentes tipos de torras.

	Concentração do extrato	IC <sub>50</sub>	PI (%)
	$(\text{mg mL}^{-1})$	(mg mg <sup>-1</sup> DPPH)	
Torra mod. clara	2,51	$109,03 \pm 5,25$	48,24
Torra média	2,93	$127,28 \pm 4,60$	41,82
Torra mod. escura	3,34	$145,09 \pm 3,65$	37,00

<sup>\*</sup> O PI foi calculado para concentração de 2,5mg mL<sup>-1</sup> dos extratos.

Resultados foram tratados pelo método estatístico t-Student para 95% de probabilidade.

Os valores de CE<sub>50</sub> mostrados na tabela 17 indicam que a concentração de antioxidante necessária para decrescer a quantidade do radical DPPH para 50% foi mais alta para o café torra mod. escura (144,09 mg/mg de DPPH) do que para as outras torras.

A porcentagem de inibição do radical DPPH (PI) para a torra mod. clara foi maior do que para as outras torras, comparando todas em uma mesma concentração do extrato (2,5 mg mL<sup>-1</sup>).

O PI mais alto na torra moderadamente clara indica, assim como os resultados do CE<sub>50</sub>, que este tipo de torra possui atividade antioxidante mais efetiva que as outras torras. Desta forma pode-se dizer que as torras mais claras são mais benéficas a saúde humana e podem proteger as células contra os efeitos oxidativos.

A atividade antioxidante maior na torra mod. clara vem a confirmar o que já havia sido observado na determinação dos compostos fenólicos totais, na qual a quantidade de compostos fenólicos foi maior na torra mod. clara.

### 5.12 Análise de metais

Foram feitas análises de metais para o café conillon somente na torra média. A Tabela 18 mostra as quantidades de metais encontradas para os dois tipos de cafés. Os metais alumínio, cálcio, potássio e fósforo não foram analisados.

As quantidades de metais totais encontradas no café conillon e no café arábica foram respectivamente 2933,6 e 2796,5 µg Kg<sup>-1</sup> de café. O café conillon apresentou uma quantidade de metais totais superior ao café arábica. Dentre os metais analisados, apenas o manganês, o estanho e bário foram superiores em quantidades no café arábica em relação ao conillon.

Os níveis de zinco, ferro no café conillon estão acima dos valores encontrados na literatura<sup>14</sup>. Todos os níveis de metais encontrados no café arábica estão na faixa dos valores obtidos na literatura<sup>14</sup>.

**Tabela 18.** Teores médios (μg Kg<sup>-1</sup>) de metais no café conillon e arábica na torra média

n	nedia.								
Cafés	Cu	Mn	Sn	Zn	В	Fe	Mg	Li	Ba
conillon	13,6	30,4	34,1	15,7	371,0	202,0	2243,0	<l.d.< td=""><td>1,5</td></l.d.<>	1,5
arábica	21,2	45,0	45,5	9,3	257,0	91,8	2317,3	<l.d.< td=""><td>2,9</td></l.d.<>	2,9
valores da	1,0 -	17,0 -		4,4 -		32,0 -	1794 -		1,9 -
literatura <sup>14</sup>	33,0	60,0	N.C	10,0	N.C.	140,0	3000	N.C	11,0
Cafés	Ni	Pb	Cd	Se	As	Co	Sr	Cr	Ag
conillon	<l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td>1,0</td><td><l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td>20,0</td><td>1,3</td><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<>	<l.d.< td=""><td>1,0</td><td><l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td>20,0</td><td>1,3</td><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<>	1,0	<l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td>20,0</td><td>1,3</td><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<>	<l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td>20,0</td><td>1,3</td><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<>	<l.d.< td=""><td>20,0</td><td>1,3</td><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<>	20,0	1,3	<l.d.< td=""></l.d.<>
arábica	<l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td>0,8</td><td><l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td>5,4</td><td>0,6</td><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<>	<l.d.< td=""><td>0,8</td><td><l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td>5,4</td><td>0,6</td><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<>	0,8	<l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td>5,4</td><td>0,6</td><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<>	<l.d.< td=""><td><l.d.< td=""><td>5,4</td><td>0,6</td><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<></td></l.d.<>	<l.d.< td=""><td>5,4</td><td>0,6</td><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<>	5,4	0,6	<l.d.< td=""></l.d.<>
valores da literatura <sup>14</sup>	N.C.	N.C.	N.C.	N.C	N.C	0,05 - 0,35	N.C.	N.C.	N.C

L.D. = limite de detecção, N.C. = nada consta

Segundo dados da literatura<sup>14</sup>, teores altos de alguns minerais como zinco e ferro em amostras de café podem ser provenientes do tipo de adubação dos cafezais ou tipo de solo onde foram plantados.

### 5.13 Extração do óleo essencial

A quantidade de óleo essencial encontrada para o café conillon nas torras moderadamente clara, média e moderadamente escura são respectivamente: 100 ppm, 280 ppm e 80 ppm. O óleo essencial da torra média é superior a torra moderadamente clara e escura. Isso significa dizer que a torra média é mais aromática do que as outras. Como esses compostos voláteis são gerados basicamente durante a torrefação do café, no ponto da torra moderadamente clara muitos compostos voláteis não foram formados e/ou foram formados em pequenas quantidades, enquanto que na torra moderadamente escura muitos volatilizaram, justificando assim a maior quantidade de óleo essencial na torra média.

A quantidade de óleo essencial encontrada para o café arábica<sup>41</sup> nas torras moderadamente clara, média e moderadamente escura foram respectivamente: 110 ppm, 340 ppm e 71 ppm. Assim como no conillon, o café submetido à torra média apresentou maior quantidade de óleo essencial.

Embora os degustadores usem como padrão a torra moderadamente clara na análise sensorial da qualidade da bebida, os cafeicultores preferem comercializar o café na torra média, talvez este fato seja justificado pelo maior teor de óleo essencial, ou seja, pela maior aromaticidade do café neste tipo de torra.

### 5.14 Análise dos constituintes voláteis por CG/EM

A Tabela 19 apresenta os compostos encontrados nas análises do óleo essencial nos três tipos de torras e suas quantidades em porcentagem (m/m de óleo essencial). Os odorantes de forte impacto estão assinalados com (\*); (ni) significa compostos não identificados, (T.R.) significa tempo de retenção em minutos e (< 0,07) significa ausência ou concentração menor que 0,07%.

Tabela 19. Constituintes do café conillon (%) em diferentes graus de torrefação

Tabela 19. Constituintes do café conillon (%) em diferentes graus de torrefação  T.R. Torra Torra Torra							
Pico	médio	Composto	Torra mod. clara	média	mod. escura		
1	1,09	etanal	4,70	0,14	< 0.07		
2	1,33	propanona	5,47	4,74	5,70		
3	1,62	metilpropanal*	2,56	0,40	0,30		
4	1,77	butano-2,3-diona*	2,78	1,90	1,50		
5	1,84	butan-2-ona	2,58	1,28	0,95		
6	1,91	2-metil-furano	0,45	0,28	1,89		
7	2,02	clorofórmio (contaminação)	0,17	0,07	0,10		
8	2,36	3-metilbutanal*	1,73	1,21	2,67		
9	2,48	2-metilbutanal*	2,08	1,41	2,34		
10	2,63	tiofurano	0,28	< 0,07	0,25		
11	2,73	pentan-2-ona	0,26	< 0,07	0,55		
12	2,80	pentan-2,3-diona*	2,49	1,73	1,24		
13	2,88	pentan-3-ona	1,0	0,50	1,02		
14	2,96	2-etil-furano	0,09	< 0,07	< 0,07		
15	3,03	3-hidroxi-butan-2-ona	0,61	0,28	0,56		
16	3,15	3-metil-ciclo-pentanona	0,10	< 0,07	0,13		
17	3,34	ni	0,10	< 0,07	< 0,07		
18	3,44	3-metil-but-3-en-1-ol	0,37	< 0,07	< 0,07		
19	3,46	ni	0,30	< 0,07	< 0,07		
20	3,48	pirazina	1,14	1,16	1,49		
21	3,50	Isopropil-metil-cetona	0,42	0,14	0,44		
22	3,72	piridina	0,49	12,1	7,20		
23	3.87	pirrol	1,73	1,40	1,19		
24	3,90	3,5-dimetil-oxazol	< 0,07	< 0,07	0,14		
25	3,97	4,5-dimetil-oxazol	0,33	< 0,07	0,12		
26	4,12	ni	0,56	< 0,07	0,21		
27	4,30	ácido 3-metil butanoíco	0,49	< 0,07	< 0,07		
28	4,40	2-metiltiofeno	0,17	< 0,07	0,33		
29	4,47	4-metil-pentan-2,3-diona	0,44	0,19	0,23		
30	4,53	hexa-3-ona	0,14	0,10	< 0,07		
31	4,62	ni	0,16	< 0,07	< 0,07		
32	4,72	ciclopentanona	0,28	0,21	0,45		
33	4,90	hexanal*	0,86	0,50	0,42		
34	5,03	2-metil-tetra-hidro-furan-3-one	4,00	2,92	2,10		
35	5,32	etil-pirrol + tetracloroeteno	< 0,07	0,20	0,21		
36	5,38	4-metiltiazol	0,14	0,19	0,30		
37	5,53	2-metilpirazina	6,37	7,30	4,80		
38	5,60	furfural-etil-éter + outro	0,65	0,52	0,56		

Continuação da Tabela 19							
39	5,78	furfural	4,75	3,68	1,34		
40	5,93	2,5-dietilpirrol	0,23	0,10	0,12		
41	6,03	hex-5-en-3-ona	< 0,07	0,10	0,28		
42	6,12	ácido isoválerico	< 0,07	< 0,07	0,15		
43	6,22	ácido-2-metilbutírico	< 0,07	< 0,07	0,22		
44	6,20	ni	< 0,07	< 0,07	0,18		
45	6,33	trimetil-oxazol	< 0,07	0,14	0,21		
46	6,41	álcool furfurílico	6,11	6,64	5,64		
47	6,60	acetoxi-propanona	1,28	0,95	0,72		
48	6,87	n-hexanol	0,08	0,10	< 0,07		
49	7,40	ni	0,12	< 0,07	< 0,07		
50	7,45	acetato de 2-pentila	0,09	0,07	0,12		
51	7,63	heptan-2-ona	0,17	0,10	0,28		
52	7,98	heptan-2-ol	1,75	1,43	2,05		
53	8,28	3,5-dimetil-3-(2H)-furanona	0,31	< 0,07	< 0,07		
<i>5.4</i>		2-metilciclopent-2- en-1-ona + 3,5-	< 0.07	0.20	0.50		
54	8,33	dimetil-3-(2H)-furanona	< 0,07	0,38	0,58		
55	8,45	2,6-dimetilpirazina	5,69	7,52	5,78		
56	8,68	2-etilpirazina	1,63	2,14	1,91		
57	8,78	2,3-dimetilpirazina	0,51	0,81	0,73		
58	9,00	2-furfuriltiol*	< 0,07	0,17	0,19		
59	9,28	2-vinilpirazina	0,10	0,10	0,08		
60	9,35	ciclohex-2-en-1-ona	0,12	0,07	0,10		
61	9,58	dimetil-furanona	< 0,07	0,07	0,14		
62	9,83	2,5-dimetil-3-(2H)-furanona	0,23	0,15	0,21		
63	10,08	1-(2-furfuril)propan-2-ona	0,45	0,54	0,60		
64	10,37	Propanoato de vinila	0,38	0,40	0,36		
65	10,57	5-metil-furfural	4,26	4,80	2,09		
66	10,75	1-octanol	0,14	< 0,07	0,09		
67	10,82	3-mercapto-3-metilbutan-1-ol	< 0,07	< 0,07	0,17		
68	10,97	furoato de metila	< 0,07	< 0,07	0,16		
69	11,05	2-acetil-5-metil-furano	< 0,07	< 0,07	0,10		
70	11,20	fenol	0,24	0,24	0,92		
71	11,28	diidro-4-[5]-metil-3-[2H]-tiofenona	< 0,07	0,10	0,09		
72	11,63	(E,E)-2,4-nonadieno*	0,07	< 0,07	< 0,07		
73	11,74	2-metil-tetrahidrotiofen-3-ona	< 0,07	0,14	0,11		
74	11,86	acetato de furfurila	1,21	1,23	1,88		
75	12,19	2-etil-6-metilpirazina	1,61	1,83	1,78		
76	12,22	trimetilpirazina	1,79	2,58	2,09		

Continuação da Tabela 19						
77	12,45	2-etil-3-metilpirazina	0,07	0,83	0,67	
78	12,48	1-metil-2-pirrolcarboxaldeido	1,45	0,91	0,64	
79	12,63	1-(2-furanil)-1-propanona	0,19	0,33	0,37	
80	12,78	ácido- 2-propenil-butanoíco	< 0,07	0,07	0,08	
81	12,90	butirato de alila	< 0,07	0,07	0,18	
82	13,06	1-acetil-3-metil-pirrol	0,17	0,35	0,33	
83	13,21	ni	< 0,07	0,22	0,26	
84	13,51	4-metilen-ciclohexanona	0,26	0,12	0,11	
85	13,60	ni	0,09	0,07	< 0,07	
86	13,75	2-acetilpiridina	0,07	0,07	0,13	
87	13,90	2-acetil-5metil-furano	0,14	0,17	0,19	
88	14,07	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	0,16	0,17	0,23	
89	14,33	fenilacetaldeido*	0,30	0,36	0,33	
90	14,36	1-(5-metil-2furfuril)-2-propanona	0,12	0,17	0,30	
91	14,39	ni	0,12	< 0,07	0,15	
92	14,67	1-etil-1H-pirrol-2-carboxialdeido	0,16	0,40	0,10	
93	14,87	1-pentilpirrol	< 0,07	0,08	0,18	
94	14,90	ni	< 0,07	< 0,07	0,13	
95	14,96	2-acetil-pirrol	0,17	0,17	0,27	
96	15,12	1[5-metil-2-furil]propan-2-ona	0,14	0,07	< 0,07	
97	15,21	2,3,4-trimetil-2-ciclopenten-1-ona	< 0,07	0,09	0,19	
98	15,50	acetofenona	0,09	0,10	0,14	
99	15,61	1-(2-furil)-butan-3-ona	0,17	0,38	0,48	
100	15,78	n-metil-2-acetilpirrol	0,38	0,36	0,44	
101	16,00	3-etil-2,5-dimetilpirazina*	1,37	1,50	1,29	
102	16,22	2-furfurilfurano + isômero do anterior	0,65	0,81	1,41	
103	16,40	2-etil-3,5-dimetilpirazina*	0,31	0,40	0,41	
104	16,53	2-metoxifenol*	0,79	1,10	2,10	
105	16,73	non-1-eno	0,26	0,31	0,38	
106	16,92	ni	0,12	0,21	0,24	
107	17,12	2,4-dimetil-ciclopent-4-en-1,3-diona	0,31	0,43	0,49	
108	17,38	ni	0,09	0,16	0,19	
109	17,49	2-acetil-4-metil-tiazol + 6,7-diidro-5H-	0,10	0,17	0,15	
		ciclopentapirazina				
110	17,58	ni	0,10	0,12	0,24	
111	17,71	álcool fenetílico	0,17	0,14	0,11	
112	17,92	2-acetil-3metilpirazina + M=137	0,30	0,35	0,34	
113	18,13	ni	< 0,07	0,09	< 0,07	
114	18,46	5-metil-2propionilfurano	0,12	0,17	0,19	

Continuação da Tabela 19							
115	18,79	ni	0,07	0,14	0,20		
116	19,16	6,7-diidro-5-metil-ciclopenta-piraziina	0,19	0,22	0,37		
		+M=152					
117	19,40	2,6-dimetilfenol	0,09	0,07	0,11		
118	19,73	2,3-dietil- 5metil-pirazina*	0,14	0,16	0,17		
119	19,88	3,5-dietil-2-metilpirazina*	0,47	0,48	0,54		
120	19,94	2-isobutil-3-metoxipirazina*	0,19	0,10	0,17		
121 122	20,05 20,27	ni cânfora	< 0,07 0,26	0,10 0,30	0,14 0,25		
123	20,41	ni	0,14	0,15	0,26		
124	20,52	ni	0,12	0,22	0.12		
125	20,95	2-furfuril-5metil furano	0,24	0,33	0,64		
126	21,10	n-furfurilpirrol	0,58	1,16	1,10		
127	21,24	ni	0,23	0,15	0,15		
128	21,33	ni	0,14	0,10	0,20		
129	21,44	ni	0,19	0,09	0,15		
130	21,61	ni	< 0,07	0,43	< 0,07		
131	21,76	ni	< 0,07	0,07	0,26		
132	21,80	ni	< 0,07	0,14	0,26		
133	22,34	ni	< 0,07	0,07	< 0,07		
134	22,40	1-[3,5-dimetil-2-pirazinil-1-etanona	< 0,07	0,09	0,18		
135	22,52	ni	< 0,07	< 0,07	0,13		
136	22,59	ni	< 0,07	< 0,07	0,19		
137	22,65	ni	< 0,07	< 0,07	0,11		
138	22,73	furfurilmetilsulfeto	0,07	0,12	< 0,07		
139	22,86	pentanoato de furfurila	0,07	0,12	0,11		
140	23,18	B-naftol	0,12	0,19	0,18		
141	23,39	ni	0,12	0,12	0,16		
142	23,79	6-[5-meti-furan-2-il]-hexan-2-ona	< 0,07	0,09	< 0,07		
143	23,86	2-metil-3-[2-metipropilpirazina]	< 0,07	0,09	< 0,07		
144	23,95	4-hidroxi-naftiridina	< 0,07	0,16	< 0,07		
145	24,02	furfurilmetildissulfeto*	0,12	0,53	0,96		
146	24,31	ni	0,12	< 0,07	< 0,07		
147	25,85	4-etil-2-metoxifenol*	1,03	1,05	2,73		
148	26,03	ni	< 0,07	0,24	< 0,07		
149	26,33	elsholtiziona	< 0,07	0,09	< 0,07		
150	26,55	indol	< 0,07	0,12	0,10		
151	26,83	difurfuril-eter	0,28	0,52	0,76		
152	27,00	2-acetil-1-hidroxi-4-metilbenzeno	0,07	0,12	< 0,07		
153	27,23	ni	0,33	< 0,07	< 0,07		

Continuação da Tabela 19						
154	27,51	4-vinil-2metoxifenol*	1,31	2,20	1,12	
155	29,47	ni	0,12	< 0,07	0,13	
156	30,91	β-damascenona*	0,19	0,16	0,15	
157	32,19	2-formil-1-furfuril-pirrol	0,23	0,24	0,16	
158	33,25	ni	0,09	< 0,07	< 0,07	
159	36,64	ni	0,28	< 0,07	< 0,07	
160	52,19	palmitato de metila	0,12	< 0,07	< 0,07	
161	54,55	ácido palmítico	0,33	0,16	0,13	

Para a discussão dos compostos voláteis, representados na Tabela 19 foram selecionados o grupo funcional a que eles pertencem.

### **5.14.1** Fenóis

Os compostos fenólicos encontrados com maior frequência na fração volátil do café são: fenol , 2-metoxifenol, 4vinil-2-metoxifenol e o 4-etil-2-metoxifenol. Observou-se de acordo com a Tabela 19 que a concentração da maioria destes compostos fenólicos variou com o grau de torrefação. A maior parte do café submetido a torra moderadamente escura apresentou teores de compostos fenólicos maiores do que as outras torras.

Esses compostos fenólicos são produzidos pela degradação de ácidos livres, tais como o quínico. Quanto mais intensa for a torra, maior será a degradação destes ácidos<sup>28</sup>. A Figura 13 (pág. 39) mostra a degradação do ácido quínico.

Quanto às características sensoriais dos compostos fenólicos, de maneira geral apresentam características bem variadas, sendo responsáveis pelo odor de matéria queimada, de especiarias, de cravo, de fumo e também pela sensação de amargor e adstringência encontradas no café. O 4-vinil 2-metoxifenol apresenta um odor de cravo, o guaiacol (2-metoxifenol) um aroma de material queimado<sup>28</sup>.

Comparando o café conillon com dados da literatura<sup>41</sup> sobre o café arábica, foi observado um perfil de compostos fenólicos bem mais rico para o café conillon. O total de compostos fenólicos (fenol, guaiacol, 4-vinilguaiacol, 4

etilguaiacol) no café conillon torra moderadamente clara é 3,37%, enquanto no café arábica foi de 1,15% m/m de óleo essencial.

Segundo dados da literatura<sup>28</sup> o café conillon apresenta em sua bebida notas de fumo mais intensa do que o café arábica. Pelos resultados dos teores de fenóis totais pode-se dizer que esse aroma é justificado pela maior concentração dos compostos fenólicos no café conillon.

### 5.14.2 Aldeídos

A formação dos aldeídos voláteis está relacionada a oxidação dos lipídeos<sup>28</sup>. Foi observado para a maioria dos aldeídos (Tabela 19), que à medida que o grau de torrefação aumenta, a concentração dos aldeídos voláteis diminui (etanal, metilpropanal, 2-metilbutanal, 3-metilbutanal, hexanal). Essa diminuição de concentração com o aumento no grau da torra pode ser explicado pela oxidação dos aldeídos no processo de torrefação. Segundo dados da literatura<sup>28</sup> as torras mais intensas fazem com que os aldeídos fiquem mais suscetíveis à oxidação. Outro fator importante é a volatilização dos aldeídos de cadeia carbônica curta com o aumento no tempo de torrefação. A concentração do etanal, por exemplo, na torra moderadamente clara é de 4,7%, enquanto que na torra média é de apenas 0,14% m/m de óleo essencial.

Em relação à bebida do café arábica<sup>41</sup> o café conillon apresenta teores de aldeídos menores.

As características sensoriais dos aldeídos dependem da sua massa molecular, aldeídos de cadeia curta apresentam aromas acres e pungentes, sendo indesejáveis em altas concentrações, por outro lado os aldeídos de cadeia longa normalmente apresentam aroma agradável de flores e frutas<sup>28</sup>. No caso do etanal que apresenta cadeia carbônica curta, o aumento no grau de torra diminuiu sua concentração contribuindo assim para o aroma final da bebida de café conillon.

### **5.14.3** Cetonas

A maioria das cetonas, da mesma forma que os aldeídos diminuem de concentração com o grau de torra, essa perda está relacionada a volatilização destes compostos, uma vez que a oxidação é bem mais difícil que a dos aldeídos.

As cetonas apresentam características sensoriais bem variadas. A butanodiona e a pentano-2,3-diona apresentam aromas semelhantes ao da manteiga, já as cetonas cíclicas apresentam odores semelhantes ao de açúcar queimado. A  $\beta$ - damascenona apresenta um aroma de chás e frutas<sup>28</sup>.

A bebida de café conillon apresenta um aroma intenso de chá, em contra partida a bebida de café arábica apresenta um aroma mais acentuado de manteiga.

Comparando o café conillon com dados da literatura<sup>41</sup> sobre o café arábica, observou-se que na torra moderadamente clara a concentração da pentano-2,3-diona no café arábica é 2 vezes superior a encontrada para o café conillon, já a concentração da β-damascenona no café conillon é 2 vezes maior do que no café arábica.

Esses resultados justificam porque o café conillon apresenta um aroma mais intenso de chá, devido a maior concentração da β-damascenona e o café arábica um aroma mais acentuado de manteiga, devido a maior concentração da pentano-2,3-diona.

# **5.14.4 Ésteres**

A maioria dos ésteres voláteis são produzidos no fruto do café antes da torrefação. Entretanto alguns ésteres furfurílicos, tais como o acetato de furfurila e o propanoato de furfurila são formados durante o processo de torrefação<sup>28</sup>.

Analisando a Tabela 19, observou-se que os ésteres furfurílicos aumentam a concentração com o aumento do grau de torrefação, como por exemplo o acetato de furfurila que apresentou na torra moderadamente clara, média e moderadamente escura respectivamente: 1,21; 1,23; 1,88% m/m de óleo essencial.

Segundo dados da literatura<sup>28</sup> os ésteres produzidos durante o processo de torrefação poderiam ser gerados a partir da reação de esterificação entre um ácido

e um álcool presentes no café. Essa reação é favorecida a temperaturas elevadas, condição facilmente alcançada durante o processo de torrefação. Essa afirmativa justifica o aumento na concentração de alguns ésteres com o aumento no grau de torra.

Os ésteres voláteis apresentam odores bem variados. O acetato de furfurila foi caracterizado com tendo um odor floral, já o acetato de 2-pentila um odor de pêra<sup>28</sup>.

Comparando os dados obtidos para o café conillon com dados da literatura<sup>41</sup> sobre o café arábica, o teor de ésteres no conillon foi superior ao arábica. O total de ésteres no café conillon torra moderadamente clara foi de 1,75%, enquanto que no café arábica foi de 0,94% m/m de óleo essencial. Essa superioridade nos teores de ésteres no café conillon pode justificar, o aroma mais intenso de flores e frutas nesse café.

#### 5.14.5. Álcoois e éteres

Os álcoois presentes no café torrado são um dos produtos secundários da degradação oxidativa dos lipídios<sup>29</sup>.

O comportamentos dos álcoois voláteis durante o processo de torrefação não foi linear, alguns álcoois diminuíram de concentração com o aumento no tempo de torra, como o caso do álcool fenetílico e do n-hexanol, outros aumentaram sua concentração com o aumento no tempo de torra como o caso do heptan-2-ol.

O teor de álcoois voláteis totais descritos na literatura<sup>41</sup> para o café arábica na torra moderadamente clara foi aproximadamente o dobro dos encontrados para o café conillon. O café arábica apresentou um teor de álcool fenetílico de 0,32%, enquanto o café conillon foi de 0,17% m/m de óleo essencial. O Aroma destes compostos está relacionado a mel.

Os éteres encontrados no café conillon apresentaram-se em quantidade baixas. Dentre os éteres voláteis identificados estão: furfural-etil-eter, acetóxipropanona e difurfuriléter. Assim como os álcoois o comportamento durante o processo de torrefação não foi linear, enquanto alguns se degradaram durante a torra, outros foram formados.

O teor de éteres totais descritos na literatura<sup>41</sup> para o café arábica foi inferior ao encontrado para o café conillon. Devido as quantidades relativamente pequena dos éteres, não há registros na literatura do impacto no aroma final do café.

#### 5.14.6 Hidrocarbonetos

A maioria dos hidrocarbonetos são formados pela oxidação de lipídios do grão verde de café, durante o período de estocagem do grão<sup>28</sup>. Foram encontrados para o café conillon apenas dois hidrocarbonetos o E,E-2,4-nonadieno e o non-1-eno. As quantidades de hidrocarbonetos descritos na literatura<sup>41</sup> para o café arábica em todos os graus de torra foi semelhante aos encontrados para o conillon.

Comparando aos outros constituintes as propriedades dos hidrocarbonetos, normalmente é considerada negligenciável<sup>28</sup>.

#### 5.14.7 Ácidos Carboxílicos

Quantidades relativamente pequenas de ácidos voláteis foram encontrados no o café conillon, apenas o ácido isoválerico, ácido-2-metil-butanóico, ácido-3-metil-butanóico e o ácido palmítico.

O comportamento dos ácidos frente ao grau de torra não foi linear, os ácidos isoválerico, 2-metil-butanóico foram encontrados apenas na torra moderadamente escura. Segundo dados da literatura<sup>28</sup> alguns ácidos voláteis como os ácidos isoválerico, 2-metil-butanóico são formados por degradação de glicídios, favorecida pelo aumento no tempo de torra.. Já o ácido palmítico, reduziu sua concentração com o aumento no grau de torrefação, possivelmente devido a sua degradação.

Os odores dos ácidos voláteis são bem variados, o ácido 2-metil-butanóico está associado a queijo, já o ácido isovalérico apresenta odor de chulé.

Em comparação aos dados descritos na literatura<sup>41</sup> sobre o café arábica em todos os graus de torra foram identificados oito ácidos voláteis, uma quantidade relativamente maior às identificadas para o conillon, justificando o caráter ácido mais acentuado encontrado para o café arábica.

#### **5.14.8 Compostos Sulfurados**

Os compostos contendo enxofre são considerados de grande importância para o aroma do café torrado, apresentando aromas potentes e bem característicos<sup>28</sup>, porém estes compostos foram encontrados em baixíssimas quantidades dificultando o seu estudo quantitativo.

Foram identificados para o café conillon os seguintes compostos sulfurados: furfuril-metil-dissulfeto, 2-metil-tetraidro-tionen-3-ona, 4-metil-tiazol, entre outros listrados na Tabela 19, todos em baixíssimas quantidades.

Foi observado que os compostos sulfurados aumentam de concentração com o aumento no grau de torrefação. Segundo a literatura<sup>28</sup>, a formação de compostos sulfurados está relacionada à degradação de aminoácidos sulfurados, justificando assim, uma concentração relativamente maior de compostos sulfurados na torra moderadamente escura.

Comparando os resultados obtidos para o café conillon em todos os graus de torra, com dados da literatura<sup>41,</sup> sobre o café arábica, nota-se um teor de compostos sulfurados voláteis 3 vezes maior no café conillon. Como a maioria destes compostos apresentam aromas desagradáveis em concentrações elevadas, cafés com menores quantidades destes compostos, como o caso do café arábica, devem apresentar melhores aromas e sabores.

#### **5.14.9 Furanos**

Os furanos (Figura 20) foram encontrados em grande quantidade no café conillon. Cerca de 20 compostos foram identificados. Dentre esse furanos os mais abundantes foram: furfuril-álcool (6,64%), 5-metil-furfural (4,80%), furfural

(3,68%), 2-metil-tetrahidrofuran-3-ona (2,92%), acetato de furfurila (1,23 %), essas concentrações são referentes a torra média.



Figura 20. Estrutura do furano

Os furanos contribuem consideravelmente para as características sensoriais do café torrado, e dependendo da concentração a bebida de café pode ter qualidade sensorial boa ou ruim. O furfural apresenta aroma de grama, a 2-metil-tetrahidrofuran-3-ona aroma de caramelo, 2-metilfurano odor semelhante ao de éter<sup>29</sup>.

A análise da Tabela 19 mostra que concentração da maioria dos furanos diminuem com o aumento no grau de torrefação. Como muitos furanos apresentam odores de grama, éter e material queimado, uma a torrefação mais forte contribuiria para uma bebida de melhor qualidade.

Comparando o café conillon com dados da literatura<sup>41</sup>, sobre o café arábica, o café conillon apresentou quantidades superior de furanos em relação ao café arábica, fato que desfavorece a degustação do café conillon.

#### 5.14.10 Oxazóis e tiazóis

Os oxazóis e os tiazóis são compostos heterocíclicos (Figura 21), e muito pouco se sabe sobre a presença deles no café torrado. Foram identificados entre oxazóis e tiazóis os compostos: trimetil-oxazol, 4,5- dimetil-oxazol, 3,5-dimetil-oxazol, 4-metil-tiazol e 2-acetil-4-metil-tiazol no café conillon. Não se encontrou na literatura referências sobre a quantidade de cada oxazol no café torrado.



Figura 21: Estrutura do oxazol e do tiazol

De acordo com a Tabela 19 as quantidades dos oxazóis e dos tiazóis aumentaram com o grau de torrefação. Muitos autores atribuem a formação dos oxazóis exclusivamente por tratamento térmico, o que justificaria o aumento das suas quantidade em torrefações mais severas.

Os oxazóis apresentam aroma doce e semelhante ao de nozes. Já os tiazóis geralmente possuem um odor semelhante ao de vegetais, carne e de matéria queimada<sup>29</sup>.

Comparando o café conillon com dados da literatura<sup>41</sup>, sobre o café arábica, o café conillon em todos os graus de torra, apresentou teores de oxazóis e tiazóis superiores ao café arábica, fato que justifica o aroma doce e de material queimado mais acentuado no conillon.

#### **5.14.11 Tiofenos**

Os tiofenos (Figura 22) apresentaram em poucas quantidades no café conillon. Apenas três compostos foram identificados: 2-metiltiofeno, 2-metiltetraidrotiofen-3-ona e diidro-4 [5]-metil-3 [2*H*]-tiofeno.



Figura 22. Estrutura do tiofeno

A formação dos tiofenos está relacionada a degradação de aminoácidos sulfurados<sup>29</sup>. O aumento no tempo de torra facilita essa degradação, o que justifica o aumento de suas concentrações (Tabela 19) com o aumento na intensidade da torra, porém em torrefações mais drásticas, como na torra moderadamente escura, eles são volatilizados.

Comparando o café conillon com dados da literatura<sup>41</sup>, sobre o café arábica, em todos os graus de torra, pode-se dizer que não houve variação significativa nos teores de tiofenos, porém apenas o 2-metiltiofeno foi encontrado no café conillon.

Quanto as características sensoriais eles apresentam um aroma que variam de cebola a mostarda. Apesar de sua relevância no aroma final do café eles apresentarem baixíssimas quantidades, o que dificulta sua quantificação e análise das propriedades sensoriais<sup>29</sup>.

#### **5.14.12 Pirazinas**

As pirazinas (Figura 23) são características de alimentos submetidos a tratamento térmico.



Figura 23. Estrutura da pirazina

Foram encontradas 16 pirazinas (Tabela 19). Aproximadamente 25% de todo o óleo essencial do café conillon é constituído de pirazinas, as majoritárias foram: 2-metilpirazina, 2,6-dimetilpirazina e a trimetilpirazina. Foi observado também que as concentrações da maioria das pirazinas aumentaram até certo limite, à medida que o grau de torrefação aumentou. A Tabela 20 mostra o comportamento de algumas pirazinas no café conillon, com o aumento no grau de torrefação.

**Tabela 20.** Concentrações (% m/m de óleo essencial) de algumas pirazinas em diferentes graus de torrefação

Compostos	Torra mod. clara	Torra média	Torra mod. escura	
2-metilpirazina	6,37	7,30	5,24	
2,6-dimetilpirazina	5,69	7,52	6,32	
2-etilpirazina	1,63	2,14	2,09	
Trimetilpirazina	1,79	2,58	2,28	
3-etil-2,5-dimetilpirazina	1,37	1,50	1,41	
2,3-dimetilpirazina	0,51	0,81	0,73	
2-etil-6-metilpirazina	1,61	1,83	1,78	
2-etil-3-metilpirazina	0,07	0,83	0,67	

Algumas pirazinas se degradam em tratamentos térmicos prolongados<sup>29</sup>, o que justificaria a diminuição das concentrações de algumas pirazinas na torra moderadamente escura em relação a torra média. As maiores quantidades de pirazinas foram encontradas na torrefação média.

As pirazinas apresentam características sensoriais bem peculiares. A pirazina apresenta um odor de grama e matéria queimada, a 2,3 dimetilpirazina um aroma semelhante ao de óleo de linhaça, a 2,6 dimetilpirazina um odor característica de éter, 2-etilpirazina e a trimetilpirazina odor de matéria torrada<sup>29</sup>.

Comparando o café conillon com dados da literatura<sup>41</sup>, sobre o café arábica, o café conillon apresentou quantidades de pirazinas totais em todos os tipos de torras, superiores ao café arábica, o que desfavorece a bebida do conillon, já que as pirazinas apresentam aroma de grama e matéria queimada.

#### 5.14.13 Piridinas

Apenas duas piridinas (Figura 24) foram encontradas no café conillon: a 2-acetil-piridina e a piridina. A piridina está presente em maiores quantidades, e como as pirazinas sua concentração aumentou até certo limite no grau de torrefação. As concentrações de piridina foram respectivamente nas torras moderadamente clara, média e moderadamente escura (0,49; 12,1; 7,86 % m/m de óleo essencial).

Comparando o café conillon com dados da literatura<sup>41</sup>, sobre o café arábica foi observado na torra moderadamente clara um teor de piridinas superior no café conillon.

As piridinas estão associadas a odores desagradáveis de café torrado velho, borracha e matéria queimada<sup>29</sup>. Portanto, pode-se dizer que a torra mais clara favorece a bebida de café. Em relação ao café arábica, sua bebida é favorecida por possuir um teor de piridinas menor do que o conillon.



Figura 24. Estrutura da piridina

#### **5.14.14 Pirróis**

Os pirróis (Figura 25) são características de alimentos submetidos a tratamento térmico. Foram encontrados no café conillon dez compostos derivados do pirrol. Os mais abundantes foram: pirrol, 1-metil-2-pirrol-carboxialdeído e o furfurilpirrol. Aproximadamente 6% de todo o óleo essencial do café conillon é constituído de pirróis.



Figura 25. Estrutura do pirrol

O comportamento da maioria dos pirróis encontrados, frente o grau de torra é semelhantes ao das pirazinas. Alguns pirróis como: 1-acetil-3-metil-pirrol, pirrol, 1-etil-carboxialdeído, furfuril-pirrol, aumentaram de concentração até certo limite no grau de torra e em torras mais drásticas se degradaram. Como muitos pirróis são formados por pirólise de aminoácidos e por degradação da trigonelina, temperaturas elevadas favorecem sua formação, porém em tratamentos térmicos drásticos como o da torrefação escura, favorecem sua degradação.

Comparando o café conillon com dados da literatura<sup>41</sup>, sobre o café arábica, o teor de pirróis totais no café conillon em todos os graus de torra foi superior aos encontrados para o café arábica. Aproximadamente 4% de todo o óleo essencial do café arábica é constituído de pirróis.

Os pirróis apresentam propriedades sensoriais bem características. Foi constatado que em baixas concentrações os pirróis fornecem um aroma doce e levemente queimado, e em concentrações mais altas apresentam aromas desagradáveis<sup>29</sup>.

#### **5.14.15 Odorantes potentes**

Desde a década de 80 o maior interesse foi a identificação dos constituintes de maior impacto na constituição do aroma característico do café.

Dentre os constituintes voláteis identificados no café conillon nas três diferentes torras, alguns deles exercem forte impacto no aroma final do café estes constituintes são chamados de odorantes potentes.

A Tabela 21 mostra os odorantes potentes identificados no café conillon, e no café arábica em diferentes graus de torra.

**Tabela 21.** Valor da atividade odorífica relativa (VAO<sub>rel</sub>) dos odorantes potentes presentes em diferentes torras do café conillon e arábica e o valores limite de detecção odorífica (VLDO) dos compostos

	Café ( VAO rel.)								
S Tr Composto		Torra mod. clara Torra Média		Torra mod. escura		VLDO			
			Conillon	Arábica	Conillon	Arábica	Conillon	Arábica	μgL <sup>-1</sup>
1	1,61	metilpropanal	21,33	8,33	3,33	6,58	2,50	17,25	0,12
2	1,76	butanodiona	0,63	0,31	0,43	0,34	0,34	0,47	4,40
3	2,35	3-metilbutanal	4,94	3,77	3,46	2,86	7,62	6,94	0,35
4	2,48	2-metilbutanal	1,66	2,24	1,13	1,10	1,80	2,08	1,30
5	2,80	Pentan-2,3-diona	0,08	0,10	0,06	0,05	0,04	0,05	30,19
6	4,85	Hexanal	0,19	1,53	0,11	1,18	0,09	0,63	0,49
7	6,12	ácido isovalérico	< 0,07	0,30	< 0,07	0,15	0,15	0,22	4,50
8	9,17	2-furfuriltiol	7,00	< 0,07	17,00	< 0,07	19,00	< 0,07	0,01
9	11,63	(E,E)-2,4-nonadieno	0,78	0,67	0,78	0,89	0,78	< 0,07	0,09
10	14,33	Fenilacetaldeido	0,07	0,08	0,09	0,09	0,08	0,04	4,00
11	15,43	nonan-1-ol	< 0,07	0,004	< 0,07	0,003	< 0,07	0,003	50,00
12	16,00	3-etil-2,5-dimetil- pirazina	8,56	10,63	9,38	6,19	8,06	6,38	0,16
13	16,22	2-etil-3,5- dimetilpirazina	1,94	2,31	2,50	1,56	2,56	1,69	0,16
14	16,33	isomero do anterior	4,06	2,38	5,06	3,94	8,81	8,31	0,16
15	16,51	Guaiacol	0,06	0,03	0,09	0,06	0,18	0,06	12,00
16	19,68	2,3-dietil-5-metil- pirazina	1,55	1,11	1,78	1,00	1,89	0,89	0,09
17	19,83	3,5-dietil-2-metil- pirazina	5,22	4,56	5,33	2,22	6,00	4,11	0,09
18	20,25	2-isobutil-3- metoxipirazina	38,00	< 0,07	20,00	< 0,07	34,00	< 0,07	34,00
19	22,67	Furfuril-metildissulfeto	3,00	< 0,07	13,25	2,75	24,00	2,50	0,04
20	25,85	4-etil-guaiacol	0,02	0,001	0,02	0,009	0,05	0,008	50,00
21	27,45	4-vinilguaiacol	0,06	0,04	0,11	0,05	0,06	0,01	20,00
22	30,86	β-damascenona	253,33	186,67	213.33	173,33	200,00	93,33	0,00075
	Somat	ória das atividades encontradas	352,48	225,065	297,24	204,352	318,01	144,971	

O café conillon em todos os graus de torra apresentou somatória da atividade odorífica superior ao café arábica, devido basicamente à atividade odorífica da β-damascenona, que foi relativamente maior no conillon e a presença dos compostos: 2-furfuriltiol e 2-isobutil-3-metoxipirazina, que não foram encontrados no café arábica.

O café conillon, assim como o café arábica na torra moderadamente clara se destacou por ter a maior atividade odorífica, justificada basicamente pela concentração da  $\beta$ -damascenona que é o odorante de maior impacto no aroma final do café (VLDO = 0,00075 $\mu$ g L<sup>-1</sup>) e que com o aumento no grau de torrefação, diminui sua concentração.

A concentração superior da β-damascenona no café conillon é responsável pelo aroma mais intenso de chá na bebida desse café, principalmente nas torras mais moderadamente claras.

A torrefação moderadamente escura nos dois tipos de cafés, apresentou uma somatória odorífica superior a torra média, justificada pela maior quantidade de compostos de enxofre e de algumas pirazinas que não se degradaram no processo de torrefação.

A maior quantidade de compostos contendo enxofre no café conillon e a maior quantidade de pirazinas encontradas no café arábica desfavorece o aroma do café, pois em concentrações elevadas apresentam aromas desagradáveis.

# 5.15 Determinação simultânea de cafeína, trigonelina, ácido cafeíco e ácido clorogênicos e ácido nícotínico por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A quantificação dos componentes foi feita com base na curva de calibração de cada substância, com uso de padrões analíticos para cada composto. Os cromatogramas que foram obtidos pela injeção dos padrões seguem nas Figuras 26, 27, 28, 29 e 30.

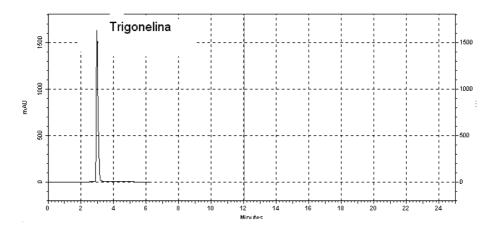


Figura 26. Cromatograma do padrão de trigonelina obtido por CLAE em 213 nm.

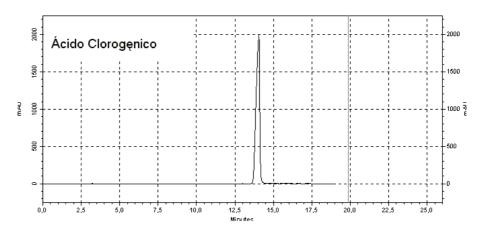


Figura 27. Cromatograma do padrão do 5-CQA obtido por CLAE em 323nm.

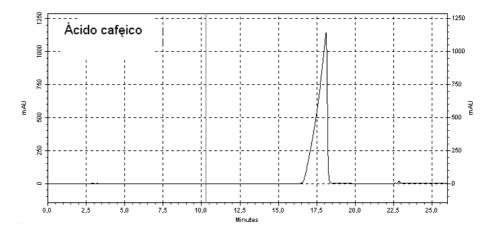


Figura 28. Cromatograma do padrão de ácido cafeíco obtido por CLAE em 310nm.

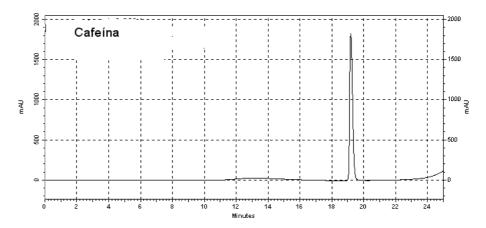


Figura 29. Cromatograma do padrão de cafeína obtido por CLAE 269 nm.

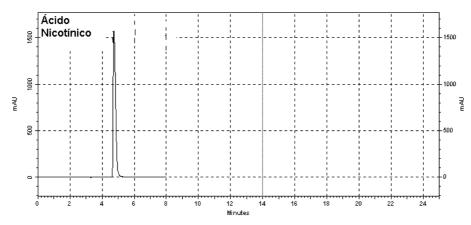


Figura 30. Cromatograma do padrão de ácido nicótínico obtido por CLAE em 223 nm.

A partir das soluções de cada padrão em concentrações conhecidas, foram feitas as curvas de calibração (Figuras 31, a 34) 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 cafeíco e 269 nm para cafeína, sendo estas as absorvâncias máximas registradas no aparelho, para cada composto.

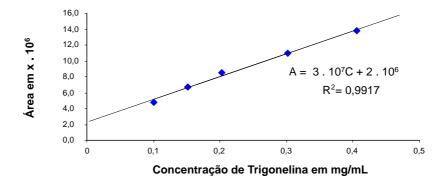
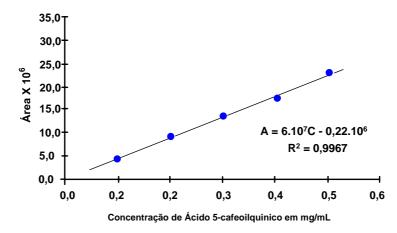


Figura 31. Curva de calibração para o padrão de trigonelina.



**Figura 32.** Curva de calibração para o padrão de 5-CQA.

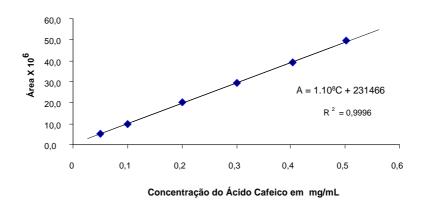


Figura 33. Curva de calibração para o padrão de ácido cafeíco.

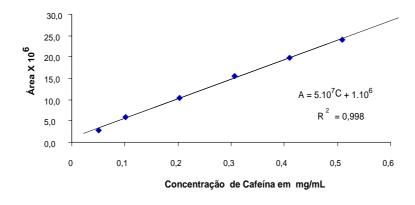
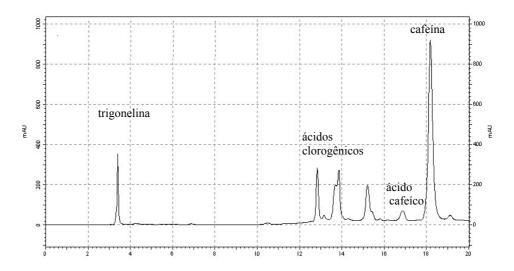


Figura 34. Curva de calibração para o padrão de cafeína.

Após a injeção dos padrões foram injetadas as amostras do café conillon nos três graus de torrefação. As Figuras 35, 36 e 37 mostram os cromatogramas das amostras de café.



**Figura 35.** Cromatograma do café conillon torra moderadamente clara obtido por CLAE em 268 nm.

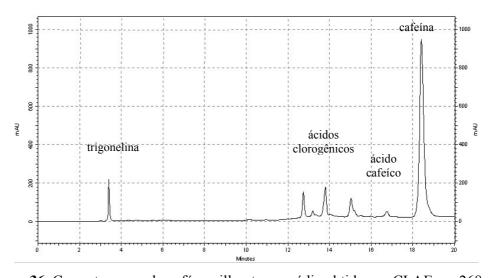
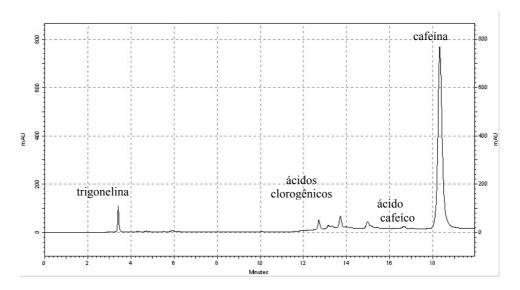


Figura 36. Cromatograma do café conillon torra média obtido por CLAE em 268 nm.



**Figura 37.** Cromatograma do café conillon torra moderadamente escura obtido por CLAE em 268 nm.

Pelas análises dos três cromatogramas pode-se notar que os picos dos compostos como a trigonelina, os ácidos clorogênicos e o ácido cafeíco diminuíram de intensidade à medida que o grau de torra aumentou. Tanto o ácido cafeíco na torra forte como o ácido nicotínico em todas as torras, não puderam ser determinados por apresentarem concentrações abaixo do limite de detecção do método.

A Tabela 22 mostra os teores de cafeína trigonelina e ácidos clorogênicos nas amostras de café conillon e arábica em diferentes graus de torrefação.

**Tabela 22**. Constituintes identificados através do (CLAE) para os cafés conillon e arábica em diferentes graus de torrefação

Compostos	tempo retenção	torra mod. Clara <sup>a</sup>		torra média <sup>a</sup>		torra mod. Escura <sup>a</sup>	
Composios		conillon	arábica	conillon	arábica	conillon	arábica
Trigonelina	3,70	0,23	1,56	0,09	0,35	< 0,01	0,14
Ácido clorogênico (ni)	12,59	0,83	1,02	0,83	0,36	0,68	0,17
Ácido 5- cafeoilquínico	13,66	2,77	2,13	1,77	0,69	0,12	0,32
Ácido clorogênico (ni)	14,85	1,13	1,18	1,11	0,36	< 0,01	0,16
Àcido caféico	16,95	0,19	< TD	0,13	< TD	< TD	< TD
cafeína	18,45	2,38	1,60	2,48	1,28	1,919	1,30

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Valores expressos em g 100 g<sup>-1</sup> em base seca; ni = não identificado; LD= limite de detecção

#### 5.15.1 Trigonelina

Os teores de trigonelina variaram conforme mostrado na Figura 38, diminuindo com grau de torrefação. Segundo dados da literatura<sup>3</sup>, a trigonelina durante o processo de torrefação é rapidamente degradada, formando diversos produtos, que incluem produtos voláteis como as piridinas e o N-metil pirrol e uma vitamina a niacina. Essa afirmativa pode justificar a baixa concentração da trigonelina na torra moderadamente escura.

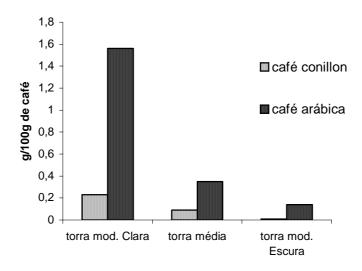


Figura 38. Teores de trigonelina em cafés conillon e arábica nos três tipos de torra.

Comparando-se o café conillon com o café arábica (Figura 38) nos três tipos de torra, observou-se que o café conillon apresentou teores de trigonelina inferiores ao café arábica. Estes resultados são condizentes com dados da literatura<sup>3</sup> que descreve o café arábica com valores de trigonelina superiores ao café conillon.

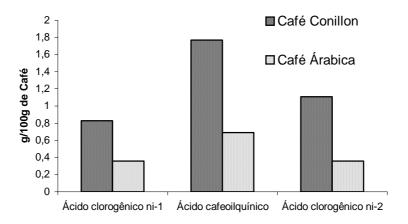
#### 5.15.2 Ácidos Clorogênicos

Três picos de ácidos clorogênicos foram observados nos café conillon, porém apenas o ácido cafeoilquínico foi identificado, devido à ausência de padrões para os outros isômeros.

Os teores de ácidos clorogênicos diminuíram a medida que o grau de torrefação aumentou como mostra a Tabela 19.

Os ácidos clorogênicos são progressivamente degradados durante a torrefação, contribuindo amplamente para o aroma final da bebida, e outros produtos podem ser formados com perda de até 90% dos ácidos clorogênicos iniciais em torras mais severas<sup>32</sup>. Esta afirmativa pode justificar a diminuição dos ácidos clorogênicos no café conillon e arábica a medida que o grau de torra foi se intensificando.

Dos três tipos de ácidos clorogênicos, o ácido cafeoilquínico foi detectado em maiores quantidades, tanto para o café arábica quanto para o café conillon. A Figura 39 apresenta a distribuição dos isômeros dos ácidos clorogênicos nos cafés arábica e conillon na torra média.



**Figura 39.** Teores de isômeros dos ácidos clorogênicos em cafés arábica e conillon na torra média.

O café conillon apresentou na torra média 3,7% de ácidos clorogênicos totais, enquanto o café arábica apresentou 1,41% de ácidos clorogênicos totais. Como os ácidos clorogênicos são substâncias antioxidantes, pode-se dizer que o café conillon traz mais benefícios a saúde humana por conter valores de ácidos clorogênicos superiores ao arábica, nas torras média e moderadamente escura.

#### 5.15.3 Cafeína

A variação nos teores de cafeína com o grau de torra, não foram significativas, porém observou-se um ligeiro decréscimo nas torras mais drástica (Figura 40).

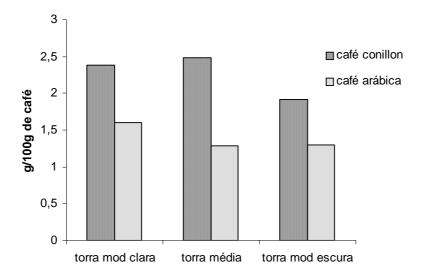


Figura 40. Teores de cafeína nos cafés conillon e arábica em diferentes tipos de torra.

O café conillon apresentou teores de cafeína superior ao café arábica em todos os graus de torra. Os valores de cafeína para o café conillon na torra média foi aproximadamente o dobro do encontrado para o arábica. Estes resultados indicam que os teores de cafeína variam de acordo com a espécie de café.

Os teores de cafeína tanto no café conillon como no café arábica nas três torras analisadas estão dentro dos padrões estabelecidos pela ANVISA<sup>7</sup>, que estabelece uma faixa de 1 a 2,5% de cafeína na bebida de café.

Acredita-se que o sabor amargo da bebida de café esteja relacionado a quantidade de cafeína presente no café<sup>28</sup>. Sendo assim o café conillon deve apresentar um gosto amargo mais intenso do que o café arábica, já que a concentração de cafeína encontrada no café conillon foi superior ao arábica.

### 6. CONCLUSÕES

A determinação potenciométrica do pH indicou que o café conillon apresentou um caráter ácido mais intenso na torra moderadamente clara, em relação às outras torras. O café conillon apresentou acidez ligeiramente menor em comparação com o café arábica.

O extrato aquoso obtido do café conillon indicou teores de sólidos solúveis superiores na torra moderadamente clara, que foi decrescendo à medida que o grau de torra ficou mais drástico. O café conillon apresentou teores de extrato aquoso próximos aos encontrados para o café arábica.

A determinação de polissacarídeos totais demonstrou teores superiores na torra moderadamente clara, e assim como na determinação do extrato aquoso foi diminuindo a medida que o grau de torra foi ficando mais drástico. A comparação com o café arábica indicou teores de polissacarídeos totais superiores no café conillon em todos os graus de torra.

A determinação de lipídios totais apresentou valores inferiores aos recomendados pela ANVISA. Não houve diferenças significativas nos teores de lipídeos com a variação no grau de torra.

As análises de fenóis totais indicaram maiores teores destes compostos na torra moderadamente clara, aproximadamente 9% da composição química do café é constituída de compostos fenólicos. Os valores de fenóis totais no café conillon foram superiores aos encontrados no café arábica.

As análises de proantocianidinas no café conillon demonstraram teores superiores na torra moderadamente escura, diminuindo de quantidade a medida que o grau de torra era mais suave. O café conillon demonstrou teores de proantocianidina inferiores ao café arábica, justificando a adstringência mais acentuada no café arábica.

A atividade antioxidante do café conillon demonstrou ser mais efetiva no café submetido a torrefação moderadamente clara. O café conillon apresentou também um poder antioxidativo superior ao arábica. O poder antioxidativo

superior do café conillon sugere que essa espécie de café possa trazer mais beneficios a saúde humana do que a espécie do café arábica.

As análises de metais totais indicaram valores superiores no café conillon em relação ao arábica. Foram encontrados teores superiores de ferro e zinco no café conillon, possivelmente devido ao tipo de solo dos cafeeiros.

As análises de óleos essenciais indicaram que o café conillon submetido a torra média apresentou teores de óleos superiores as outras torras, isto sugere que este tipo de torra deveria ser a escolhida como ideal pelos degustadores em vez da torra moderadamente clara como é feito atualmente.

Os voláteis encontrados em maiores quantidades no óleo essencial do café conillon foram à pirazinas, os pirróis, piridinas e furanos. Com relação a torras, cada grupo de compostos respondem ao processo de torra diferentemente uns dos outros, alguns aumentaram de quantidades com o aumento no grau de torrefação, outros diminuíram e outros permaneceram sem alterações em suas concentrações.

Comparando o café conillon com o café arábica, o café conillon apresentou teores de fenóis, ésteres, éteres, compostos sulfurados, furanos, oxazóis, tiazóis, piridinas e pirróis superiores ao café arábica, enquanto o café arábica apresentou teores de aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos e pirazinas superiores ao café conillon.

Os odorantes potentes encontrados para o café conillon na torra moderadamente clara apresentaram somatória das atividades odoríficas superior aos outros graus de torra. O café conillon apresentou também em todos os graus de torra somatória das atividades odoríficas superior ao café arábica. Esta superioridade nas somatórias dos odorantes potentes no café conillon se deve basicamente ao composto β-damascenona que apresentou-se em maiores quantidades no café conillon e é considerada um dos odorantes mais potentes encontrados no café

As análises simultâneas de ácidos clorogênicos, ácido cafeíco, ácido nicotínico, cafeína e trigonelina, indicaram que os ácidos clorogênicos estão presentes em maiores quantidades do que os outros compostos, tanto no café conillon quanto no café arábica. Os ácidos clorogênicos assim como a trigonelina

diminuíram de concentração à medida que o grau de torra foi ficando mais drástico, esses fato se deve a degradação dos mesmos.

O café conillon apresentou teores de ácidos clorogênicos superiores ao café arábica. Os teores superiores de ácidos clorogênicos e fenóis totais principalmente na torra moderadamente clara, são indícios que podem, justificar a atividade antioxidante superior do café conillon em relação ao café arábica.

Os valores de trigonelina foram superiores para o café arábica, justificando assim os teores elevados de pirazinas encontrados no óleo essencial deste café em comparação ao conillon.

Os valores de ácidos nicotínico não foram determinados devido provavelmente a metodologia utilizada para determinação simultânea, e também pelo fato destes compostos serem encontrados em pequenas quantidades no café, dificultando sua quantificação.

Os valores de cafeína encontrados para o café conillon foram superiores aos encontrados para o café arábica, justificando o sabor mais amargo do café conillon. Não houve diferenças significativas na concentração da cafeína durante o processo de torra, devida a sua estabilidade térmica, porém na torra mais drástica houve uma ligeira diminuição.

Uma tabela com todos os resultados resumidos das análises realizadas com o café conillon e arábica se encontra nos anexos pág 90.

Portanto, a análise química justifica o que já vem sendo realizado com as amostras de cafés do cerrado, ou seja, acrescentar um pouco de café conillon normalmente proveniente do estado do Espírito Santo. Essa mistura (blends) além de melhorar o aroma e sabor aumenta a atividade antioxidante, o que é saudável. Se a mistura for feita com cafés já torrados a torra moderadamente clara seria a mais indicada.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. ABIC A lenda do Café disponível em <a href="https://www.abic.com.br/alendadocafe.html">www.abic.com.br/alendadocafe.html</a> Acesso em janeiro de 2006.
- Ateliê do café da semente a xícara disponível em www.atelierdocafecom.br. acesso em junho de 2006.
- **3.** Maria, C. A. B. de; Moreira, R. F. A.. Métodos para Análise de ácidos clorogênicos; Química Nova, vol. 27, N°. 4, pág. 586-592, **2004.**
- **4.** ABIC café e saúde São Paulo, 2005. Disponível em: <a href="http://www.abic.com.br/cafeesaude.html">http://www.abic.com.br/cafeesaude.html</a> . Acesso em: janeiro de 2006.
- **5.** Illy, E.. A saborosa complexidade do café. A ciência que está por trás de um dos prazeres simples da vida. Scientific American Brasil, edição Nº 2 julho de **2002**.
- **6.** James, J. E. Caffeine and Health. London: Academic Press, 432 p. 1991.
- **7.** Carvalho, V. D.; Chagas, S. J. R.; Souza, S. M. C.. Informe Agropecuário da Empresa de Pesquisa Agropecuária, v. 18, n. 5, **1997.**
- **8.** Dart, S.K.; Nursten, H. E.. Volatile components; In: Coffee Chemistry. London: Clarke and Macrae Eds., v. 1, p. 223, 1985.
- Domingues, J. E.; Fiusa, L. P. L. História: o Brasil em foco. São Paulo, FTD, p. 136 – 146, 1996.
- 10. Alves, B. H. P.. Análise comparativa da composição química de cafés do cerrado mineiro e do sul de Minas Gerais. 2004. 91f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.
- **11.** ABIC. Estatísticas Produção Agrícola. Café Beneficiado safra 2004/2005. São Paulo, 2005. Disponível em: <a href="http://www.abic.com.br/estat-pagricola.html">http://www.abic.com.br/estat-pagricola.html</a>. Acesso em: março **2005**.
- Matiello, J. B. O café: do cultivo ao consumo. Coleção do agricultor. Publicações Globo Rural. 1991.

- **13.** Morgano M. A.; Pauluci L. F.; Mantovani D. M. B.; Mory E. E. M.. Determinação de Minerais em Café Crú., Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 22(1): 19-23, jan.-abr. **2002.**
- **14.** 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.**
- **15.** Silva, J. S.; Bebert, P. A. Colheita, secagem e armazenamento de café. Viçosa: Aprenda Fácil, p.146, **1999.**
- **16.** Monteiro, M. C., Trugo, L. C.. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. Quim. Nova, Vol 28, nº4, 637-641, **2005.**
- **17.** Lima, D. R.. Coffee, a medicinal plant, all about coffee and its effects on human health. New York: Vantage Press **1990**.
- **18.** Nogueira, M.; Trugo, L. C.. Distribuição de isômeros de ácido clorogênico e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis Brasileiros. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v. 23, n. 2, p. 296-299, mai./ago. **2003**.
- **19.** Morais, S. A. L. de; Nascimento, E. A.; Rocha, R. S.. Constituintes voláteis de cafés gourmet e mole do cerrado do triângulo mineiro em função da torra. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, SP, v. 23, n. 2, p. 282-284, **2003.**
- 20. Morais, S. A. L. de; Chang, R.; Alves, B. H. P.; Nascimento, E. A.. Aroma do café e seu PVA (Grãos Pretos, Verdes e Ardidos). In: 290 Congresso Cafeeiras, 1961, Araxá, MG., p. 232-133. 2003.
- **21.** Trugo, L. C., Macrae, R.. Chlorogenic acid composition of instant coffees. Analyse, v. 9, março **1984**.
- **22.** Leffingwell & Associates. Services and software for the perfume, flavor, food and beverage industries. Odor and flavor detection thresholds in water (in parts per billion). Disponível em: <a href="http://www.leffingwell.com/index.htm">http://www.leffingwell.com/index.htm</a>. Acesso em outubro de **2003.**
- **23.** Semmelroch, P; Grosch, W. Study on character impact odorants of coffee brews. J. Agric. Food Chem., v.44, n.2, p.537-543, **1996**.

- **24.** Jordão, A. M.; Ricardo Da Silva, J. M.; Laureano O. (b) Evolução das antocianidinas e proantocianidinas ao longo da maturação das uvas tintas das castas touriga francesa e castelão francês. Actas do 4º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo, vol. II, pp: 167-174. 1998.
- 25. Chang, R.. Análises dos compostos fenólicos da madeira do *E. grandis* e do *E. urophilla* do triangulo mineiro. Dissertação (Mestrado em Química)
  Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia,
  2000.
- **26.** Martins, M. C. M.; Silva C. O.; Buckeridge, M.; Vieira, C. C. J.. Carboidratos na bebida do café preparado sob diferentes processos., Ciênc. Tecnol. Aliment. vol.25 no.2 Campinas Apr./June **2005**.
- 27. Morais, S. A. L. De; Aquino, F. J. T. De; Nascimento, E. A.; S, Castro, C F. Constituintes voláteis de cafés gourmet do cerrado brasileiro. In: 27º Reunião Anual Da Sbq , 2004, Poços De Caldas. Anais Do 27 Encontro Da SBQ. V. PN-193. 2004.
- **28.** Trugo, L. C., Moreira, R. F. A., Maria, C. A. B. de. Componentes voláteis do café torrado. Parte II: compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. Química Nova, v. 23, n. 2, **2000.**
- **29.** Trugo, L. C.; Moreira, R. F.; Maria, C. A. B. de.. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. Química Nova, v. 22, n. 2, 1999.
- **30.** Morais, S. A. L. De; Nascimento, E. A.; Chang, R.; Alves, B. H. P.; Rocha, R. S.; Rocha, D. C. Voláteis de cafés cereja descascado do cerrado e do sul de Minas Gerais. In: 26 Reunião Anual Da SBQ, 2003, Poços de Caldas. 2003. **Anais Do 26 Encontro Da SBQ**. 2003, v. PN-223.
- Flament, I.; Bessière-Thomas, Y..Coffee Flavor Chemistry. John Wiley
   Sons, Ltd. Chichester, England, 2002
- **32.** Godefroot, M.; Sandra, P.; Verzele, M.. New method for quantitative essential Oil analysis. Journal of chromatography, v.203, p. 325-335, **1981**.

- 33. Morais, S. A, L. De; Aquino, F. J. T. De; Partata, A. R.; Mota, E. G. da. Identificação de Ácidos Clorogênicos e Cafeína em Cafés de Minas Gerais Por CG/EM. In: 29 Congresso Brasileiro De Pesquisas Cafeeiras, 2003, Araxá, MG. 2003. p. 244-245.
- **34.** Daglia M., Cuzzoni M.T., Dacarro, C. Antibacterial activity of coffee. J. Agric. Chem. v. 42, n. 10, p. 2270 72, **1994.**
- 35. Del Castilho, M.D., Ames, J.M., Gordon, M.H. Effect of Roasting on the Antioxidant Activity of Coffee Brew . J. Agric. Food Chem. v. 50, n. 13, p. 3698 3703, 2002.
- 36. Duarte, S. M. S.; Abreu C. M. P.; Menezes H. C.; Santos, M. H.; Gouvêa, C. M. P.. Effect of processing and roasting on the antioxidant activity of coffee brews., Ciênc. Tecnol. Aliment, vol.25, no.2, Campinas Apr./June, 2005.
- 37. Aquino, F. J. T.; De Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A.; Avaliação da Atividade Antioxidante de Cafés do Cerrado e do Sul de Minas Gerais. Revista Ciência e Agrotecnologia. Artigo submetido em 2006.
- **38.** Brand-Williams W.; Cuvelieer M. E.; Berset C.Use of a frre radical method to evaluate antioxidant activity. Lebensmittel Wissenschaft und Tecnologie, v 28, n.1, p. 25-30, **1995.**
- **39.** Nebesny, E.; Budryn, G.. Antioxidative activity of green and roasted coffee beans as influenced by convection and microwave roasting methods and content of certain compounds. Eur Food Res Technol. v. 217, p. 157–163, **2003.**
- **40.** Instituto Adolfo Lutz. Normas Analíticas: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos. São Paulo: O instituto, 1985. 3ª ed. vol. **1985.**
- 41. Oliveira, G. S.. Comparação química dos grãos de café (*Coffea Arábica*), sadio e seus grãos PVA (pretos, verdes, ardidos) oriundos do sul de Minas e do cerrado mineiro, submetidos a diferentes graus de torrefação. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

- **42.** Association of official analytical chemists. Official methods of the Association of Official Analytical Chemists. 15.ed. Washington, 1990. p. 684.
- **43.** Singleton, V. L.; Rossi, J. A. Colorimetry of total phenolic with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. Am. J. Enol. Vitic., 16,144. **1965.**
- **44.** Argolo, A. C. C.; Sant'Ana, A. E. G.; Plestsch, M.; Coelho, L. C. B. B.. Antioxidant activity of leaf extracts from Bauhinia monandra. Bioresource Technology; pág.229-233; **2004.**
- **45.** Adams, R. P.. Identification of essenctial oil by gas chromatographyl mass spectroscopy, Cpyrigth, Carol stream, Illinois, USA, **1995.**
- **46.** Casal, S.; Oliveira, M. B.; Ferreira, M. A.. Developmente of HPLC/DIODE\_ARRAY detector method for simultaneous determination of trigonelline, nicotinic acid, and caffeine in coffee. J. Liq. Chrom.& Rel.Technol.,21 (20),3187-3195, **1998.**
- **47.** Brasil: Portaria nº 377, de 26 de abril de 1999. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <a href="www.agricultura.gov.br">www.agricultura.gov.br</a> .Acesso em 06 de janeiro de **2006.**
- **48.** Fernandes, M. S.; Pereira, A. F. G. R.; Pinto, D. V. A. N. Nery, C. M., Pádua, M. R.F.. Constituintes Químicos e Teor de Extrato Aquoso de Café Arábica (*Coffea arabica L.*) e Conilon (*Coffea canephora Pierre*) Torrados., Ciênc. agrotec., Lavras. V.27, n.5, p1076. -1081, set/out.., **2003.**
- **49.** 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.**

#### 8. ANEXOS

Anexo 1.



#### Agência Nacional de Vigilância Sanitária

#### **Portarias**

# Portaria n° 377, de 26 de abril de 1999 (DOU de 29/04/1999)

O Secretário de Vigilância Sanitária, do Ministério da Saúde, no uso de suas atribuições e considerando a necessidade de constante aperfeiçoamento das ações de controle sanitário na área de alimentos visando a proteção à saúde da população e a necessidade de fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devem obedecer o Café Torrado em Grão e Café Torrado e Moído, resolve:

Art. 1o Aprovar o Regulamento Técnico referente a Café Torrado em Grão e Café Torrado e Moído, constante do anexo desta Portaria.

Art.2° As empresas têm o prazo de 180 (cento e oitenta) dias, a contar da data da publicação deste Regulamento, para se adequarem ao mesmo.

Art.3o O descumprimento desta Portaria constitui infração sanitária sujeitando os infratores às penalidades da Lei nº 6.437, de 20 de agosto de 1977 e demais disposições aplicáveis.

Art. 4º Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário, em especial, o item referente a Café Torrado em Grão e Café Torrado e Moído da Resolução CNNPA n°12/78.

#### **GONZALO VECINA NETO**

**ANEXO** 

REGULAMENTO TÉCNICO PARA FIXAÇÃO DE IDENTIFICAÇÃO E QUALIDADE DE CAFÉ TORRADO EM GRÃO E CAFÉ TORRADO E MOÍDO

#### 1. ALCANCE

- 1. Objetivo: Fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que deve obedecer o Café
- 1.2. Âmbito de Aplicação; Aplica-se ao Café Torrado em Grão e ao Café Torrado e Moído, conforme classificação no item 2.2.
- 2. Descrição
- 2.1. Definições
- 2.1.1 Café Torrado em Grão: é o endosperma (grão) beneficiado do fruto maduro de diversas espécies do género *Coffea,* como *Coffea arábica, C. liberíca* Hiem e *C. canephora (C, robusta),* submetido a tratamento térmico adequado até atingir o ponto de torra escolhido.
- 2.1.2. Café Torrado Moído: é o Café Torrado em Grão submetido a processo de moagem adequado.
- 2.2. Designação

O produto é designado de "Café Torrado" seguido de sua forma de apresentação (em grão ou moído). Quando o Café de origem for descafeinado, deve ser acrescentado ao nome esta característica.

- 3. Referências
- 3.1. AMERICAN PUBLIC ASSOCIATION. Compendium of Methods for Microbiological Examination of Foods. Speck, M.L ed, 2<sup>a</sup> ed., Washington, 1984.
- 3.2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5426/1985 Planos de Amostragem e Procedimentos na Inspeção por Atributos, Rio de Janeiro, 1985.
- 3.3. Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis, Ash, Ash Insoluble in Hydrochloric acid, 16° ed., Arlington, Virgínia, USA, 1995.
- 3.4. BRASIL. Decreto-Lei *n.* °Q8&, de 21/10/69, Institui Normas Básicas de Alimentos. Diário Oficial da União [da República Federativa do Brasil], Brasília, 22 out. 1969. Secção 1, pt1.
- 3.5. BRASIL. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria SVS/MS n.º 451, de 19 de setembro de 1997, Institui Princípios Gerais para o Estabelecimento de Critérios e Padrões Microbiológicos para Alimentos. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, no 124-E, 2 julho 1998. Seção 1, pt.1.
- 3.6 BRASIL. Ministério da Saúde, Secretaria de VigilânciaSanitária. Portaria n.º42, de 13 de janeiro de 1998, Regulamento Técnico para Rotulagem de Alimentos

Embalados. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília,v. 11-E, p.12-14, 16jan.1998. Seçãoi, pt1. 3.7. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria MS n.º 1.428, de 26/11/93, Estabelece o Regulamento Técnico para Inspeção Sanitária de Alimentos e o Regulamento Técnico para o Estabelecimento de Padrões de Identidade e Qualidade para Produtos na Área de Alimentos. Diário Oficial [da RepúblicaFederativa do Brasil], Brasília, v.229, p.18415-18419., 02 dez. 1993. SecçSo1,pt1. 3.8. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, FDA. Bacteriological Analytical Manual. 7<sup>th</sup> ed., Publicado por A.O.A.C. International, Arlington, Virgínia, USA, 1.992.

- Bacteriological Analytical Manual. 7<sup>th</sup> ed., Publicado por A.O.A.C. International, Arlington, Virgínia, USA, 1.992. 3.9. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, Determinação de Umidade por Karl Fischer, Extrato Aquoso e Nitrogênio Total, 3<sup>a</sup> ed., São Paulo, 1985, v.1.
- 3.10. International Standard Association. ISO-10.095:1992(E) Coffee Determination of Caffeine Content Methods using High Performance Liquid Chromatography,1992.
- 4. Composição e Requisitos
- 4.1. Composição
- 4.1.1. Ingrediente Obrigatório: café cru em grãos.
- 4.2. Requisitos:
- 4.2.1. Características Sensoriais:
- **4.2.1.1.** Aspecto; pó homogêneo, fino ou grosso, ou grãos inteiros torrados. O produto pode apresentar resquícios do espermoderma (película invaginada intrínseca)
- 4.2.1.2. Cor: castanho-claro ao castanho escuro
- 4.2.1.3. Odor: característico
- 4.2.1.4. Sabor: característico
- 4.2.2. Características Físicas e Químicas

4.2.2.1. Umidade em g/100g	Máximo 5,0%	
4.2.2.2. Resíduo Mineral	Máximo 5,0%	
4.2.2.3. Resíduo Mineral	Mínimo 1,0%	
4.2.2.4. Cafeína, em g/l 00g <u>Cafeína para</u> produto descafeinado	Mínimo 0,7% Máximo 0,1%	
4.2.2.5. Extrato Aquoso em g/l00g Extrato Aquoso para o produto descafeinado, em g/l00g	Máximo 25,0% Mínimo 20,0%	
4.2.2.6. Extrato Etéreo, em g/l00g	Mínimo 8,0%	

4.2.3. Acondicionamento: O produto deve ser acondicionado em embalagens adequadas às condições previstas de transporte e armazenamento e que confiram ao produto a proteção necessária. 5. Aditivos e Coadjuvantes de Tecnologia de Fabricação É permitida a utilização de aditivos intencionais e coadjuvantes de tecnologia conforme legislação específica.
6. Contaminantes

Devem estar em consonância com os níveis toleráveis na matéria-prima empregada, estabelecidos pela legislação específica.

- 7. Higiene
- 7.1. Considerações Gerais: os produtos devem ser obtidos respeitando as Boas Práticas de Fabricação.
- O café torrado não deve ser consumido, quando estiver alterado ou adulterado por qualquer forma ou meio, inclusive pela adição de corantes ou outros produtos que modifiquem a sua especificação, cujo emprego é vedado, não se admitindo sob qualquer forma a adição de cafés esgotados (borra de solúvel, borra de infusão de café torrado e moído).
- 7.2Características macroscópicas: Deve obedecer à legislação específica.
- 7.3Características microscópicas: Deve obedecerá legislação específica, e deve atender ainda: Impurezas (cascas e paus), em máximo 1% g/100g
  - 7.4. Características microbiológicas. Deve obedecer à legislação específica.
  - 8. Pesos e Medidas

Deve obedecer à legislação específica.

9. Rotulagem

Deve obedecer à legislação específica, e ainda:

- 9.1 Na rotulagem do Café Torrado Descafeinado deverá constar o teor máximo de Cafeína.
- 9.2 Pode constar da rotulagem as indicações de uso e conservação.
- 9.3Pode constara variedade, a origem e ou denominação específica.
- 10. Métodosde Análise/AMOSTRAGEM A avaliação da identidade e qualidade deve ser realizada de acordo com os planos de amostragem e métodos de análise adotados e/ou recomendados pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC), pela Organização Internacional de Normalização (ISO), pelo Instituto Adolfo Lutz, pelo Food Chemicals Codex, pela American Public Health Association (APHA), pelo Bacteriological Analytical Manual (BAM) e pela Comissão do Codex Alimentarius e seus comités específicos, até que venham a ser aprovados planos de amostragem e métodos de análises pelo Ministério da Saúde.

Anexo 2.

**Fabela 23**. Resultados das análises químicas atividades antioxidantes e potencial odorífico dos cafés conillon e arábica em diferentes café arábica torra moderadamente escura 144,97 15,98 60,58 27,35 5,84 0,65 1,30 4,21  $145,09 \pm 3,65$ café conillon  $54,07 \pm 1,46$  $26,77 \pm 1,87$  $26.80 \pm 1.25$  $5.52 \pm 1.94$  $2,00 \pm 0,17$  $5,75 \pm 0,14$  $670 \pm 1,89$  $6,97 \pm 1,32$  $63.7 \pm 1.69$  $5.5 \pm 0.715$  $5,15 \pm 0,09$ 37,00 318,01 < 0,01 1,92 8,0 80 café arábica 2796,5 204,35 28,95 17,94 66,81 5,45 3,72 0,35 5,65 1,41 torra média café conillon  $127,28 \pm 4,60$  $30,50 \pm 2,48$  $16,83 \pm 2,05$  $73,40 \pm 1,08$  $2,60 \pm 0,42$  $5.91 \pm 0.09$  $5,69 \pm 0,03$  $29,45 \pm 2,10$  $8,5 \pm 3,36$  $6,12 \pm 1,45$  $71,6 \pm 2,43$  $3.9 \pm 0.09$ 2933,6 297,25 41,82 0,09 280 2,48 3,71 café arábica torra moderadamente clara 225,06 32,78 20,62 72,75 30,79 5,25 30,2 3,18 1,56 5,52 4,33 1 . café conillon  $109,03 \pm 5,25$  $32,62 \pm 1,91$  $31,21 \pm 2,66$  $25,00 \pm 1,47$  $20,78 \pm 2,25$  $77,96 \pm 1,55$  $5,69 \pm 1,66$  $89,2 \pm 0,92$  $3,4 \pm 0,109$  $3,00 \pm 0,25$  $5,45 \pm 0,04$  $5,19 \pm 0,22$ 48,24 352,48 0,23 100 4,73 Solubilidade em água a temperatura ambiente (% Ácidos clorogênicos totais (g 100g<sup>-1</sup> de café) Solubilidade em água quente (%) Polissacarídeos totais (% m m<sup>-1</sup>) Sólidos solúveis em água (%) metais totais (µg Kg<sup>-1</sup> de café) trigonelina (g 100g-1 de café) Proantocianidinas (% m m<sup>-1</sup>) Atividade odorífica relativa cafeína (g 100g<sup>-1</sup> de café) Lipídios totais (% m m<sup>-1</sup>) Fenóis totais (% m m<sup>-1</sup>) pH do extrato a 25 °C pH do extrato a 96 °C Óleo essencial (ppm) Extrato aquoso (%)  $\mathrm{CE}_{50}$  (mg mg $^{-1}$ Umidade (%) Análises PI (%) graus de torra

90