

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SISBI/UFU



1000218907

M011
54
A4740.
TES/MEM

**ANÁLISE COMPARATIVA DA
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE CAFÉS DO
CERRADO MINEIRO E DO SUL DE
MINAS GERAIS**

BLYENY HATALITA PEREIRA ALVES

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes

Co-orientador: Prof. Dr. Evandro Afonso do Nascimento

Uberlândia, Abril de 2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ANÁLISE COMPARATIVA DA COMPOSIÇÃO
QUÍMICA DE CAFÉS DO CERRADO MINEIRO
E DO SUL DE MINAS GERAIS**

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-graduação em Química da
Universidade Federal de Uberlândia,
como requisito para a obtenção do título
de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Orgânica.

Discente: Blyeny Hatalita Pereira Alves.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Antônio
Lemos de Moraes.

Uberlândia, Abril de 2004



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
e-mail: cpqquimica@ufu.br
Fone: 3239-4385 – Fax: 3239-4208

ALUNA: BLYENY HATALITA ALVES PEREIRA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5011450-3

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ORGÂNICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA : NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Análise Comparativa da Composição Química de Cafés do Cerrado Mineiro e do Sul de Minas”.

ORIENTADOR: PROF. DR. SÉRGIO ANTÔNIO LEMOS DE MORAIS

A Dissertação foi APROVADA em reunião pública realizada na Sala 1G145 do Campus Santa Mônica em 16 de abril de 2004 às 14:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes (IQ/UFU)

Prof. Dr. Francisco José Torres Aquino (UNIT)
(Universidade do Triângulo)

Prof. Dr. Carlos Frederico de Souza Castro (UCB)
(Universidade Católica de Brasília)

Uberlândia, 16 de abril de 2004.

À minha mãe Divina e minhas irmãs
Nayany e Émilly, pelo incentivo, carinho
e compreensão.

À meus avós e familiares.

À meu pai, Silvio (*in memoriam*)

Agradecimentos

À Deus, pela vida e todas as graças concedidas e por permitir que esse trabalho fosse realizado;

Aos Professores Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes e Dr. Evandro Afonso do Nascimento, pelas orientações e contribuições ao desenvolvimento do trabalho, bem como para o meu crescimento profissional;

Aos colegas de laboratório, Grasielle, Débora, Adriana, Keli, Rafael, Roberto Chang, Willian e Geraldo, nos quais encontrei amizade, estímulo e cooperação;

Ao Instituto de Química, pela oportunidade de realizar este curso;

Aos professores, técnicos e funcionários pelas contribuições para o andamento do trabalho;

Ao Professor Dr. Francisco J. T. Aquino, pela contribuição;

À meus familiares e amigos pela confiança e apoio.

"A satisfação está no esforço e não apenas na realização final."

Gandhi

SUMÁRIO

Lista de figuras	VII
Lista de tabelas	IX
Resumo	XI
Abstract	XII
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Um pouco da história do café e aspectos gerais.....	1
1.2 Aspectos botânicos.....	4
1.3 Principais espécies de café.....	4
1.4 Colheita e processamento do café.....	5
1.5 Irrigação	6
1.6 Torrefação.....	9
1.7 Composição química do café.....	10
1.8 O aroma do café.....	11
1.9 Ácidos clorogênicos.....	12
1.10 Trigonelina.....	13
1.11 Cafeína.....	14
1.12 Compostos voláteis.....	14
1.13 Técnicas empregadas nas análises dos compostos químicos voláteis e volatilizáveis do café.....	16
1.13.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG- EM).....	16
1.13.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	16
1.14 Alguns métodos de extração dos compostos voláteis.....	17
1.14.1 Destilação por arraste de vapor em aparelho de Clevenger.....	17
1.14.2 Extração por destilação simultânea em contra-corrente com diclorometano.....	17
1.14.3 Microextração em fase sólida (SPME)	17
1.15 Objetivo.....	18

2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	19
2.1	Umidade.....	19
2.2	Sólidos insolúveis em água.....	19
2.2.1	Sólidos solúveis em água.....	20
2.3	Ensaio espectrofotométrico.....	20
2.3.1	Obtenção dos extrativos polifenólicos com metanol-água 8:2 (v/v)	19
2.3.2	Ensaio de determinação do teor de fenóis totais pelo método Folin-Ciocalteu	20
2.3.3	Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina.....	21
2.4	Análise elementar.....	22
2.5	Extrato aquoso	22
2.6	Determinação de cafeína por gravimetria	22
2.6.1	Extração da cafeína.....	23
2.6.2	Gravimetria.....	23
2.7	Determinação eletrométrica do pH.....	23
2.8	Extração de voláteis por arraste de vapor em aparelho de Clevenger	23
2.9	Extração de voláteis por destilação e extração simultânea em contra corrente com diclorometano (Clevenger modificado).....	23
2.10	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).....	24
2.11	Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	25
2.11.1	Determinação simultânea de trigonelina, ácido clorogênico, ácido nicotínico, ácido cafeico e cafeína	25
2.12	Determinação de grupos metoxílicos.....	26
2.13	Determinação de hidroxilas fenólicas por condutivimetria.....	28
2.14	Remoção de lipídios em extrator de Soxhlet.....	28
2.15	Determinação de proteínas.....	29
2.16	Análise de Componentes Principais	29
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
3.1	Umidade relativa.....	30
3.2	Sólidos insolúveis em água.....	30
3.3	Análise de polifenóis.....	31
3.3.1	Obtenção dos extrativos polifenólicos.....	31
3.3.2	Determinação dos fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu.....	32

3.3.3	Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina.....	34
3.4	Análise elementar.....	36
3.5	Proteínas.....	36
3.6	Extrato aquoso.....	37
3.7	Determinação de cafeína por gravimetria.....	38
3.8	Determinação eletrométrica do pH.....	39
3.9	Determinação simultânea de trigonelina, ácido clorogênico, ácido cafeico, cafeína e ácido Nicotínico.....	40
3.10	Determinação de grupos metoxílicos.....	49
3.11	Determinação de grupos hidroxílicos fenólicos.....	50
3.12	Compostos voláteis.....	52
3.13	Análise de Componentes Principais (PCA).....	76
4	CONCLUSÕES.....	79
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
6	ANEXOS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa das regiões produtoras de café do Estado de Minas Gerais.	2
Figura 2. Sequência do processamento do café.	7
Figura 3 . Estrutura dos ácidos clorogênicos.	12
Figura 4. Reação de decomposição do ácido 5-cafeoilquínico durante a torrefação.	13
Figura 5. Estrutura da Trigonelina.	13
Figura 6. Estrutura da Cafeína.	14
Figura 7. Alguns compostos voláteis detectados no aroma do café torrado.	15
Figura 8. Formação de pirazinas via pirólise de hidroxí-aminoácidos.	15
Figura 9. Aparelho de Clevenger Modificado.	24
Figura 10. Sistema utilizado para determinação dos grupos metoxílicos.	26
Figura 11. Curva analítica de calibração para o ácido gálico.	33
Figura 12. Gráfico comparativo do teor de fenóis totais para diferentes tipos de café analisados.	34
Figura 13. Curva de calibração para a catequina.	34
Figura 14 - Gráfico comparativo do teor de proantocianidinas para os diferentes tipo de cafés analisados.	35
Figura 15. Cromatograma do padrão de trigonelina.	40
Figura 16. Cromatograma do padrão do 5-ACQ (ácido 5-cafeoilquínico).	41
Figura 17. Cromatograma do padrão de ácido cafeico.	41
Figura 18. Cromatograma do padrão de cafeína.	41
Figura 19. Cromatograma do padrão de ácido nicotínico.	42
Figura 20. Curva de calibração para o padrão de trigonelina.	42
Figura 21. Curva de calibração para o padrão de 5-ACQ.	43
Figura 22. Curva de calibração para o padrão de ácido cafeico.	43
Figura 23. Curva de calibração para o padrão de cafeína.	43
Figura 24. Cromatograma líquido do café mole do Cerrado Mineiro.	45
Figura 25 - Percentagem de ácidos clorogênicos encontrado nas amostras de café.	47
Figura 26 - Percentagem de cafeína encontrada nas amostras de café.	47
Figura 27. Percentagem de trigonelina encontrada nas amostras de café.	48
Figura 28 - Percentagem de ácido cafeico encontrado nas amostras de café.	48

Figura 29. Equações representativas das reações que ocorrem na determinação de grupos metoxílicos pelo método Viebock.	49
Figura 30. Gráfico da titulação condutivimétrica do café mole do Cerrado Mineiro.	52
Figura 31. Cromatograma gasoso do café mole do Cerrado Mineiro (Clevenger).	53
Figura 32. Cromatograma gasoso do café duro do Cerrado Mineiro (Clevenger).	54
Figura 33. Cromatograma gasoso do café riado do Cerrado Mineiro (Clevenger).	55
Figura 34. Cromatograma gasoso do café rio do Cerrado Mineiro (Clevenger).	56
Figura 35. Cromatograma gasoso do café mole do Sul de Minas (Clevenger).	57
Figura 36. Cromatograma gasoso do café duro do Sul de Minas (Clevenger).	59
Figura 37. Cromatograma gasoso do café riado do Sul de Minas (Clevenger).	60
Figura 38. Cromatograma gasoso do café rio do Sul de Minas (Clevenger).	61
Figura 39. Cromatograma gasoso do café mole do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).	64
Figura 40. Cromatograma gasoso do café duro do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).	65
Figura 41. Cromatograma gasoso do café riado do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).	66
Figura 42. Cromatograma gasoso do café rio do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).	67
Figura 43. Cromatograma gasoso do café mole do Sul de Minas (Clevenger modificado).	68
Figura 44. Cromatograma gasoso do café duro do Sul de Minas (Clevenger modificado).	69
Figura 45. Cromatograma gasoso do café riado do Sul de Minas (Clevenger modificado).	70
Figura 46. Cromatograma gasoso do café rio do Sul de Minas (Clevenger modificado).	71
Figura 47 - Gráfico matricial de similaridade representativo dos cafés.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Café beneficiado safra 2002/2003, produção final.....	3
Tabela 2. Padrão da bebida para o teste de xicara.....	9
Tabela 3. Condições para a torra de cafés.....	10
Tabela 4. Composição química média do café verde e do café torrado.....	11
Tabela 5. Condições da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	26
Tabela 6. Teor de umidade nas amostras de café.....	30
Tabela 7. Sólidos insolúveis e sólidos solúveis em água.....	31
Tabela 8. Rendimento dos extratos polifenólicos das amostras de café.....	32
Tabela 9. Valores obtidos de fenóis totais, expressos em ácido gálico.....	33
Tabela 10. Rendimento de proantocianidinas, expresso em catequina, pelo método da vanilina.....	35
Tabela 11. Percentagem de CHN, nas amostras de café.....	36
Tabela 12. Conteúdo estimado de proteína nas amostras de café.....	37
Tabela 13. Extrato aquoso de cafés do Cerrado e do Sul de Minas.....	38
Tabela 14. Cafeína pelo método gravimétrico.....	39
Tabela 15. pH das amostras de café, a 25 °C.....	40
Tabela 16. Constituintes identificados nos cromatogramas líquidos das amostras de café.....	46
Tabela 17. Percentagem de grupos metoxílicos no café.....	50
Tabela 18. Volume de NaOH gasto na titulação condutivimétrica das amostras de café.....	51
Tabela 19. Valores obtidos para grupo hidroxílicos fenólico total por titulação condutivimétrica.....	51
Tabela 20. Constituintes do café mole do Cerrado Mineiro, obtido por destilação por arraste de vapor em aparelho de Clevenger.....	53
Tabela 21. Constituintes do café duro do Cerrado Mineiro (Clevenger).....	54
Tabela 22. Constituintes do café riado do Cerrado Mineiro (Clevenger).....	55
Tabela 23. Constituintes do café rio do Cerrado Mineiro (Clevenger).....	56
Tabela 24. Constituintes do café mole do Sul de Minas (Clevenger).....	57
Tabela 25. Constituintes do café duro do Sul de Minas (Clevenger).....	59
Tabela 26. Constituintes do café riado do Sul de Minas (Clevenger).....	60
Tabela 27. Constituintes do café rio do Sul de Minas (Clevenger).....	61

Tabela 28. Valores encontrados para furfural e derivados e os derivados de pirazina nas amostras de café.	62
Tabela 29. Percentagem dos compostos predominantes nas amostras analisadas (Clevenger).	63
Tabela 30. Constituintes do café mole do Cerrado Mineiro, obtido por meio de extração simultânea em contra corrente com diclorometano (Clevenger modificado).	64
Tabela 31. Constituintes do café duro do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).	65
Tabela 32. Constituintes do café riado do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).	66
Tabela 33. Constituintes do café rio do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).	67
Tabela 34. Constituintes do café mole do Sul de Minas (Clevenger modificado).	68
Tabela 35. Constituintes do café duro do Sul de Minas (Clevenger modificado).	69
Tabela 36. Constituintes do café riado do Sul de Minas (Clevenger modificado).	70
Tabela 37. Constituintes do café rio do Sul de Minas (Clevenger modificado).	71
Tabela 38. Compostos voláteis mais presentes nas amostras de café analisadas. .	73

Resumo

O café (*Coffea Arabica*) é um dos produtos agrícolas que movimentam o agronegócio do país, a safra de 2002/2003 registrou um total de 48480 mil sacas beneficiadas, além de ser uma das bebidas mais populares e mais consumidas no mundo. Pela sua importância e presença no cotidiano de todos, é necessário que o produto seja de qualidade e espera-se que apresente características agradáveis de aroma e sabor.

A presente dissertação apresenta o estudo da composição química de cafés (*Coffea Arabica*) produzidos nas regiões do Cerrado Mineiro e do Sul de Minas Gerais, as principais do Estado, que é o maior produtor de café do país.

As amostras de café, previamente classificados em Mole, Duro, Riado e Rio, foram torradas no padrão “torra americana” (fraca) e moídas em moinho caseiro.

As análises por cromatografia líquida de alta eficiência indicaram que os cafés de classificação Mole apresentaram valores superiores de ácidos clorogênicos: 43,36 e 35,52 mg g⁻¹ para cerrado e sul, respectivamente. O mesmo foi observado para os compostos: cafeína, 16,04 e 13,13 mg g⁻¹; trigonelina 15,60 e 12,20 mg g⁻¹. O ácido cafeico está presente em quantidades menores que 1,82 mg g⁻¹, em todas as amostras.

Os compostos voláteis identificados por cromatografia gasosa-espectrometria de massas foram submetidos a análise de componentes principais (PCA) que permitiu indicar as substâncias (quinze) com maior participação na discriminação nas amostras, entre elas, a 2- metilpirazina, o pirrol, o tolueno, o furfural, entre outros. O gráfico matricial de similaridade mostra claramente a separação das amostras de classificação Mole do Sul e do Cerrado das demais amostras.

Os resultados obtidos nesse estudo demonstram que os cafés de melhor classificação (Mole e Duro), e que portanto são de melhor qualidade, apresentam uma composição química mais expressiva que os cafés de classificação inferior (Riado e Rio), e vem contribuir os estudos, que visam estabelecer relações entre a atual classificação do café (prova da xícara) e a sua composição química, além de fornecer dados para caracterizar o café produzido nas regiões do Cerrado e do Sul de Minas Gerais.

Abstract

The coffee (*Arabica Coffea*) is one of the agricultural products that they move the agrobusiness of the country, the crop of 2002/2003 registered a total of 48480 thousand bags beneficiaries, besides being one of the most popular beverage and more consumed in the world. For its importance and presence in the daily life of everybody, it is necessary that the product is of quality and it is expected that presents pleasant characteristics of aroma and flavor.

This dissertation presents the study of the chemical composition of coffees (*Arabic Coffea*) produced in the “Cerrado Mineiro” areas and in the South of Minas Gerais, the main procedures of the State, that is the largest producing of coffee of the country.

The coffees, previously classified in: Soft, Hard, Riado and River, they were toasted in it toasts American (weak) and ground in homemade mill.

The HPLC analysis indicated that the coffees of Soft classification presented superior values of chlorogenic acid, 43,36 and 35,52 mg g⁻¹ for Cerrado and South, respectively. The same was observed for the compounds: caffeine, 16,04 and 13,13 mg g⁻¹; trigonelline 15,60 and 12,20 mg g⁻¹. The caffeic acid is present in smaller amounts than 1,82 mg g⁻¹, in all the samples.

The volatile compositions identified for GC-MS were submitted the principal components analysis (PCA) that indicate the substances (fifteen) with larger participation in the discrimination of the samples, among them, 2 - metilpirazina, pirrol, tolueno, furfural, and others. The matricial graphic shows the separation of the samples of Soft classification of the South clearly and of the Cerrado of the other samples.

The results obtained in this study demonstrate that coffees of better classification, and that therefore they are of better quality, present a more expressive composition than the coffees of inferior classification, and it comes to complement the studies that seek to establish relationships between the current classification of the coffee and its chemical composition, besides supplying data to characterize the coffee produced in the areas of the Cerrado and of the South of Minas.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1- Um Pouco da História do Café e Aspectos Gerais.

O *Coffea arabica*, nome científico da principal espécie cultivada no Brasil e no mundo, é originário das regiões montanhosas da Etiópia, denominada anteriormente Abissínia, pertencente ao Continente Africano.

A chegada do café ao Brasil data de 1727, quando o sargento-mor Francisco de Mello Palheta trouxe algumas mudas da Guiana Francesa [13]. 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 o ano de 1830 o açúcar e o algodão desfavoreciam a plantação de cafezais. Era uma época em que os grandes centros controladores do mercado mundial situavam-se em Londres e Amsterdam. Foi então que os Estados Unidos, recém-independente, passou a ser um grande consumidor do produto, preferindo negociar diretamente com quem não fosse colônia, nem da Inglaterra, nem da Holanda. Passando então a comprar café brasileiro, o que promoveu um grande estímulo à lavoura. O café, no entanto, 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 [30].

As primeiras grandes fazendas de café instalaram-se no Rio de Janeiro, espalhando-se pelo interior até alcançar São Paulo. No começo da década de 1840 o café ultrapassava o açúcar na exportação brasileira, e formavam-se no Rio de Janeiro e no Vale do Paraíba, as imensas fortunas dos barões do café, que seriam os sustentáculos do Império até a proclamação da República, em 1889. Do Vale do Paraíba o café subiu o curso do rio entrou em São Paulo, alcançando o Oeste paulista, onde encontraria na terra roxa o solo ideal para seu cultivo. Chegou ao mesmo tempo na Zona da Mata mineira.

O Porto de Santos, que fez a primeira remessa de café para o exterior em 1792, passou a ser o primeiro centro de exportação na década de 1860.

Em termos de organização, no entanto a lavoura do café seguiu os mesmos moldes tradicionais da agricultura no Brasil: exploração em larga escala, baseada na escravidão, grandes propriedades monoculturais. O isolamento das fazendas, no entanto, diminuiu graças ao desenvolvimento das vias férreas, a partir de 1850, como a São Paulo Railway, atual Santos–Jundiaí, que proporcionou grande impulso ao café paulista.

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial desses grãos, sendo capaz de produzir de 30 a 35 milhões de sacas de café por ano. Esses números, porém, não representam em sua totalidade cafés de extrema qualidade, segundo Ernesto Illy, fundador da torrefadora italiana Illy [11].

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 desses grãos. Minas Gerais conta com três grandes regiões cafeeiras: Sul, Zona da Mata (engloba a região do Jequitinhonha e a região de montanhas) e Cerrado (Figura 1) [42]. A produção final da safra 2002/2003 revelou que o Estado foi responsável por 25.140 milhões de sacas beneficiadas, do total de 48.480 milhões de sacas da produção nacional. Segundo dados do Ministério da Agricultura [12], a região Sul produz 52,50% do café do Estado de Minas, a região da Zona da Mata, 27,22% e o Cerrado Mineiro 20,28% (dados referentes a safra 2002/2003). A Tabela 1 apresenta os dados referentes ao total de café beneficiado no Brasil por Estado.

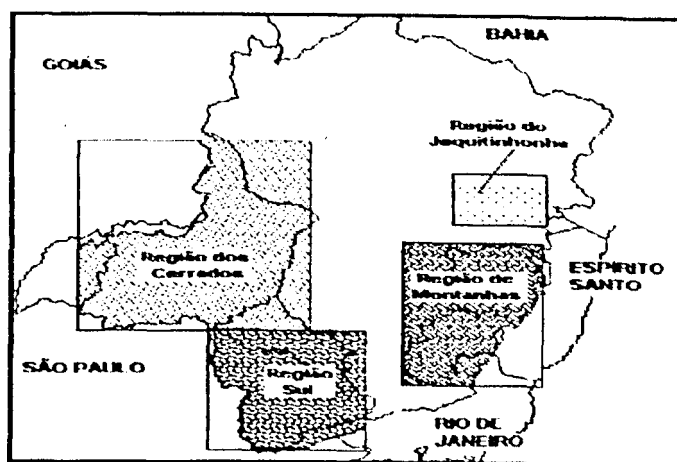


Figura 1. Mapa das regiões produtoras de café do Estado de Minas Gerais.[42]

Tabela 1– Café beneficiado safra 2002/2003, produção final.[14]

UF/REGIÃO	PRODUÇÃO			PRODUTIVIDADE (sacas por hectare)
	Arábica	Robusta	Total	
Minas Gerais	25.100	40	25.140	23,50
Sul/Oeste	13.200	-	13.200	24,22
Cerrado (Triângulo/Alto Paranaíba)	5.100	-	5.100	28,81
Zona da Mata/Jequitinhonha	6.800	40	6.840	19,66
Espírito Santo	2.500	6.825	9.325	17,63
São Paulo	5.800	-	5.800	25,78
Paraná	2.340	-	2.340	18,28
Bahia	1.750	550	2.300	22,33
Rondônia	-	2.100	2.100	12,73
Mato Grosso	60	430	490	13,28
Pará	-	310	310	15,90
Rio de Janeiro	240	15	255	20,43
Outros	160	260	420	19,19
Brasil	37.950	10.530	48.480	20,98

Convênio: MAPA-S.P.C./CONAB

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, fazem com que apresentem duas e até três floradas por ano [40].

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

no ano [41]. Nessa região, a tecnologia da irrigação foi de fundamental importância para o desenvolvimento da cultura cafeeira.

1.2. Aspectos Botânicos

O cafeeiro é uma planta de porte arbóreo, tropical de altitude, adaptada a clima úmido, de temperaturas amenas [53], cuja classificação botânica [40] é:

- Grupo: plantas Fanerógramas;
- 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 [40] apresenta 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.

Para o consumo, a parte do cafeeiro que tem maior importância é o fruto, normalmente com duas sementes. Quando o fruto está maduro, é comumente chamado de “cereja”.

1.3. Principais espécies de café.

A espécie de café mais cultivada em todo o mundo, é o café arábica, mas outras espécies do gênero *Coffea* são cultivadas em diversos locais do mundo.

O *Coffea arabica* é originário da Etiópia onde é encontrado em estado silvestre. Suas características principais são a boa produção e bebida fina e acentuada.

Encontrado na África tropical, o *Coffea canephora*, também conhecido como *coffea robusta* é conhecido mundialmente por sua bebida neutra e bastante produtiva que serve de lastro (base) nas ligas (blends).

O *Coffea libérica* é originário da África ocidental, a muito cultivado na república da Libéria, donde provém o seu nome. Todas as partes deste cafeeiro são maiores que as do *Coffea arabica*. Floresce durante todo o ano e seu fruto necessita de um ano para completo desenvolvimento.

A espécie *Coffea excelsa* é considerada o maior dos cafeeiros, atingindo de 8 a 15 metros de altura, produzindo porém frutos miúdos. Foi encontrado na Nigéria –África, em 1903, no Lago Chad.

O *Coffea stenophylla* é cultivado na África Ocidental, onde foi encontrado. É conhecido por “Rionunez”.

Conhecido por cafeeiro do Congo, o *Coffea congensis* é encontrado no Rio Congo, preferindo as terras sujeitas a inundações.

1.4 - Colheita e Processamento do café.

A qualidade da bebida 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 [18]. 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 torração do grão.

A época de colheita e o modo pelo qual é efetuada exercem grande influência sobre a qualidade do café [9].

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 [53].

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. A colheita a dedo consiste na coleta apenas dos frutos maduros, sendo indicada para regiões em que a maturação é muito desuniforme ou onde o período de colheita é chuvoso. Na derriça manual, o colhedor corre a mão parcialmente fechada ao longo do ramo, recolhendo todos os tipos de frutos. A derriça das cerejas pode ser realizada ao chão ou em lençóis de pano, colocados debaixo do cafeeiro.

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 processamento do café.

O processamento do café pode ser executado por via seca (café seco de terreiro) ou via úmida (cafés descascados e despulpados).

A Figura 2, mostra o processamento do café, desde a colheita até a classificação e comercialização.

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 [53].

1.5 - Irrigação.

A irrigação dos cafezais é uma prática usada em regiões como o Cerrado no Triângulo Mineiro e o Nordeste do Brasil, por exemplo, que apresentam problemas de deficiência hídrica no período de florescimento e frutificação do cafeeiro. Nos sistemas de irrigação usados em cafezais, destacam-se : irrigação localizada (por gotejamento, microaspersão), aspersão (autopropelida ou convencional) e sistemas simplificados (mangueiras simples ou perfuradas). [40] É importante identificar a época, a frequência de irrigação e a quantidade de água a ser usada, para o melhor aproveitamento dessa prática.

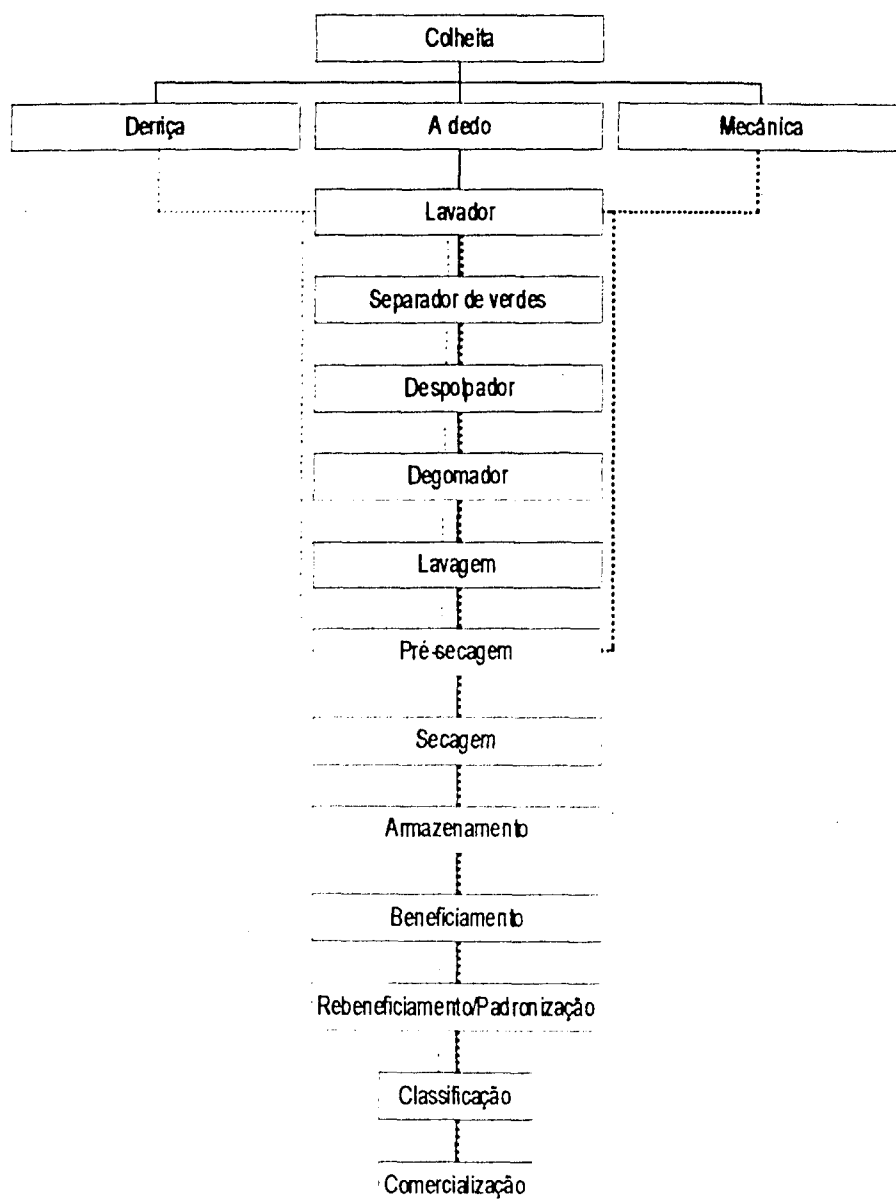


Figura 2. Sequência do processamento do café [40].

Se os frutos forem processados por via úmida, eles seguem para o despolpador, onde será retirada a casca e parte da mucilagem; é realizada então a degomagem, que é a remoção da mucilagem (goma açucarada, rica em pectina, muito higroscópica, que fica entre a casca e as sementes de café; “polpa”) por fermentação natural ou por meios mecânicos, químicos ou sua combinação. Um aspecto que difere nos três sistemas - o café seco natural, o cereja descascado e o 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 cereja despolpado será

mais fraco e com menos corpo, pois o café foi torrado sem os revestimentos que dão sabores ao grão. O cereja descascado tem um corpo intermediário entre os dois. A diferença no processamento do café cereja descascado e do despulpado, é que, no primeiro, ocorre a retirada da casca, e o grão permanece com uma boa parte da mucilagem; no segundo a retirada da casca é seguida da fermentação da mucilagem e lavagem dos grãos [41].

Na degomagem por fermentação natural, ocorre a fermentação láctica, 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 despulpado, no máximo 24 horas após a colheita. 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.

Ao 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 seca deve ter cerca de 20% de umidade.

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 pré-secagem 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 [40,41].

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 despulpado ou descascado) em café beneficiado ou café verde.

A classificação é uma operação importante em nível comercial, pois através dela é determinada a 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 xicara, onde degustadores avaliam diversos aspectos do produto final. Dentre esses aspectos destacam-se: doçura, acidez, amargor, corpo e aroma. Definido esses parâmetros (Tabela 2), a bebida é classificada em: estritamente mole, mole, dura, riada, rio e rio zona.

Tabela 2. Padrão da bebida para o teste de xicara.

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.

1.6 - 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. A pirólise é uma

reação química na qual ocorrem simultaneamente degradação e síntese de compostos. [11]

A qualidade da bebida é influenciada diretamente pelo grau de torra ao qual os grãos são submetidos.

Sob temperatura alta, entre 185 e 240 °C (zona de torração) é alcançada a formação total do aroma, temperaturas mais altas provocam a perda de aromas e gostos [43].

Quanto mais alta a temperatura final da torrefação, menos desejável será o aroma e mais forte o amargor. Da mesma forma, temperaturas de torrefação baixas não desenvolvem inteiramente aromas desejáveis [40].

As torras são, geralmente, classificadas em forte, média e fraca. A Tabela 3 apresenta as condições para a realização da torração de cafês [43].

Tabela 3. Condições para a torra de cafês. [43]

Torra	Temperatura final (°C)	Tempo (min)	Cor dos grãos
Fraca	120 (± 5)	5	Marrom claro
Média	135 (±5)	15	Marrom escuro
Forte	145 (±5)	27	Preto

1.7 - Composição Química do Café.

A qualidade do café está diretamente relacionada com suas propriedades organolépticas [20]. Um fator que vem se mostrando de grande e fundamental importância na classificação e caracterização do café é a identificação da composição química mais detalhada desse produto. Encontra-se na

Tabela 4, a relação de alguns constituintes presentes no café verde e torrado, respectivamente. Estudos sobre os compostos voláteis e os presentes na bebida vem sendo desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa, bem como por vários outros no país. Esses estudos visam encontrar subsídios científicos para a classificação que hoje é feita exclusivamente por degustadores.

Tabela 4. Composição química média do café verde e do café torrado [41].

	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%	
Ácido Clorogênico	6,8%	4,5%
Substâncias nitrogenadas	12%	
Substâncias não nitrogenadas	18%	
Cinzas	4,1%	4,5%
Derivados de glucídios		30%
Lipídios		14%
Protídios		14%
Extrato hidrossolúvel		24-27%

1.8 - O aroma do café.

O aroma do café é formado por uma mistura extremamente complexa de inúmeros compostos voláteis que apresentam qualidades de aroma, intensidades e concentrações diferentes [63]. Dessa maneira, a contribuição de cada um desses compostos voláteis para o aroma final do café é bem variada [42].

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 [63].

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 extremamente forte. Outras pirazinas fornecem aromas de nozes, matéria queimada, entre outros [64]. Nem

sempre os compostos que se apresentam em maior quantidade, no café, são os que mais contribuem para o aroma.

1.9 - Ácidos Clorogênicos

O composto conhecido por ácido clorogênico é o ácido 5-cafeoilquínico, que faz parte do grupo de compostos que representa de 6 a 8% da composição do grão de café, os ácidos clorogênicos.

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 opióides [48,50].

Pesquisas realizadas por LIMA [46] indicam que os ácidos clorogênicos podem bloquear o processo de produção da dopamina, que é estimulado por substâncias como o álcool e as drogas [37]. 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) [21,57,58]. NOGUEIRA e TRUGO [47] quantificaram os isômeros de ácido clorogênico em cafés solúveis. A figura 3 mostra a estrutura dos ácidos clorogênicos.

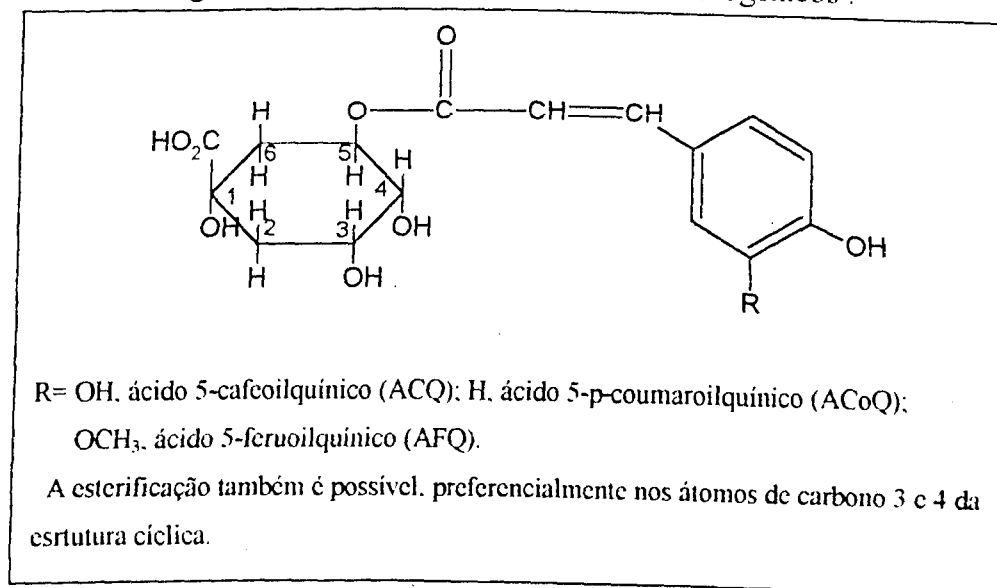


Figura 3 . Estrutura dos ácidos clorogênicos.

Uma idéia geralmente aceita é que o café arábica tem um conteúdo de ácidos clorogênicos menor que o robusta [57]. Os ácidos clorogênicos reagem durante a torrefação produzindo compostos ácidos e outros derivados fenólicos tais como o ácido cafeico e, que também podem contribuir para o aroma do café [38,61](Figura 4).

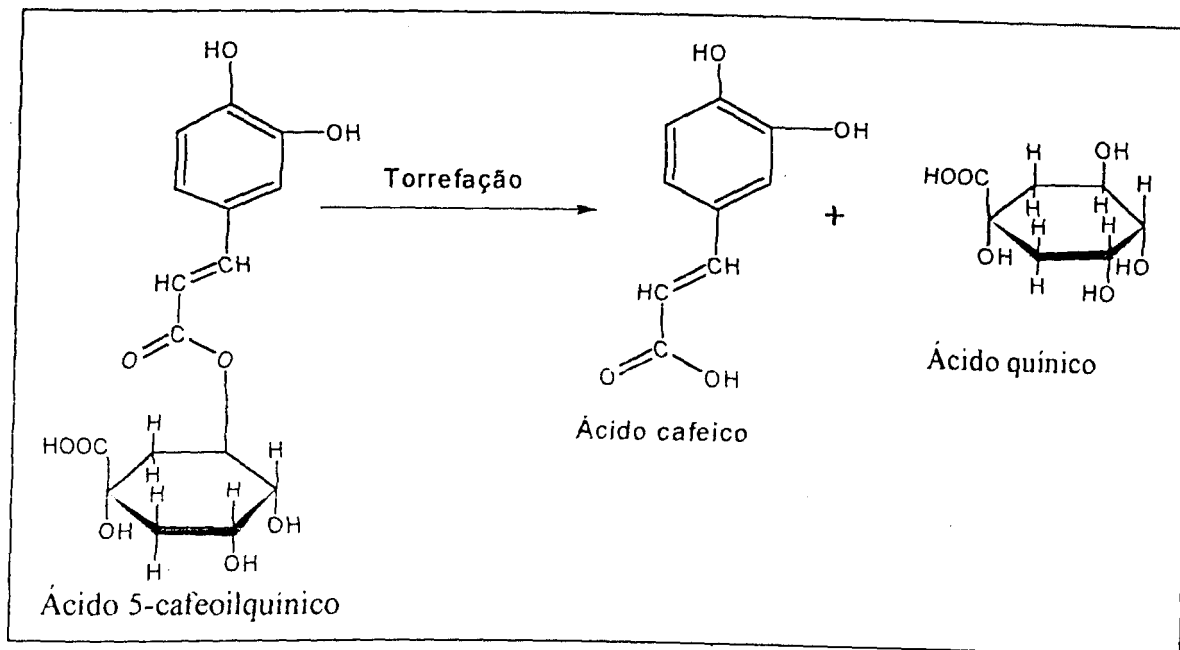


Figura 4. Reação de decomposição do ácido 5-cafeoilquinico durante a torrefação.

1.10 - Trigonelina

A trigonelina (Figura 5) é um composto nitrogenado encontrado em maiores quantidades no café verde. O processo de torração dos grãos pode diminuir em até 70% a presença desse alcalóide. O composto é transformado em diversos produtos voláteis, formando principalmente piridinas e pirróis [46]. Na literatura são encontrados trabalhos que também relacionam a trigonelina como precursora do ácido nicotínico [17,64,65].

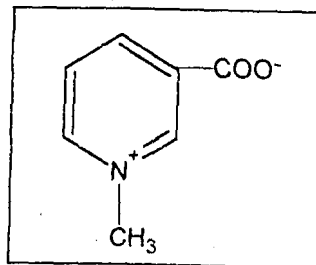


Figura 5 - Estrutura da Trigonelina.

1.11 - Cafeína

Foi a primeira substância, presente no café, a ser descoberta em 1920 e é também a mais estudada e conhecida, devido as suas conhecidas propriedades fisiológicas e farmacológicas, principalmente em relação ao seu efeito na redução do sono e às suas propriedades estimulantes [47]. A cafeína (Figura 6) compõe cerca de 1 a 2,5% (para o café arábica) do total da bebida do café e apresenta estabilidade térmica durante o processo de torrefação [28].

A cafeína é hoje considerada como a substância psicoativa mais consumida em todo o mundo. Através de suas fontes comuns na dieta, que são chá, café, produtos de chocolate e refrigerantes. Entre os alimentos que contém este alcalóide, o café é o que mais contribui para a sua ingestão [16,37].

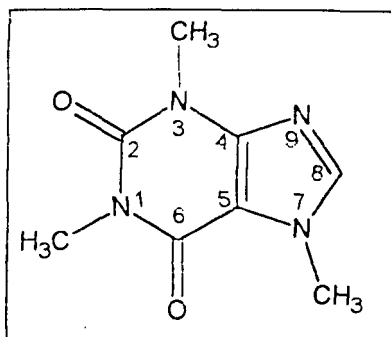


Figura 6. Estrutura da Cafeína.

São relatados na literatura [5,19,21,57,58,60,65] diversos procedimentos para a análise desta substância presente na bebida do café, por métodos químicos e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Alguns desses estudos fazem a determinação simultânea com outros compostos, enquanto que outros a fazem isoladamente.

1.12 - Compostos voláteis.

Uma revisão dos constituintes voláteis no café torrado [63,64], cita diversas classes de substâncias que compõe o aroma do café. Os compostos voláteis são formados durante a torrefação, por diversas reações, entre elas estão as reações conhecidas como as de Maillard (condensação da carbonila de um

glicídio com um grupamento amino de um aminoácido). Na Figura 7 se encontram alguns dos compostos voláteis presentes no café torrado e que possuem forte impacto no aroma do café. De acordo com alguns autores, os hidroxiaminoácidos sofrem descarboxilação e dimerização para formarem os compostos voláteis (Figura 8) [63].

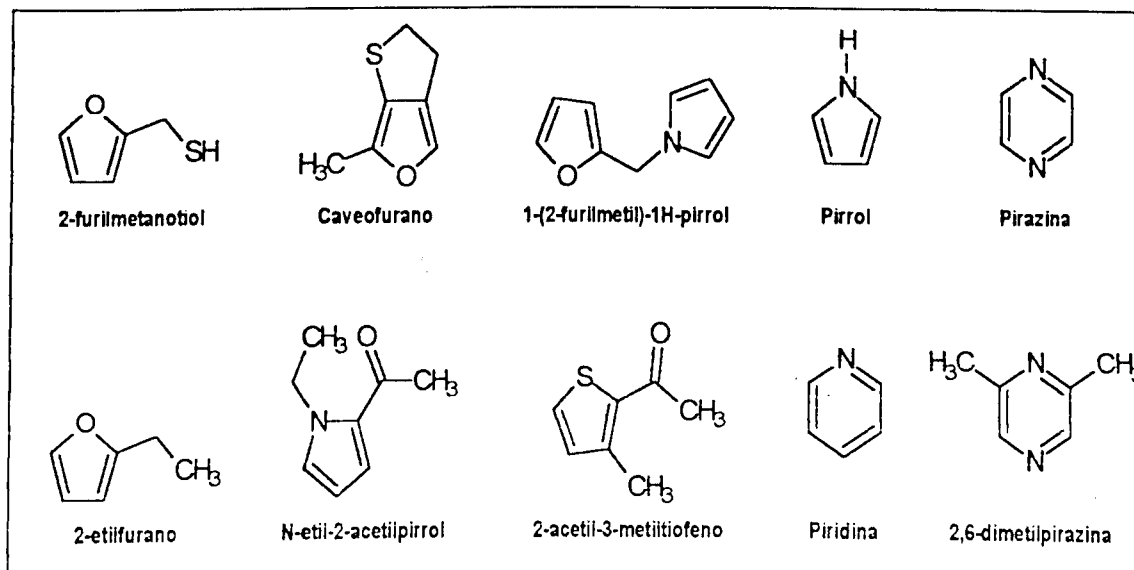


Figura 7. Alguns compostos voláteis detectados no aroma do café torrado [52].

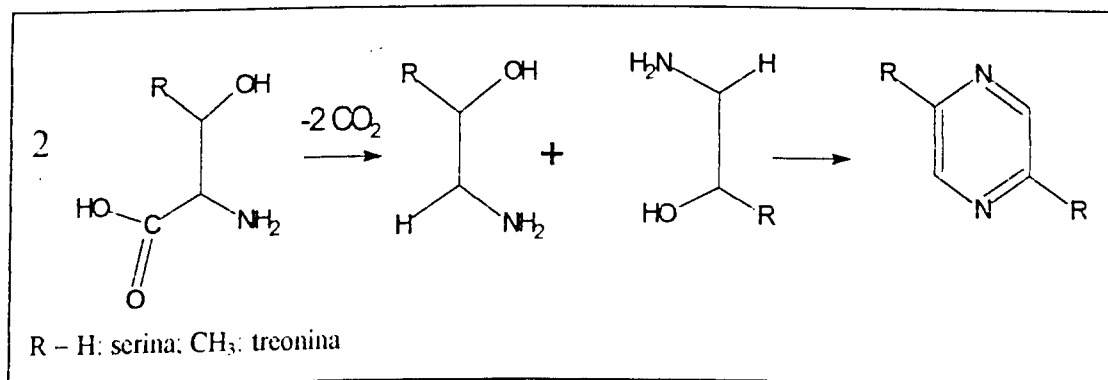


Figura 8. Formação de pirazinas via pirólise de hidroxiaminoácidos.

1.13 - Técnicas Empregadas nas Análises dos Compostos Químicos voláteis e volatilizáveis do Café.

1.13.1 -Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas tem se mostrado como uma técnica de grande valia na análise dos compostos voláteis presentes no café. Uma parte significativa dos compostos voláteis apresentam baixa massa molecular. Técnicas, como a derivatização com o BSTFA (bis-trimetil-silil-trifluoroacetamida), permitem que compostos não voláteis, possam ser volatilizados e detectados por CG-EM.

O estudo dos voláteis por meio de amostradores automáticos de “headspace” da amostra e da técnica de CG-EM, tem permitido boa resolução dos picos e redução no tempo de análise [4,38,52,62,63], como a técnica não requer concentração dos aromas, as proporções naturais são mantidas.

A técnica de cromatografia gasosa-olfatometria (CG-O) tem sido usada para determinar a potência e o atributo sensorial de cada odorante chave [27] do café. Outros estudos, usando modelos de aroma por dissolução de padrões de odorantes chave em água, para obter soluções com o perfil aromático semelhante aos da mistura de café, também tem sido realizados.

1.13.2 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência [5,19,21,47,57,58,65] têm possibilitado a separação de misturas complexas com alto grau de resolução e o acompanhamento dos espectros de UV das substâncias. Nas análises de café, 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, tem permitido o desenvolvimento de vários estudos a respeito da composição química do café.

1.14 - Alguns Métodos de Extração dos Compostos Voláteis.

1.14.1 - Destilação por arraste de vapor em aparelho de Clevenger.

Consiste em uma técnica de fácil utilização, porém dispense uma grande quantidade de amostra além de um tempo maior para a extração dos voláteis. Utilizando o aparelho de Clevenger, a extração dos voláteis com o solvente (diclorometano) é feita após terminada a destilação por arraste de vapor, o que, devido ao tempo gasto, pode levar a perdas de substâncias que constituem o aroma do café.

1.14.2 - 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 micro escala, desenvolvido por GODEFROOT et al. [32], permite a utilização de uma quantidade reduzida de amostra e de solvente. O método permite a análise do óleo essencial em um tempo menor que quatro horas, incluindo a preparação da amostra e a análise por CG-EM [2].

1.14.3 - Microextração em fase sólida (SPME) [6,10,66] .

A microextração em fase sólida é uma técnica de extração e pré-concentração introduzida no início da década de 90. A primeira descrição do uso de SPME por ARTHUR e PAWLISZUN [6], usava fibras óticas recobertas com polidimetilsiloxano (PDMS), que atuava como meio extrator.

Atualmente encontram-se aplicações da técnica em diferentes áreas como análise ambiental de solos, água, alimentos, produtos naturais e farmacêuticos, análise clínica e forense.

A SPME-CG-EM foi utilizada no isolamento e identificação dos principais constituintes voláteis responsáveis pelo aroma de cupuaçu, cajá, siriguela e graviola.

A SPME em “headspace” extrai um maior número de componentes do aroma quando comparada com o “headspace” estático convencional .

1.15 - Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo identificar os compostos presentes nos cafés produzidos em duas grandes regiões produtoras do Estado de Minas Gerais: o Cerrado Mineiro e o Sul de Minas, fazendo comparações entre a origem e as classificações dos cafés, com sua composição química, visando contribuir com os estudos que já existem e que vêm sendo desenvolvidos sobre o tema.

Capítulo 2

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Foram utilizados grãos torrados de cafés da espécie *Coffea Arabica*. As amostras de café foram torradas em forno Pielinho, utilizando-se de torra fraca (5 min., 120 °C) e fornecidas pela Cooperativa dos Cafeicultores de Araguari – MG.

Os ensaios foram realizados no laboratório de Química da Madeira da Universidade Federal de Uberlândia. As análises de CHN foram feitas no Instituto de Química da USP- São Paulo, as análises de PCA foram feitas no Departamento de Química da Universidade Católica de Brasília.

As massas de cafés, utilizadas nos experimentos referem-se às massas secas. Todos os ensaios foram feitos em duplicata.

2.1 Umidade

O acompanhamento da redução do teor de umidade com o decorrer do tempo de armazenamento foi realizado pelo método gravimétrico (perda de peso), conhecendo-se o teor de umidade inicial da amostra.

Para determinação da umidade existente no café torrado, utilizou-se uma balança de luz infravermelha da marca Kett, modelo FD-600. Para esse monitoramento as amostras de 1,000 g foram deixadas em estufa a uma temperatura de 105 °C (± 1 °C) por 15 minutos, até peso constante.

2.2 Sólidos insolúveis em água [36]

1,00 g da amostra de café torrado e moído foi colocada em um béquer com 8,00 mL de água quente. A mistura foi aquecida até ebulição. A água perdida na evaporação foi sendo substituída. Transcorrido o tempo de 20 minutos, a mistura foi filtrada (filtração a vácuo) em filtro de papel Whatman nº 4 e lavada com 32,00 mL de água quente. O filtro com os sólidos insolúveis, foi então levado à estufa a 105 °C por 15 horas, sendo então resfriado em dessecador e pesado.

2.2.1 Sólidos solúveis em água

Os sólidos solúveis em água foram determinados por diferença (massa total de café – massa de sólidos insolúveis).

2.3 Ensaios espectrofotométricos

2.3.1 Obtenção dos extrativos polifenólicos com metanol-água 8:2 (v v⁻¹)

1,00 g de café torrado foi colocado em um béquer com 30,00 mL da mistura metanol-água. A mistura foi deixada por 24 horas em temperatura ambiente, com agitação e no escuro. Foi então filtrada. Do filtrado obtido retirou-se uma alíquota de 1,00 mL para cálculo de rendimento. Essa alíquota foi levada a secar em um béquer previamente tarado e sua massa foi pesada após 18 horas em estufa a 105 °C. O restante do filtrado obtido foi evaporado a temperatura menor que 40 °C para eliminar o metanol.

2.3.2 Ensaio de determinação do teor de fenóis totais pelo método Folin-Ciocalteu

Retirou-se 0,10 mL do extrato bruto e diluiu-se com água até o volume de 50,00 mL. Desta solução retirou-se uma alíquota de 0,50 mL que foi transferida para um tubo de ensaio. Adicionou-se 2,50 mL de uma solução aquosa do reativo de Folin-Ciocalteu a 10% e 2,00 mL de uma solução de carbonato de sódio a 7,5%. Manteve-se esta mistura em um banho de água a uma temperatura de 50 °C por 5 minutos. Esfriou-se a amostra e fez-se a medida de sua absorvância a 760 nm contra um branco. Juntamente com essas medidas, fez-se a preparação de uma curva analítica de calibração com soluções aquosas de ácido gálico (1-50 µg mL⁻¹). As soluções para a construção da curva passam pelas mesmas condições das amostras.

➤ Preparo das soluções:

Solução de carbonato de sódio 7,5% :

Dissolveu-se 18,75 g de carbonato de sódio em água destilada, em um béquer. Transferiu-se para um balão volumétrico de 250,0 mL e completou-se o volume com água.

Solução de ácido gálico $50\mu\text{g mL}^{-1}$:

Pesou-se 5,00 mg de ácido gálico, a massa foi transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL. A partir desta solução foram feitas diluições para as concentrações de 1, 10, 20,30 e $40\mu\text{g mL}^{-1}$.

2.3.3 Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina.

Retirou-se 0,10 mL do extrato bruto e diluiu-se com água até o volume de 10,00 mL. Em um tubo de ensaio, colocou-se 1,00 mL do extrato diluído e adicionaram-se 2,00 mL de uma solução recém preparada de vanilina em ácido sulfúrico 70% na concentração de $0,01\text{ g mL}^{-1}$. Aqueceu-se a solução resultante em banho de água a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos. Mediu-se a absorvância a 500 nm. Juntamente com os extratos, preparou-se uma curva de calibração com catequina em diversas concentrações na faixa de $2,5\text{-}40\mu\text{g mL}^{-1}$. Tanto as amostras quanto os padrões da curva de calibração passaram pelo mesmo tratamento. A leitura foi feita contra um branco.

➤ Preparo das soluções:

Solução de vanilina $0,01\text{ g mL}^{-1}$, em ácido sulfúrico 70% (v v⁻¹):

A solução de ácido sulfúrico foi preparada, em um balão volumétrico de 50,00 mL, com 35,00 mL do ácido e 15,00 mL de água destilada.

Pesou-se 0,500 g de vanilina, que foi colocada em um balão volumétrico de 50,00 mL. Neste balão foi adicionada a solução de ácido sulfúrico 70%, até completar o volume.

Solução de catequina $50\mu\text{g mL}^{-1}$:

Pesou-se 5,00 mg de catequina, a massa foi transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL. A partir desta solução foram feitas diluições para as concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e $40\mu\text{g mL}^{-1}$.

2.4 Análise elementar

As análises de CHN foram realizadas no Laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP, São Paulo.

2.5 Extrato aquoso

Em um balão de fundo chato foram colocados 2,00 g da amostra de café torrado. Adicionou-se 200,0 mL de água quente, aquecendo em refluxo por 1 hora. O conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 500,0 mL. O balão onde foi feito o refluxo foi lavado com 100,0 mL de água quente e esta foi colocada no balão volumétrico. Resfriou-se o balão, o volume foi completado com água e então filtrado. Transferiu-se 50,00 mL do filtrado para um béquer, previamente tarado, sendo colocado em banho-maria até a secagem. O béquer foi colocado em estufa a 105°C, por 1 hora, resfriado em dessecador e pesado. As operações de aquecimento e resfriamento foram repetidas até que o peso ficasse constante.

2.6 Determinação de cafeína por gravimetria [36].

2.6.1 Extração da cafeína

2,00 g da amostra foram colocadas em um béquer. Adicionou-se, cuidadosamente, 4,00 mL de ácido sulfúrico, homogenizando a solução. A mistura foi aquecida em banho-maria por 15 minutos. Foi adicionado 50,00 mL de água quente e aqueceu-se por mais 15 minutos. Filtrou-se a quente. O béquer e o filtro foram lavados com 3 porções de 10,00 mL de água quente acidulada com ácido sulfúrico. O filtrado e as águas de lavagem foram recolhidos em um funil de separação. Após resfriamento, foram colocado 30,00 mL clorofórmio sob agitação e esperou-se a separação das camadas. A camada clorofórmica foi decantada através de um filtro umidecido com clorofórmio, para um balão de fundo chato, previamente tarado. A extração com clorofórmio foi repetida com mais 3 porções de 30,00 mL. Os extratos foram reunidos no balão e o clorofórmio destilado até reduzir o volume a cerca de 20,00 mL.

2.6.2 Gravimetria

O balão com 20,00 ml de clorofórmio, (onde estava contida a cafeína extraída), foi levado a banho-maria até secura. Aqueceu-se em estufa a 100 °C, por 1 hora, resfriou-se em dessecador e pesou-se. As operações de aquecimento e resfriamento foram repetidas até que o peso ficasse constante.

2.7 Determinação eletrométrica do pH [36].

Pesaram-se 10,00 g da amostra que foram transferidas para um Erlenmeyer de 250,0 mL, seco, com o auxílio de 100,0 mL de água a 25°C, recentemente fervida. O conteúdo do frasco foi agitado até que as partículas ficassem uniformemente suspensas. Agitou-se o frasco, ocasionalmente por mais 30 minutos. Após esse tempo, como não houve dissolução completa, a mistura foi deixada em repouso por 10 minutos. O líquido sobrenadante foi decantado para um frasco seco e o pH foi imediatamente determinado eletrometricamente. Foi utilizado um aparelho medidor de pH da marca Digimed.

2.8 Extração de voláteis por destilação por arraste de vapor em aparelho de Clevenger.

Em um balão foram colocados 500,0 mL de água destilada e 50,00 g da amostra de café torrado, previamente submetido a extração no Soxhlet. O sistema foi aquecido, até a ebulição por 8 horas. O óleo extraído foi lavado com diclorometano e, posteriormente concentrado para a análise no CG-EM.

2.9 - Extração de voláteis por destilação e extração simultânea em contra corrente com diclorometano (Clevenger Modificado) [32].

3,00 g da amostra de café torrado e moído foram introduzidos no balão A, contendo 20,00 mL de água destilada. No balão B, foi colocado 1,00 mL de diclorometano. Em ambos foram colocadas pedras de ebulição. Antes de iniciar a ebulição, 1,50 mL de diclorometano e 1,50 mL de água destilada foram introduzidos na coluna C para ocorrer a troca de componentes no sistema de fases

aquosa e orgânica. O sistema foi aquecido por 1 hora e 30 minutos. O óleo obtido foi concentrado e injetado no CG-EM. A Figura 9 apresenta o aparelho de Clevenger modificado.

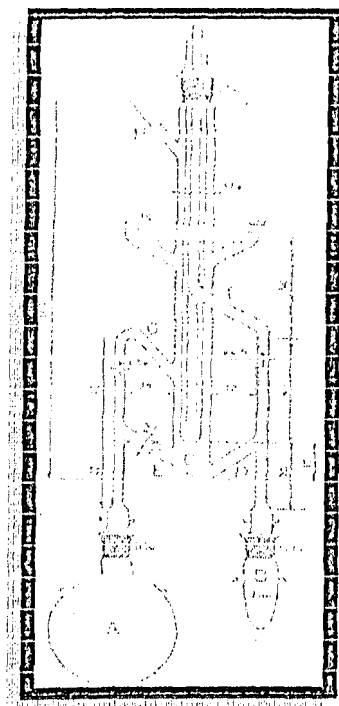


Figura 9. Aparelho de Clevenger Modificado.

2.10 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM)

O cromatógrafo gasoso usado é da marca Shimadzu, modelo GC-17 A acoplado a um detector do tipo espectrometro de massas de mesma marca, modelo GC/MS-QP5000 com uma biblioteca de mais de 140.000 compostos. As condições operacionais usadas na cromatografia foram: coluna DB-5 da marca J&W de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e espessura da película de 0,25 μm , programa de temperatura de 60 $^{\circ}\text{C}$ a 240 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$); temperatura do injetor e do detector de 220 $^{\circ}\text{C}$ e 240 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A espectrometria de massas foi feita com energia de impacto de 70 eV e foram coletados fragmentos de 45 a 650 Da do injetor. O fluxo de gás de arraste (Hélio) foi de 1,0 mL por minuto. Para a identificação dos compostos [2] foi usada uma biblioteca de espectros de massa acoplada ao aparelho (Wiley 239) e índices de Kovat. Foram considerados apenas compostos com porcentagem média acima de 1,0 %.

2.11 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A CLAE foi realizada em um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu modelo SCL-10A VP equipado com detector SPD-M10A VP do tipo “diode-array”. 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 da marca Shimadzu modelo CLC-ODS (M), empacotada com grupo octadesil com as dimensões de d.i. de 4,6 mm X 25 cm com empacotamento de sílica quimicamente modificada (grupos octadesil) com tamanho das partículas de 5 micrometros e com poros de 100 Angstroms de diâmetro. O volume injetado (loop) foi de 20 μ L.

2.11.1 Determinação simultânea de trigonelina, ácido clorogênico, ácido nicotínico, ácido cafeico e cafeína [19].

Cada amostra (2,00 g) de café foi submetida 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 100,0mL e diluído para o volume marcado. A mistura foi filtrada através de um filtro de 0,45 μ m e 20 μ L foram injetados no CLAE.

Foram utilizados os padrões das seguintes marcas :

- Trigonelina (cloridrato de trigonelina) : SIGMA
- Ácido 5-cafeoilquínico (Ácido Clorogênico) : MERCK
- Ácido nicotínico: ACROS Organics.
- Ácido Cafeico: SIGMA.
- Cafeína: ACROS Organics.

A leitura de absorvância foi feita em 213 nm para a trigonelina, 323nm para o ácido 5-cafeoilquínico, 310 nm para ácido cafeico e 269 nm para cafeína. As curvas de calibração obtidas foram: 10-450 μ g mL⁻¹ para trigonelina, de 50 em 50, 10-500 μ g mL⁻¹, de 100 em 100, para ácido clorogênico, ácido nicotínico, ácido cafeico e cafeína.

O sistema de solvente usado foi um gradiente de tampão de fosfato (pH 4,0) (A), preparado com 5% de fosfato diácido de potássio 0,2 mol dm⁻³, e metanol (B) (Tabela 5).

Tabela 5- Condições da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Tempo em minutos	% de 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

2.12 - Determinação de grupos metoxílicos [22].

Para a determinação do teor de grupos metoxílicos do café, foi utilizado o procedimento modificado de Viebock e Schwappach explicado a seguir. A Figura 10 traz o esquema do sistema utilizado neste método, onde :

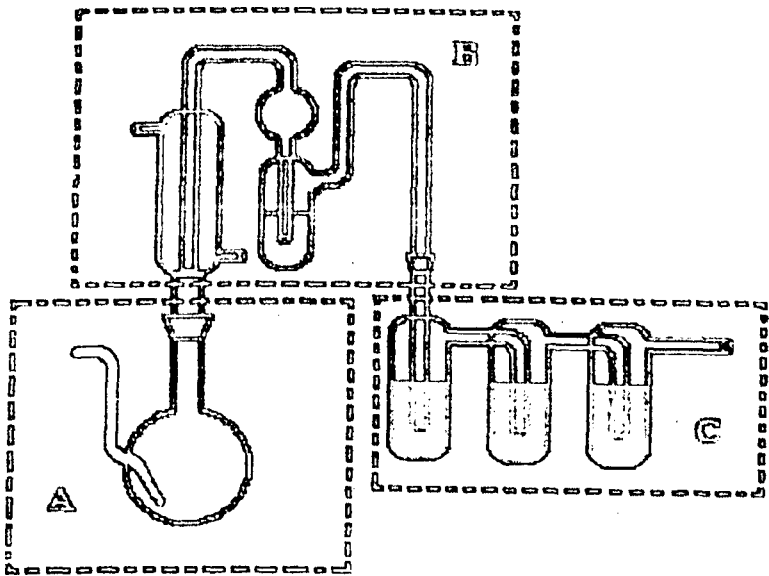


Figura 10. Sistema utilizado para determinação dos grupos metoxílicos.

- No frasco A foram colocados 0,10 g de fenol, 1,20 g de iodeto de potássio e 2,00 mL de ácido ortofosfórico, e 50,00 mg da amostra seca;
- O tubo de lavagem (unidade B) foi preenchido com 3,00 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio;
- No 1º tubo de absorção (unidade C) foram colocados 1,50 mL de solução de acetato de sódio 20% em ácido acético (96%). Aproximadamente 10 gotas de bromo foram adicionadas à solução com ligeira agitação (manual), e então este tubo foi preenchido com a solução de acetato de sódio 20%. A solução resultante foi distribuída entre os três tubos de absorção (inclinando o sistema);
- Conectou-se as unidades A, B e C. Gás inerte era passado vagarosamente através do tubo de inserção do gás no frasco de reação. A mistura no frasco de reação foi então aquecida sob refluxo durante 1 hora a uma temperatura de 145 °C a 150 °C;
- Após 1 hora, a solução nos frascos de absorção da unidade C foi transferida a um erlenmeyer, contendo 1,50 g de acetato de sódio. Os frascos de absorção foram completamente lavados por 3 vezes com 20,0 mL de água destilada, sendo tudo recolhido no erlenmeyer;
- Aproximadamente 5 gotas de ácido fórmico foram adicionados à solução de absorção, e o erlenmeyer foi agitado, até que a cor marrom de solução, devido ao bromo, desaparecesse;
- À solução resultante foram adicionados 3,00 mL de ácido sulfúrico diluído (10%) e 1,5 g de iodeto de potássio.
- Após uma espera de 5 minutos, a solução foi titulada com solução de tiossulfato de sódio 0,025 mol dm⁻³ padronizada [33], até que a cor do iodo liberado quase desaparecesse (cor palha luminosa). Então 1,0 mL da solução de amido 1% foram adicionados e prosseguiu-se a titulação até que a coloração azul do complexo amido-iodo estivesse completamente exaurida.

➤ Preparo das soluções:

Solução de acetato de sódio 20% em ácido acético (96%):
inicialmente foi preparada a solução de ácido acético 96%, onde foram colocados em um balão volumétrico de 250,0 mL, 240,0 mL do ácido, completando-se o volume restante com água destilada.

Pesou-se 50,00 g de acetato de sódio, que foram colocadas em um balão de 250,0 mL, o volume foi completado com a solução de ácido acético 96%.

Solução de ácido sulfúrico 10%: em um balão volumétrico com capacidade para 100,0 mL, foram colocados 10,00 mL do ácido e o volume foi completado com água destilada.

Solução de tiosulfato de sódio $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$: Pesou-se 12,45 g de tiosulfato de sódio e 0,100 g de carbonato de sódio. Transferiu-se essas massas para um balão volumétrico de $1,00 \text{ dm}^3$, sendo o volume completado com água destilada.

2.13 - Determinação de hidroxilas fenólicas por condutivimetria.

Essa determinação foi feita pelo método da titulação condutivimétrica, que oferece algumas vantagens, como por exemplo, utilizar solventes aquosos neutros e de ter a medida do ponto de equivalência facilitada. As reações envolvidas são de neutralização das hidroxilas fenólicas, por hidróxido de sódio.

As amostras de café torrado e moído (100,0 mg) foram solubilizadas em 30,00 mL de água. Em seguida a solução a ser titulada, foi filtrada e colocada em um balão de 3 bocas, numa das quais introduziu-se o eletrodo do condutivímetro. Ao balão, foram conectados, uma bureta e um condutor de corrente de nitrogênio, para manter o ambiente inerte.

Anotou-se o valor inicial indicado no condutivímetro e, após a adição de cada gota de NaOH ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), foram registrados os novos valores das condutâncias obtidas. Antes de cada leitura, a solução foi devidamente agitada e esperou-se estabilizar. Foi utilizado um condutivímetro CD-20, marca Digimed, modelo digital.

2.14 - Remoção de lipídios em extrator de Soxhlet.

50,00 g da amostra, em grãos foram colocados em um cartucho de papel e submetidas ao extrator de Soxhlet. No balão foram adicionados 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. Ao final da extração, parte do solvente foi evaporado e uma amostra foi injetada no cromatógrafo gasoso.

Deixou-se os grãos secarem e os mesmos foram utilizados na extração do aparelho de Clevenger.

2.15 - Determinação de proteínas [7,31]

O teor de proteína foi estimado a partir do conteúdo de nitrogênio total determinado pela análise elementar e utilizando o fator 6,25 para converter o nitrogênio em proteína.

$$\text{Teor de proteína} = \% \text{ N} \times 6,25$$

2.16 – Análise de Componentes Principais

As análises de PCA foram feitas em colaboração com o Professor Carlos F. S. Castro do Departamento de Química – Universidade Católica de Brasília. Foi usado o programa STAT.

Capítulo 3

Resultados e discussões

3.1 Umidade Relativa.

De acordo com a portaria nº 377, de 26 de abril de 1999, o café torrado deve conter um teor de umidade de, no máximo, 5% [12] (Anexos, pág 89). A umidade varia com a torração a que os grãos de café são submetidos, quanto maior o grau de torra, menor a umidade do café. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos para as amostras estudadas, o que revela que a amostra Rio do cerrado mineiro analisada, não está dentro do padrão estabelecido pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), o que pode influenciar na qualidade da bebida obtida a partir desses grãos.

Tabela 6 – Teor de umidade nas amostras de café.

Amostra	Teor de umidade	
	Cerrado mineiro	Sul de Minas
Mole	5,0	4,7
Duro	4,7	4,7
Riado	4,3	5,0
Rio	5,7	4,0

3.2 Sólidos insolúveis em água.

Os cafés estudados apresentam uma grande quantidade de sólidos insolúveis em água, a parte solúvel em água corresponde a cerca de 30- 32% da massa total de café torrado e moído, como mostram os valores obtidos para as amostras de café na Tabela 7.

Tabela 7. Sólidos insolúveis e sólidos solúveis em água.

Amostra		g de sólidos insolúveis em água/g de café	g de sólidos solúveis em água/g de café	% de solúveis
Cerrado Mineiro	Mole	0,70238	0,30014	30,0
	Duro	0,70103	0,30013	30,0
	Riado	0,67741	0,32307	32,3
	Rio	0,68477	0,31681	31,6
Sul de Minas	Mole	0,6981	0,3019	30,2
	Duro	0,6964	0,3060	30,6
	Riado	0,6954	0,3083	30,8
	Rio	0,6975	0,3073	30,7

Portanto, os cafés Riado e Rio do Cerrado Mineiro apresentaram maiores percentagens de sólidos solúveis, das amostras analisadas. Quase não há diferenciação entre regiões.

3.3 Análise de Polifenóis.

3.3.1 Obtenção do extrativos polifenólicos.

A extração de polifenóis das amostras de café, foi feita por meio da extração com metanol:água 8:2 ($v\ v^{-1}$). Este método conserva por mais tempo os fenóis totais. A Tabela 8 apresenta os resultados médios obtidos com as extrações. O rendimento dos extratos polifenólicos para as amostras de cafés não sofrem grandes variações e ficaram situados numa faixa que vai de 17,10 a 21,88%. Esses resultados são inferiores aos do extrato aquoso (cerca de 25%), porém representam um valor aceitável para a análise de compostos polifenólicos. Para os cafés Duro, foram encontrados os maiores valores de extrativos polifenólicos.

Tabela 8. Rendimento dos extratos polifenólicos das amostras de café.

Amostras	Rendimento (%)	
	Cerrado Mineiro	Sul de Minas
Mole	18,67	19,13
Duro	21,88	20,23
Riado	18,24	17,10
Rio	18,80	19,33

3.3.2. Determinação dos fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu.

O método utilizado para esta determinação está baseado nos estudos de Singleton e Rossi, que estudaram as características do reagente de Folin-Ciocalteu [55]. O reagente de Folin-Ciocalteu é constituído pela mistura dos ácidos fosfomolibdico e fosfotunguístico, dando origem a uma solução amarela.

A reação que ocorre é de óxido-redução, onde os fenolatos são oxidados, os ácidos reduzidos, formando um complexo de molibdênio-tungstênio, de coloração azul. O reagente de Folin-Ciocalteu reage com fenóis formando grupos cromogênicos que podem ser detectados espectrofotometricamente. O aparecimento da cor azul é devido ao fato da transferência de elétrons em meio básico reduzir o complexo do ácido hexavelente fosfomolibdico e fosfotunguístico.

A partir da determinação das absorvâncias obtidas para as amostras de concentração conhecida de ácido gálico, foi traçado uma curva analítica de calibração, apresentada na Figura 11.

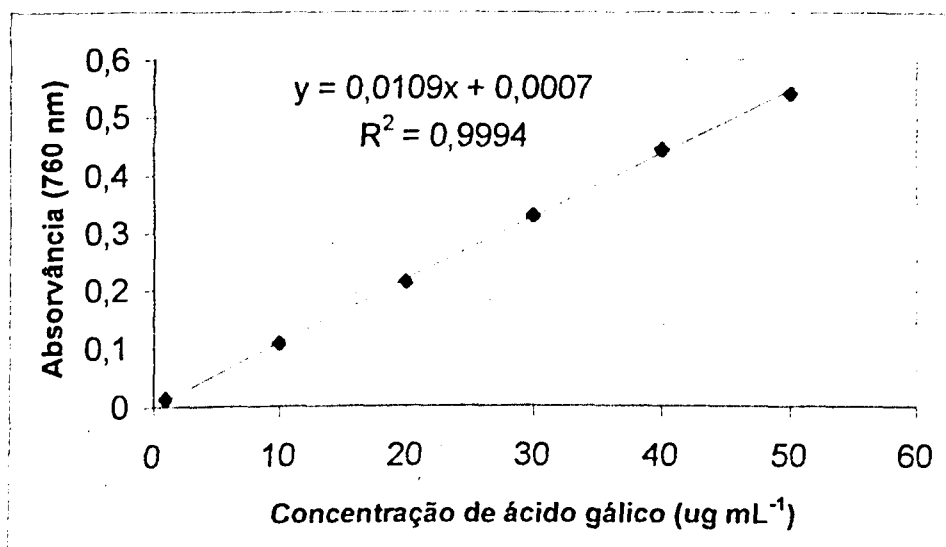


Figura 11. Curva analítica de calibração para o ácido gálico.

Os resultados obtidos (Tabela 9) valendo-se da curva de calibração, mostram que o teor de fenóis totais, expressos em ácido gálico, foram maiores para os cafês Mole (bebida suave) das duas regiões, e que estas apresentaram valores próximos entre si (Figura 12). Portanto, para cafês de melhor classificação, foram observadas quantidades maiores e semelhantes de fenóis totais, com exceção para o café Rio do Sul de Minas.

Tabela 9. Valores obtidos de fenóis totais, expressos em ácido gálico.

Amostras		mg em equivalente de ácido gálico/g de café a.s.	% do extrato bruto
Mole		81,70	43,80
Cerrado	Duro	74,02	33,80
Mineiro	Riado	58,42	31,75
	Rio	65,20	35,75
Mole		81,30	42,52
Sul de	Duro	72,14	35,80
Minas	Riado	70,96	36,72
	Rio	75,77	44,72

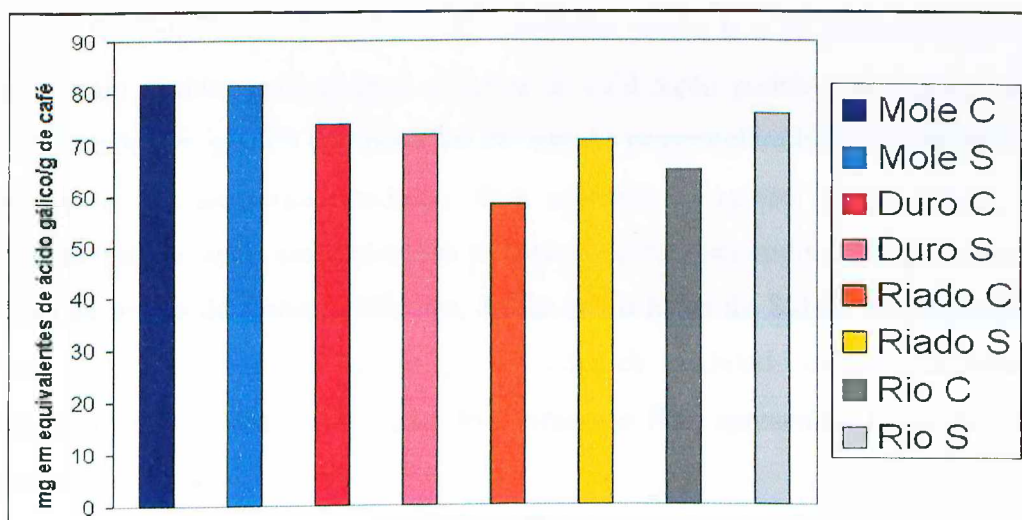


Figura 12. Gráfico comparativo do teor de fenóis totais para diferentes tipos de café analisados.

3.3.3. Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina.

Este ensaio é amplamente utilizado na determinação quantitativa de taninos condensados em extratos vegetais. A partir da determinação das absorvâncias para amostras de concentração conhecida, foi traçado uma curva de calibração, apresentada na Figura 13.

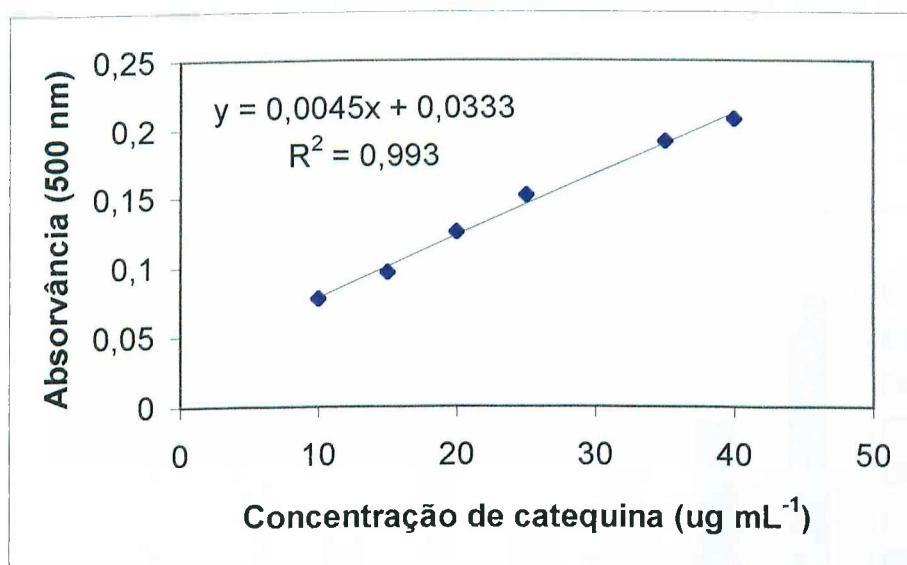


Figura 13. Curva de calibração para a catequina.

Na Tabela 10 encontram-se os resultados para o teor de proantocianidinas que foram obtidos utilizando-se a curva de calibração padrão. Na Figura 14 é apresentado um gráfico comparativo do teor de proantocianidinas, expressas em catequina, nas amostras estudadas. Para os cafés da região Sul de Minas, os ensaios apresentaram concentrações maiores de proantocianidinas do que para os cafés da região do Cerrado Mineiro, sendo que o Mole do Sul de Minas (bebida fina) apresentou um teor menor que os cafés de qualidade inferior da mesma região. Dentre os cafés da região do Cerrado, o Rio, apresentou maior teor de proantocianidinas.

Tabela 10. Rendimento de proantocianidinas, expresso em catequina, pelo método da vanilina.

Amostras		Mg em equivalentes de catequina/g de café a.s.	% do extrato bruto
Cerrado Mineiro	Mole	4,20	2,25
	Duro	2,95	1,35
	Riado	2,62	1,37
	Rio	4,50	2,47
Sul de Minas	Mole	5,26	2,75
	Duro	5,74	2,85
	Riado	6,13	3,17
	Rio	7,70	4,60

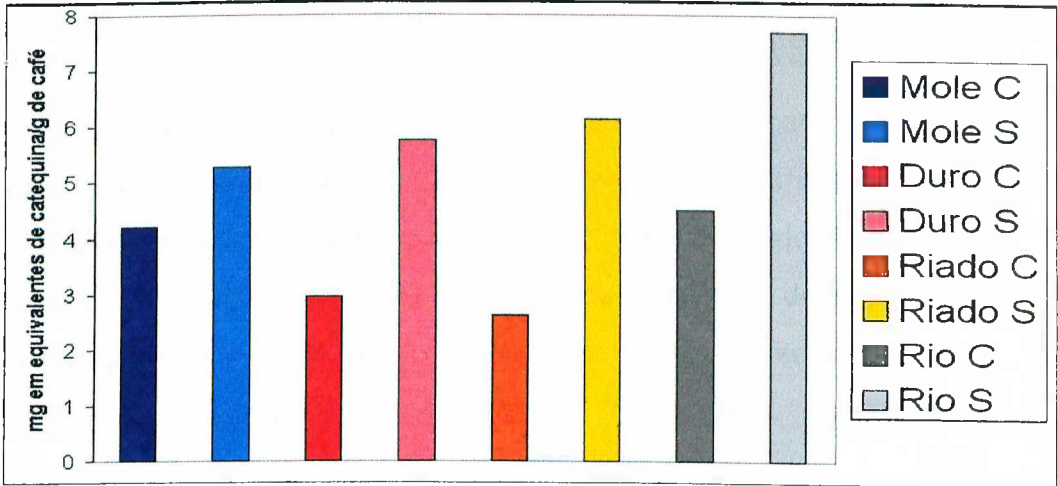


Figura 14 - Gráfico comparativo do teor de proantocianidinas para os diferentes tipo de cafés analisados.

3.4 Análise elementar

As análises de CHN dos cafês, provenientes do Cerrado e do Sul de Minas, são apresentados na Tabela 11. O conteúdo de oxigênio foi determinado por diferença e, portanto outros elementos existentes nas amostras foram quantificados como sendo oxigênio.

Tabela 11. Percentagem de CHN, nas amostras de café analisadas

Amostras	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)
Mole	48,42	6,51	2,04	43,03
Cerrado Duro	47,98	6,53	3,01	42,48
Mineiro Riado	48,25	6,63	2,52	42,60
Rio	50,90	6,66	2,64	39,90
Mole	48,44	6,49	2,51	42,56
Sul de Duro	49,87	6,63	2,69	40,81
Minas Riado	50,01	6,84	2,36	40,79
Rio	49,05	6,23	2,64	42,08

O café contém uma quantidade considerável de compostos nitrogenados, o que pôde ser evidenciado pelos valores obtidos. O café Duro do Cerrado apresentou um maior teor de nitrogênio.

3.5. Proteínas.

A Tabela 12 apresenta o conteúdo de proteínas estimado para as amostras analisadas. Convém ressaltar que o conteúdo de nitrogênio encontrado por análise de CHN e usado para fazer o cálculo estimado de proteínas, engloba também as substâncias que não são consideradas proteínas. A determinação do teor protéico se baseia na quantidade de nitrogênio total, e pode limitar as interpretações por possibilitar a interferência de outros compostos nitrogenados, como cafeína, trigonelina e outros.

O cálculo da percentagem de proteínas é obtido por meio da fórmula apresentada na equação [7] :

Teor de proteínas = 6,25 x %N

As proteínas, no café, estão ligadas a polissacarídeos da parede celular, sendo desnaturadas durante a torrefação. O teor de proteína do café cru pode variar com a idade e variedade da planta, e também com o estágio de maturação dos frutos.

Tabela 12. Conteúdo estimado de proteína nas amostras de café.

Amostras		Teor de Proteína
Cerrado Mineiro	Mole	12,75
	Duro	18,81
	Riado	15,75
	Rio	16,50
Sul de Minas	Mole	15,69
	Duro	16,81
	Riado	14,75
	Rio	16,50

Os resultados mostram que o café Duro das duas regiões apresentaram um maior conteúdo estimado de proteínas, o que apenas indica, que esse tipo de café contenha um alto valor protéico, quando comparado com as demais amostras, mas, pode ser também um indicativo de que esse café possua uma maior variedade de compostos nitrogenados (como por exemplo, pirazinas, cafeína e trigonelina, entre outros), que os demais, ou até que, mesmo contendo poucos compostos com nitrogênio, eles estejam presentes em maiores quantidades nesses cafés.

3.6. Extrato Aquoso

A percentagem do extrato aquoso das amostras estudadas, está dentro do padrão estabelecido pela ANVISA, na portaria nº 377, de 26 de abril de 1999, que determina um valor mínimo de 25% para o café torrado [12]. A Tabela 13

apresenta os valores encontrados para as amostras analisadas. O cálculo da percentagem de extrato aquoso foi obtido pela equação:

$$\text{Extrato aquoso \% (p/p)} = \frac{100 \times N \times 10}{P}$$

onde:

N = nº de gramas do extrato aquoso.

P = nº de gramas da amostra.

Tabela 13. Extrato aquoso de cafês do Cerrado e do Sul de Minas.

Classificação do café	Extrato Aquoso(%)	
	Cerrado Mineiro	Sul de Minas
Mole	32,78	27,67
Duro	29,35	29,01
Riado	28,01	34,01
Rio	26,53	30,25

Foi observado que o café Mole do Sul de Minas apresentou uma percentagem menor quando comparado com as outras amostras da mesma região, sendo que os cafês de classificação inferior obtiveram valores maiores. Para o café mole do Cerrado Mineiro, o valor encontrado foi maior do que para os de classificação inferior. Se compararmos as duas regiões, o café de classificação duro foi o único a obter valores próximos. Para os demais cafês não houve proximidade nos valores obtidos. Todas as amostras apresentaram valores acima do padrão mínimo estabelecido pela ANVISA.

3.7. Determinação de cafeína por gravimetria.

O conteúdo de cafeína obtido pelo método gravimétrico, indica que os cafês com classificação superior apresentam uma quantidade maior desse alcalóide, exceção observada para o café Duro do Sul de Minas que apresentou uma quantidade superior de cafeína, em relação ao café mole da mesma região.

No geral, os cafés da Região Sul de Minas revelaram valores maiores dessa substância, quando comparados aos cafés do Cerrado (Tabela 14). O cálculo da percentagem de cafeína foi obtido pela equação :

$$\text{Cafeína\% (p/p)} = \frac{100 \times N}{P}$$

onde:

N = nº de gramas de cafeína;

P = nº de gramas da amostra.

Tabela 14. Cafeína pelo método gravimétrico.

Classificação do café	% de Cafeína	
	Cerrado Mineiro	Sul de Minas
Mole	1,70	2,15
Duro	1,50	2,64
Riado	1,13	1,60
Rio	1,04	0,97

3.8. Determinação eletrométrica do pH.

O pH dos cafés analisados, com a extração feita com água a 25 °C, apresentou valores muito próximos, tanto para cafés de mesma classificação e das diferentes procedências, quanto para os cafés de diferente classificação e mesma procedência. Os resultados obtidos constam na Tabela 15. A acidez é uma qualidade desejada na bebida do café, desde que não seja demasiado acentuada. De acordo com a literatura o pH do café deve ter valores entre 4,9 e 5,1 ($\pm 0,1-0,2$) [1].

Tabela 15 - pH das amostras de café, a 25 °C

Classificação do café	pH	
	Cerrado Mineiro	Sul de Minas
Mole	5,04	5,12
Duro	5,28	5,09
Riado	5,13	5,08
Rio	5,23	5,13

3.9. Determinação Simultânea de Trigonelina, Ácido Clorogênico, Ácido Cafeico, Cafeína e Ácido Nicotínico por CLAE.

A quantificação dos componentes foi feita com base na curva de calibração de cada substância, utilizando para isso os padrões de cada composto. Os cromatogramas que foram obtidos pela injeção dos padrões são apresentados nas Figura 15 a 19.

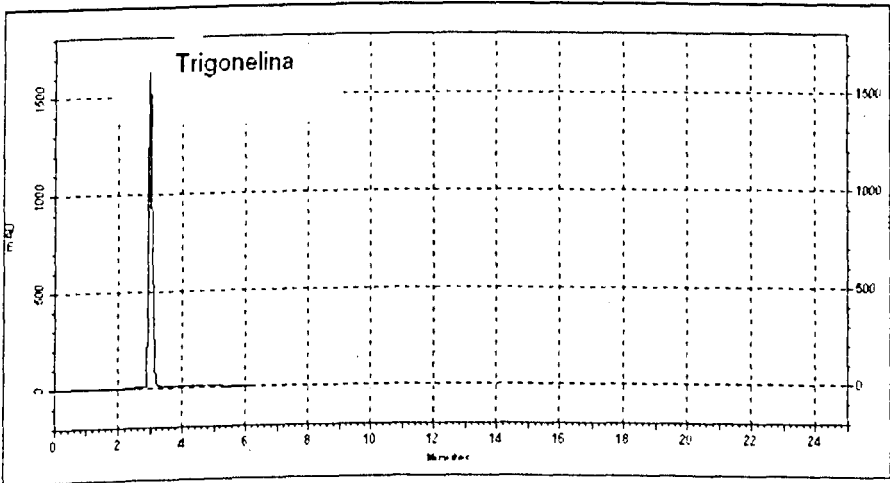


Figura 15. Cromatograma do padrão de trigonelina.

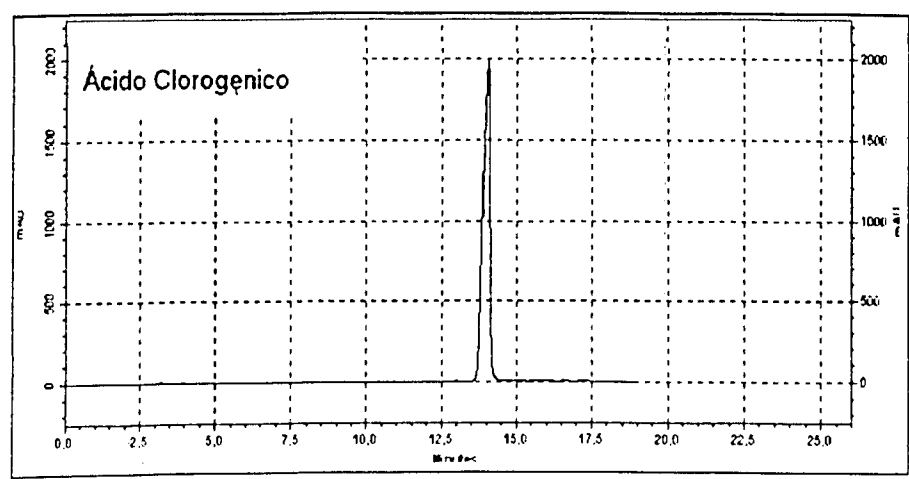


Figura 16. Cromatograma do padrão do 5-ACQ (ácido 5-cafeoilquinico).

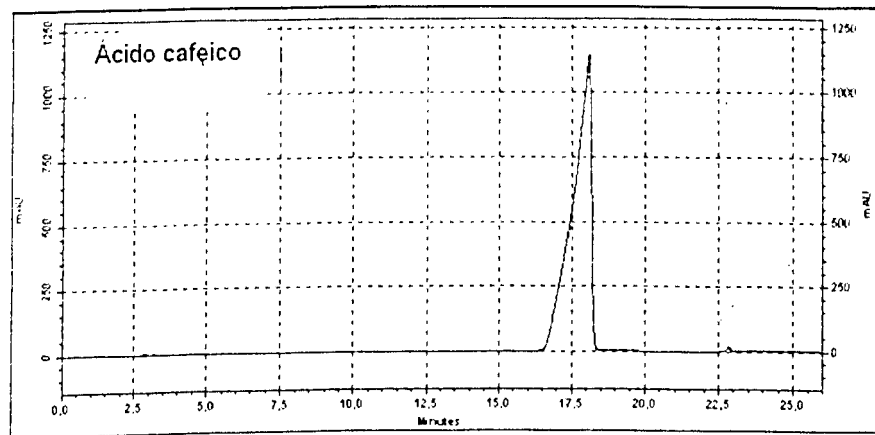


Figura 17. Cromatograma do padrão de ácido cafeico

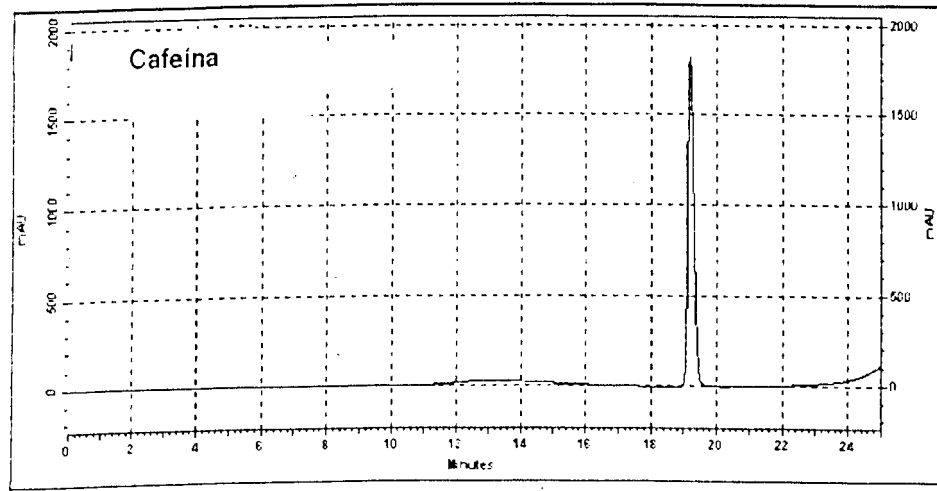


Figura 18. Cromatograma do padrão de cafeína.

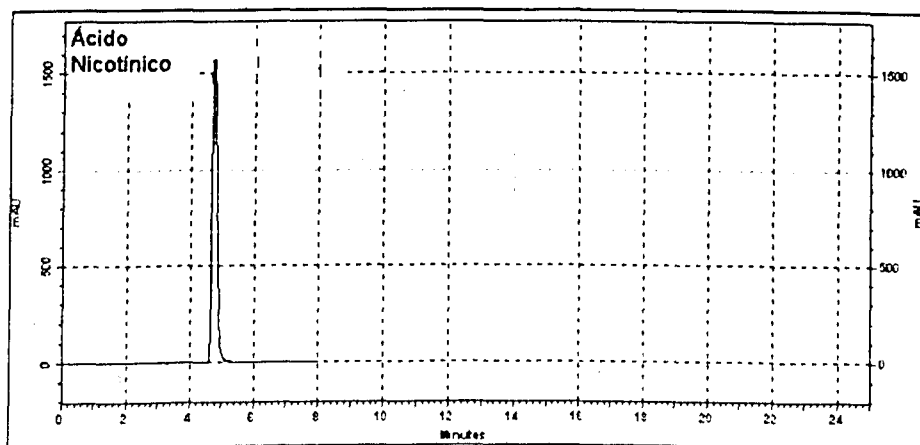


Figura 19. Cromatograma do padrão de ácido nicotínico.

A partir de soluções de concentrações conhecidas de cada padrão, foram feitas as curvas de calibração (Figura 20 a 23) para os mesmos, possibilitando a quantificação de cada componente nas amostras de café. A leitura de absorvância foi feita em 213 nm para a trigonelina, 323nm para o ácido 5-cafeoilquínico, 310 nm para ácido cafeico e 269 nm para cafeína.

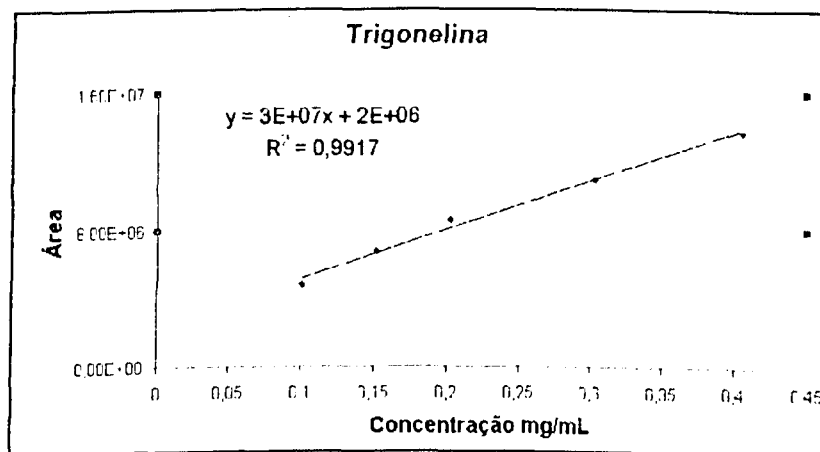


Figura 20. Curva de calibração para o padrão de trigonelina.

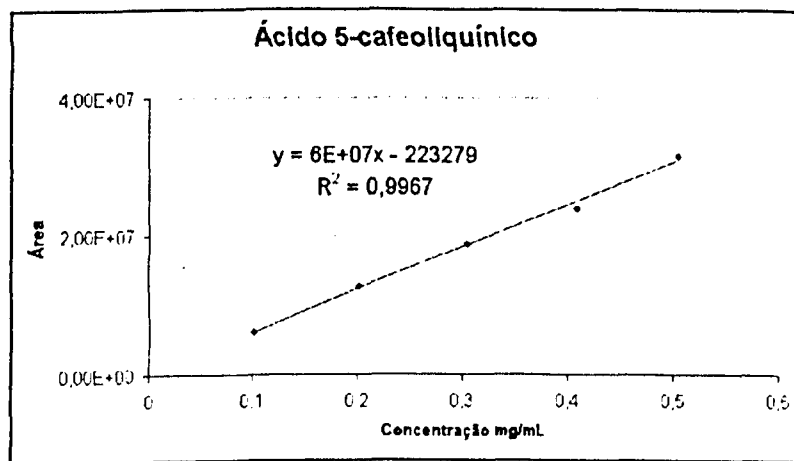


Figura 21. Curva de calibração para o padrão de 5-ACQ.

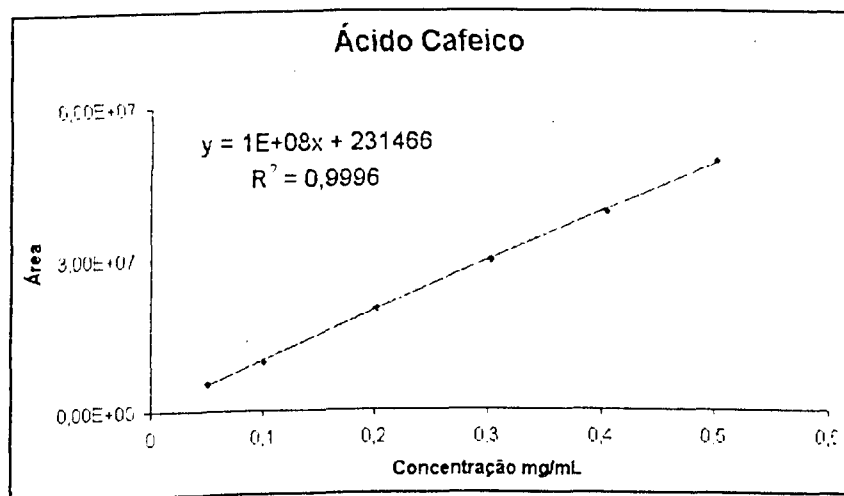


Figura 22. Curva de calibração para o padrão de ácido cafeico.

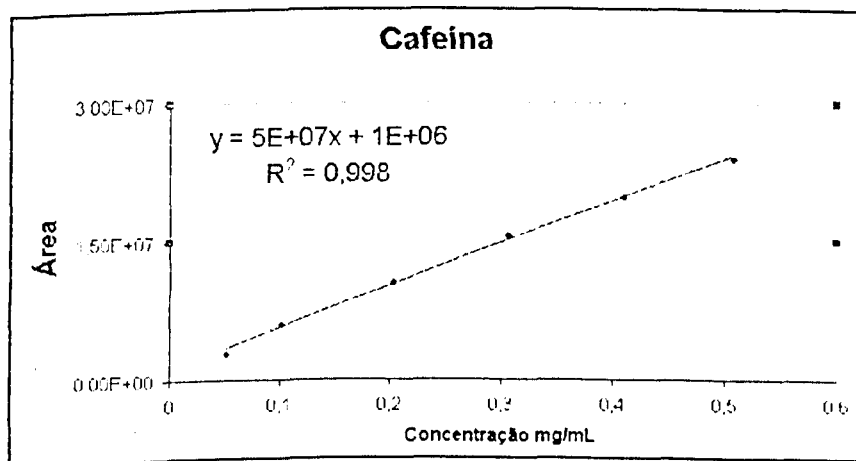


Figura 23. Curva de calibração para o padrão de cafeína.

As amostras de café que foram analisadas forneceram cromatogramas de perfil semelhantes. Na Figura 24 é apresentado o cromatograma líquido do café mole do Cerrado Mineiro, típico para os demais cafés. Constatou-se que em todas as amostras, as substâncias trigonelina, ácidos clorogênicos, ácido cafeico e cafeína estão presentes em concentrações próximas. O ácido nicotínico não pode ser determinado, ou por não ter sido detectado em quantidades significativas, ou por não estar presente nas amostras. A Tabela 16 mostra os teores destes compostos encontrados nas amostras de cafés estudados. Uma variante que tem influência na concentração de ácido nicotínico no café é o grau de torra dos grãos. Como a torra utilizada nas amostras é a padrão americano (torra fraca), esse fator pode ter sido determinante para que não pudéssemos identificar e quantificar esse composto nas amostras estudadas. Na literatura é citado que a concentração de ácido nicotínico aumenta com a torração do grão, ou seja, quanto maior a torra do grão, maior é a concentração desse ácido no café [19]. Com a trigonelina ocorre o contrário, sua quantidade diminui com a intensidade da torra [19,65], razão pela qual foram encontrados altos teores de trigonelina nas amostras. Foi feita uma varredura para que a área de cada pico fosse lida na sua absorvância máxima. Os cromatogramas mostrados abaixo estão com a leitura em 265 nm, apenas para facilitar a visualização dos picos. O ácido clorogênico identificado com ajuda do padrão externo é o ácido 5-cafeoilquínico. Os ácidos clorogênicos com tempo de retenção em 12,84-13,16 minutos e 15,35-15,94 minutos, foram identificados por similaridade do espectro de UV, já que a estrutura dos ácidos clorogênicos difere apenas em um substituinte, o que influencia muito pouco na absorção.

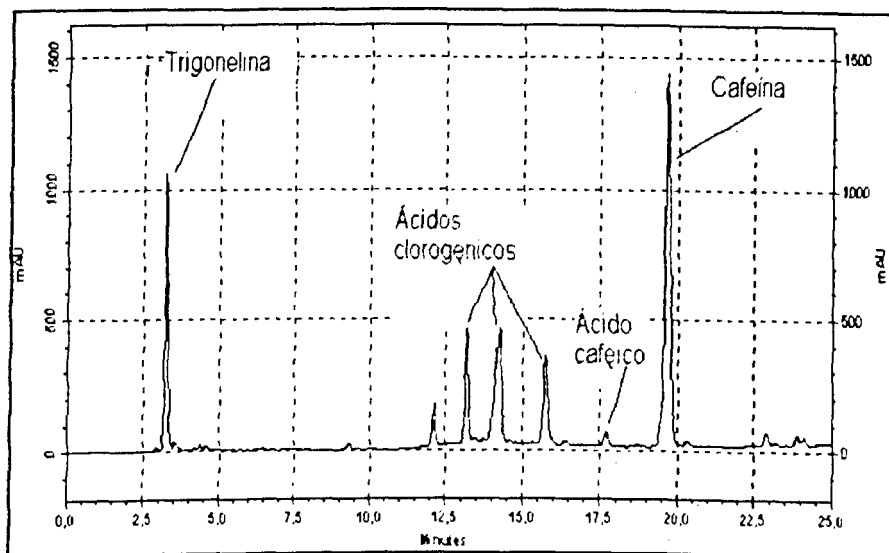


Figura 24. Cromatograma líquido do café mole do Cerrado Mineiro.

Dos quatro componentes identificados (Tabela 16), o que aparece em maior quantidade em todas as amostras são os ácidos clorogênicos, para os quais a literatura registra valores de 6 a 8% no café verde. Os ácidos clorogênicos estão em maior concentração nos cafés do cerrado. Nas amostras analisadas de café torrado, foram encontrados de 2,74 a 4,33% de ácidos clorogênicos (Figura 25), sendo que o ácido 5-cafeoilquínico (ACQ), aparece em maior quantidade. Os ácidos clorogênicos sofrem decomposição térmica durante a torração dos grãos, originando outros compostos, como por exemplo o ácido cafeico, o que pode indicar que uma torra mais acentuada dos grãos levará a uma menor quantidade de ácidos clorogênicos no café. Possivelmente outros ácidos clorogênicos presentes no café, não puderam ser detectados pelo método utilizado, como por exemplo, os ácidos feruloilquínico e dicafeoilquínico, entre outros. O ácido feruloilquínico vem sendo relacionado com a inibição do consumo de álcool e drogas e a depressão [48]. Pela grande concentração dessas substâncias no café, pode-se dizer que elas exercem forte impacto no sabor final da bebida.

Tabela 16- Constituintes identificados nos cromatogramas líquidos das amostras de café.

COMPOSTOS	Café do Cerrado Mineiro								Café do Sul de Minas							
	MOLE		DURO		RIADO		RIO		MOLE		DURO		RIADO		RIO	
	T.R.	Massa mg g ⁻¹	T.R.	Massa mg g ⁻¹	T.R.	Massa mg g ⁻¹	T.R.	Massa mg g ⁻¹	T.R.	Massa mg g ⁻¹	T.R.	Massa mg g ⁻¹	T.R.	Massa mg g ⁻¹	T.R.	Massa mg g ⁻¹
Trigonelina	3,2	15,60	3,1	15,50	3,0	14,20	3,1	12,40	3,1	12,20	3,1	11,87	3,1	7,80	3,1	5,63
Ácido clorogênico (n.i.)	13,1	10,19	12,9	8,15	13,0	6,90	13,1	5,95	13,1	7,67	13,1	6,27	12,8	6,21	12,9	5,76
Ácido 5- cafeoilquínico	14,2	21,34	14,0	20,60	14,0	16,60	14,2	14,80	14,2	19,0	14,1	15,80	13,8	15,20	13,9	14,10
Ácido clorogênico (n.i.)	15,7	11,83	15,5	10,86	15,6	9,00	15,9	7,95	15,9	8,85	15,8	8,43	15,3	8,22	15,4	7,60
Ácido cafeico	17,6	1,05	17,5	1,20	17,4	0,88	17,8	1,82	17,7	0,93	17,7	0,83	17,1	0,79	17,2	0,85
Cafeína	19,6	16,04	19,5	16,30	19,6	13,80	20,0	13,60	19,9	13,13	19,9	13,80	19,3	12,80	19,4	13,08

T.R. = tempo de retenção em minutos;

n.i. = não identificado.

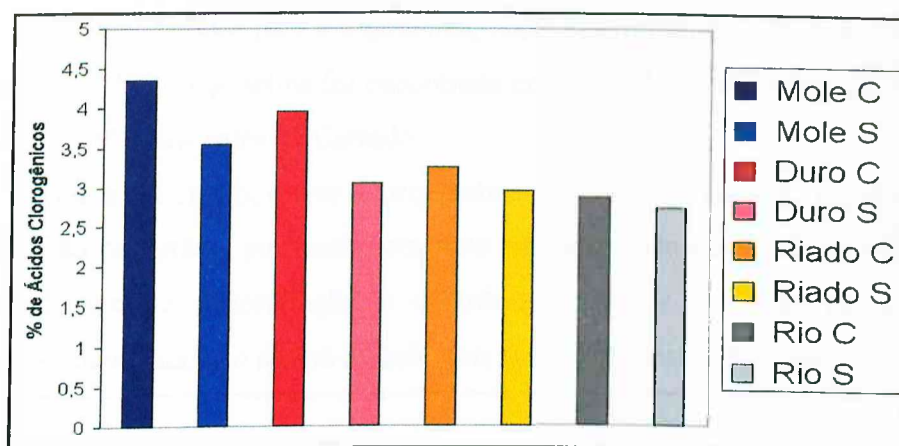


Figura 25 - Percentagem de ácidos clorogênicos encontrado nas amostras de café.

Os teores de cafeína encontrados nas amostras (Figura 26) estão condizentes com os valores registrados na literatura e dentro dos padrões estabelecidos pela ANVISA [12]. Nas amostras analisadas, as de café mole apresentaram um teor maior de cafeína, sendo que para essa substância, os valores encontrados para a região do Cerrado são ligeiramente maiores. A concentração de cafeína é um fator que permite identificar a espécie de café, por exemplo, o café robusta (*canephora*) apresenta um teor maior de cafeína que o café arábica. Credita-se o sabor amargo da bebida à quantidade de cafeína presente [28,29], dentre os fatores que podem possibilitar uma maior extração desse alcalóide estão o grau de torra e o tempo de extração, ou seja, o tempo em que o pó de café fica em contato com a água quente.

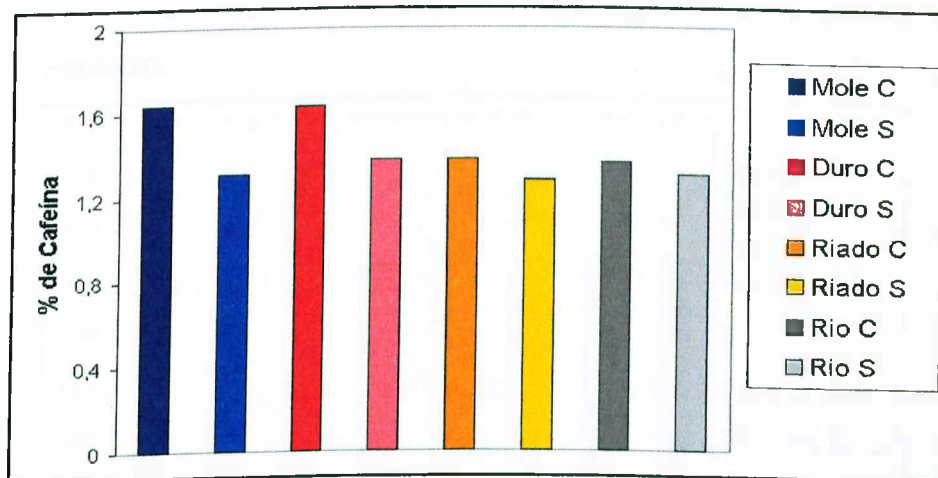


Figura 26 - Percentagem de cafeína encontrada nas amostras de café.

Os valores obtidos para a trigonelina, estão bem próximos dos encontrados na literatura [18]. A trigonelina foi encontrada em quantidades mais significativas (entre 1,2 e 1,6%) nos cafés do Cerrado.

Como já foi citado, o teor de trigonelina sofre grande variação em função da torrefação dos grãos, pois esse composto não apresenta estabilidade térmica [47], sendo sensível à torrefação, e contribuindo para a formação de outros compostos encontrados no aroma do café, tais como pirazinas e derivados.

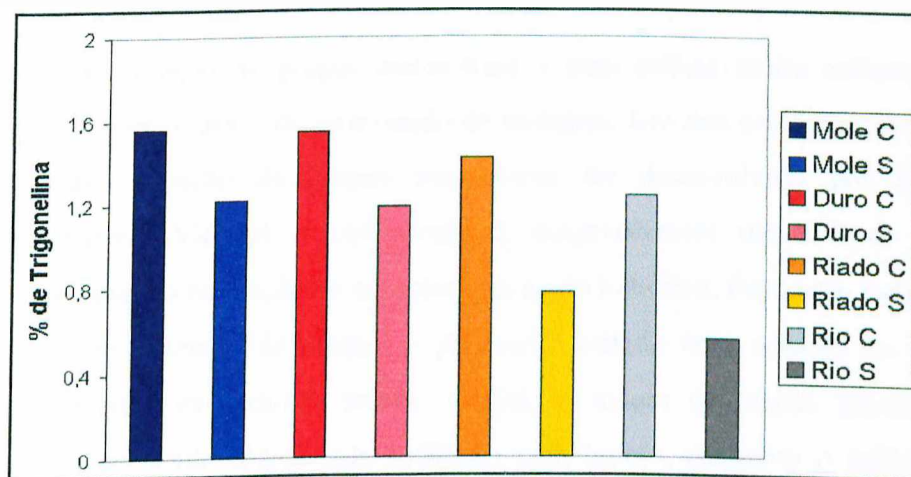


Figura 27. Percentagem de trigonelina encontrada nas amostras de café.

O ácido cafeico é um dos produtos da degradação térmica que o ácido 5-cafeoilquínico sofre durante a torrefação, a baixa concentração de ácido cafeico encontrada nas análises pode ser em função da torra fraca, que não permite que o ácido clorogênico em questão seja fortemente degradado em outros compostos.

Foram encontradas quantidades inferiores a 0,12% de ácido cafeico nas amostras estudadas.

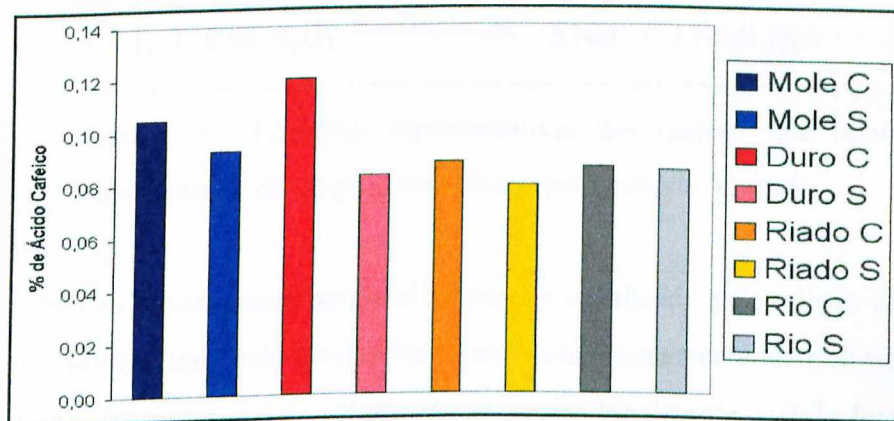


Figura 28 - Percentagem de ácido cafeico encontrado nas amostras de café.

Através dos dados dos gráficos, nota-se que todos os compostos analisados apresentaram concentrações maiores nos cafés da região do Cerrado e nos cafés de melhor classificação (Mole e Duro), contudo, a diferença entre as concentrações dos compostos comparando as duas regiões não é muito grande.

3.10. Determinação de grupos metoxílicos.

A determinação de grupos metoxílicos é uma análise muito utilizada no estudo de ligninas, para caracterização de madeiras. Um dos primeiros métodos para a determinação de grupos metoxílicos foi desenvolvido por Zeisel. Posteriormente, Viebock e colaboradores desenvolveram um método mais eficiente, baseado na reação da amostra com ácido iodídrico, formando iodeto de metila. Após o tempo de reação, o produto é tratado com solução de ácido acético, acetato de sódio e bromo. Assim, o iodeto de metila formado é convertido em ácido iódico pela oxidação com bromo, enquanto o sulfeto de hidrogênio, se presente, será oxidado a ácido sulfúrico, não interferindo na análise de grupos metoxílicos. O processo global está representado na Figura 29.

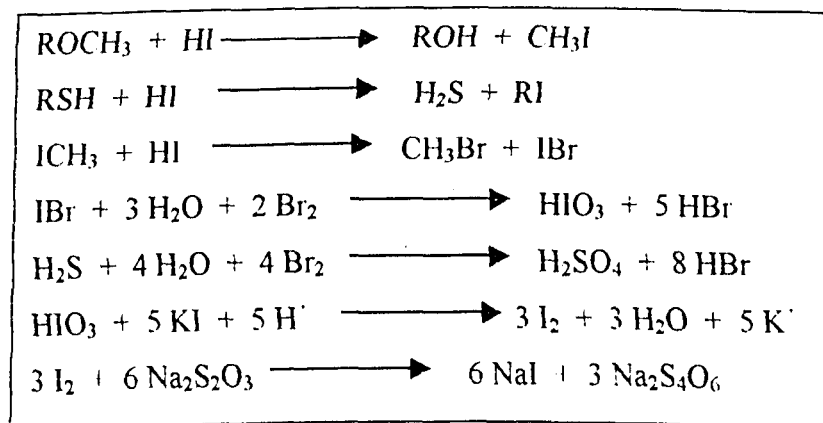


Figura 29. Equações representativas das reações que ocorrem na determinação de grupos metoxílicos pelo método Viebock.

O bromo remanescente ao final da reação é reduzido pela adição de ácido fórmico, produzindo ácido bromídrico. Este é simultaneamente neutralizado pelo acetato de sódio presente na solução de absorção. Finalmente, o iodo formado é

titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio, usando solução de amido como indicador.

Para o café não foram encontrados dados na literatura pesquisada que pudessem nos fornecer informações sobre a influência desses grupos na determinação da qualidade da bebida e do aroma do café. Os valores encontrados nesse estudo (Tabela 17) não fornecem bases para afirmar que esses grupos representam grande importância na qualidade final do café, por estarem presentes em quantidades muito pequenas e pela diferença entre as amostra não ser significativa. Entretanto os grupos metoxilicos podem ser encontrados em alguns compostos como o ácido feruolquinico, e podem estar presentes em compostos da fração volátil do café.

Tabela 17. Percentagem de grupos metoxilicos no café.

Amostras	%CH ₃ O	
	Cerrado Mineiro	Sul de Minas
Mole	0,2569	0,1367
Duro	0,2191	0,1459
Riado	0,0967	0,1751
Rio	0,0519	0,1973

3.11. Determinação de grupos hidroxilicos fenólicos

A Figura 30 mostra o gráfico obtido com a titulação condutivimétrica do café Mole do cerrado mineiro. Para cada amostra foi traçado um gráfico, e determinado o ponto de interseção entre as duas retas, que indica o ponto de equivalência. A Tabela 18 apresenta o volume de NaOH gasto em cada titulação. A percentagem de hidroxilas fenólicas totais pode ser determinada diretamente pela equação:

$$\%OH_{\text{fenólico total}} = \frac{M \times V \times 1700}{m}$$

onde:

M= molaridade da solução de hidróxido de sódio;

V= volume de solução de hidróxido de sódio em mililitros, gasto na titulação;

m= massa da amostra em miligramas.

Tabela 18. Volume de NaOH gasto na titulação condutivimétrica das amostras de café.

Amostras	Volume (mL) de NaOH gasto na titulação	
	Cerrado Mineiro	Sul de Minas
Mole	0,85	0,90
Duro	0,70	0,95
Riado	0,80	1,00
Rio	0,75	1,20

Os valores obtidos para as diferentes amostras de café analisadas constam na Tabela 19. Os cafés do Sul de Minas apresentaram um maior conteúdo de grupos hidroxilicos fenólicos, sendo que os cafés de classificação superior mostram um conteúdo menor desses grupos. O contrário foi observado para os cafés do Cerrado Mineiro, onde o maior valor foi encontrado para o café mole. Essa análise foi realizada com água a 25°C, para evitar a decomposição dos compostos que apresentam esses grupos.

Tabela 19. Valores obtidos para grupos hidroxilicos fenólicos totais por titulação condutivimétrica.

Amostras	% OH fenólico total	
	Cerrado Mineiro	Sul de Minas
Mole	0,644	0,656
Duro	0,499	0,714
Riado	0,568	0,716
Rio	0,541	0,850

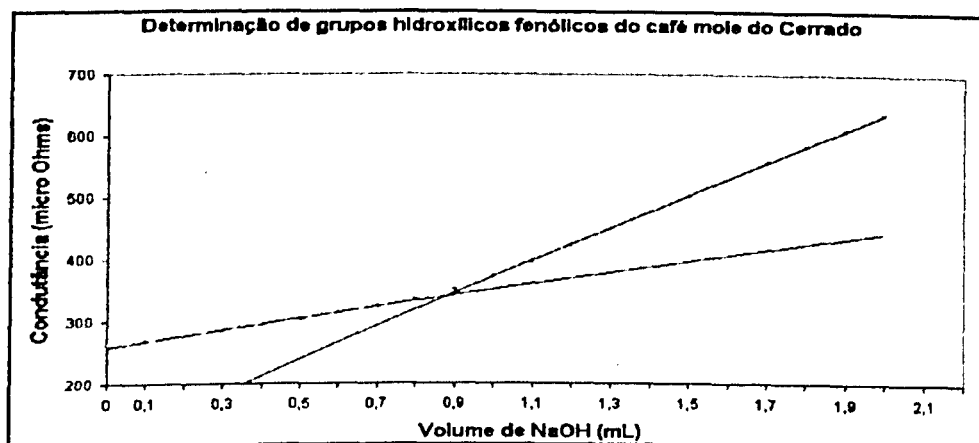


Figura 30. Gráfico da titulação condutivimétrica do café mole do Cerrado Mineiro.

3.12. Compostos voláteis.

A identificação dos constituintes voláteis das amostras estudadas, foi feita pela análise do óleo essencial obtido por meio de dois métodos de extração: destilação por arraste de vapor em aparelho de Clevenger e a extração por destilação simultânea em contra corrente com diclorometano (Clevenger modificado - SDE). Para cafés de mesma procedência (região) constata-se nítidas variações na composição química. As Figuras 31 a 38 apresentam os cromatogramas gasosos referentes ao óleo essencial obtido pelo método de destilação por arraste de vapor. As Tabelas 20 a 28, apresentam os compostos encontrados em maiores quantidades na análise dos cromatogramas. Uma parte dos compostos não pode ser identificada.

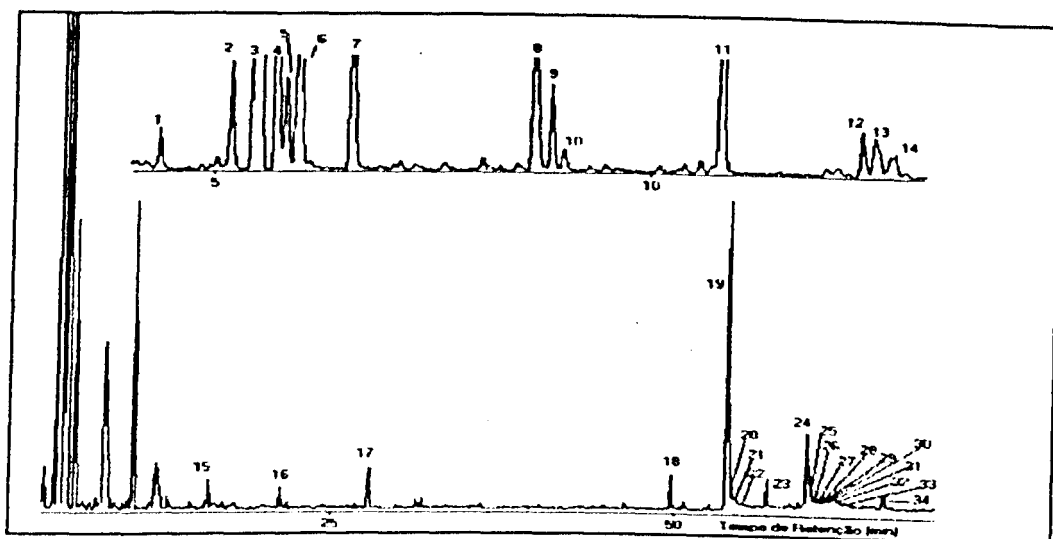


Figura 31. Cromatograma gasoso do café mole do Cerrado Mineiro (Clevenger).

Tabela 20. Constituintes do café mole do Cerrado Mineiro, obtido por destilação por arraste de vapor em aparelho de Clevenger.

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	4,36	Toluceno	0,92
2	5,18	2-metiltetraidrofurano-3-ona	2,81
3	-	Solvente	-
4	5,68	2-metilpirazina	7,36
5	5,80	Anidrido málico	2,32
6	5,95	Furfural	16,43
7	6,55	Álcool furfurílico	6,44
8	8,63	2,6-dimetilpirazina	5,20
9	8,85	2-etilpirazina	2,44
10	9,00	2,3-dimetilpirazina	0,64
11	10,80	5-metilfurfural	7,94
12	12,38	2-etil-6-metilpirazina	1,31
13	12,52	2-etil-5-metilpirazina	1,71
14	12,76	2-pirrol-1-metilcarboxialdeído	0,73
15	16,25	3-etil-2,5-dimetilpirazina	0,98
16	21,40	1-[2-furanil]-pirrol	0,83
17	27,82	3-(2-furanil)pent-3-en-2-ona	1,52
18	49,77	Octanona-2	1,50
19	53,82	Ácido palmítico	19,45
20	54,05	Butil octil italato	2,87
21	54,35	Ácido nonanóico	0,80
22	54,89	n.i.	0,61

23	56.71	Acido miristolico	1.53
24	59.54	n.i.	3.39
25	59.68	2.6-nonenodial	1.59
26	59.77	Ácido oléico	1.47
27	59.99	n.i.	0.92
28	60.29	n.i.	0.98
29	60.79	n.i.	0.70
30	61.01	n.i.	0.67
31	61.30	n.i.	1.00
32	61.40	n.i.	1.04
33	62.27	n.i.	0.88
34	64.91	n.i.	1.06

n.i. = não identificado.

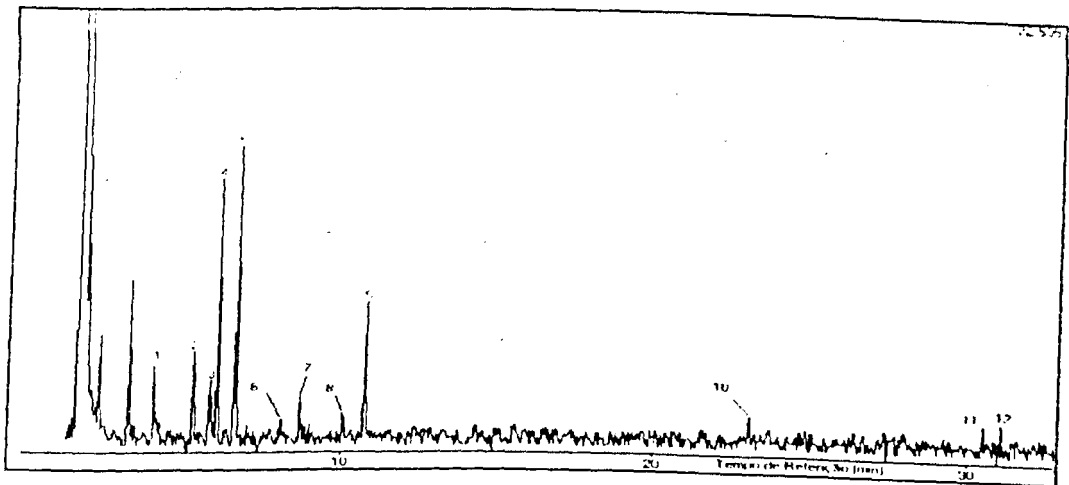


Figura 32. Cromatograma gasoso do café duro do Cerrado Mineiro (Clevenger).

Tabela 21. Constituintes do café duro do Cerrado Mineiro (Clevenger).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	3.92	Piridina	8.18
2	5.17	2-metil-tetraidrofurano-3-ona	7.98
3	5.70	2-metilpirazina	4.99
4	5.75	n.i.	2.54
5	5.94	Furfural	19.13
6	6.55	Álcool furfurílico	27.41
7	7.97	n.i.	3.55
8	8.68	n.i.	3.79
9	10.07	n.i.	3.65
10	10.79	5-metilfurfural	13.16

11	11.14	n.i.	2.66
12	13.28	n.i.	2.96

n.i. = não identificado.

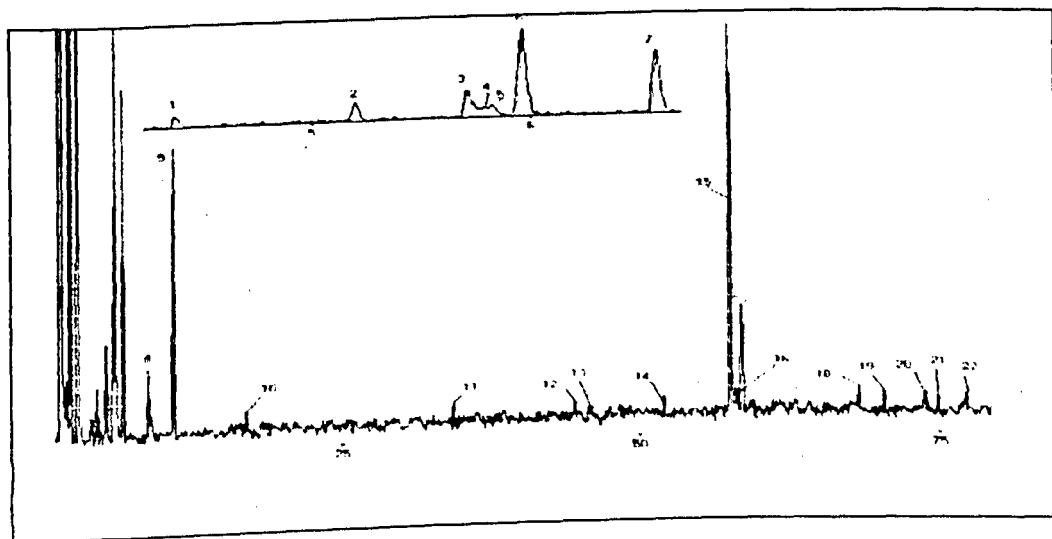


Figura 33. Cromatograma gasoso do café riado do Cerrado Mineiro (Clevenger).

Tabela 22. Constituintes do café riado do Cerrado Mineiro (Clevenger).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	4.37	Dibenzilsulfóxido	1.61
2	5.19	2-metil-tetraidrofurano-3-ona	2.63
3	5.71	2-metilpirazina	4.62
4	5.79	n.i.	1.60
5	5.82	Anidrido málico	1.65
6	5.96	Furfural	15.03
7	6.57	Álcool furtúrilico	10.41
8	8.67	2,6-dimetilpirazina	2.75
9	10.80	5-metilfurfural	11.00
10	16.85	Isoamil formiato	1.61
11	33.81	n.i.	1.65
12	44.60	n.i.	1.80
13	46.60	n.i.	1.56
14	52.60	n.i.	1.47
15	57.73	Diisopentilftalato	23.14
16	57.92	5-metilhexanal	1.82
17	58.71	1-undeceno-5,10-diino	7.57
18	68.32	n.i.	1.45
19	70.19	n.i.	1.52

20	74,26	n.i.	1.82
21	75,06	n.i.	1.65
22	76,74	n.i.	1.62

n.i.= não identificado.

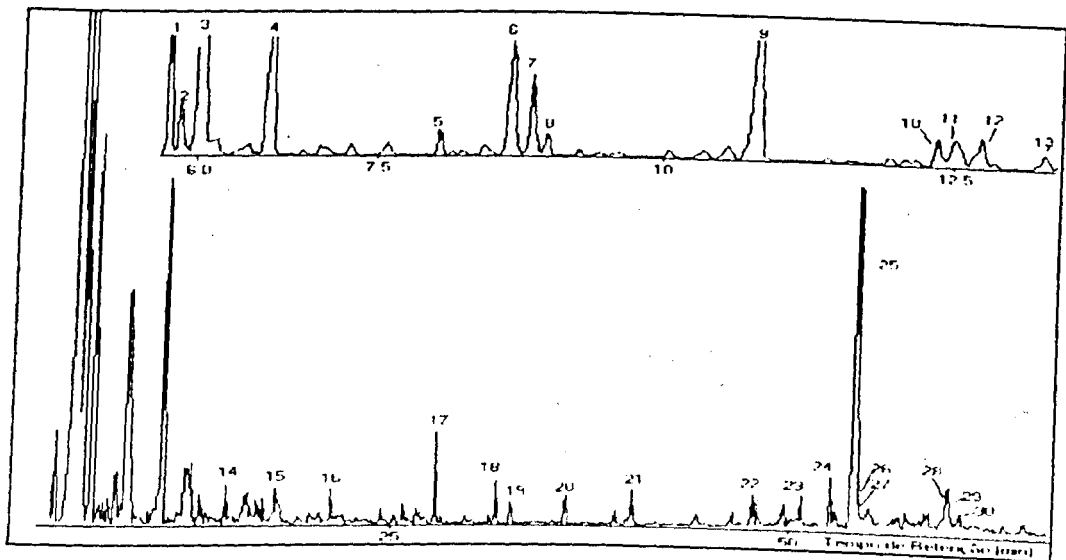


Figura 34. Cromatograma gasoso do café rio do Cerrado Mineiro (Clevenger).

Tabela 23. Constituintes do café rio do Cerrado Mineiro (Clevenger).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	5,70	2-metilpirazina	6,02
2	5,80	Anidrido maleico	1,64
3	6,00	Furfural	14,64
4	6,60	Álcool furfurílico	7,24
5	8,04	Estireno	0,89
6	8,66	2,6-dimetilpirazina	5,10
7	8,84	2-etilpirazina	2,91
8	8,97	2,3-dimetilpirazina	0,79
9	10,83	5-metilfurfural	10,39
10	12,35	2-etil-6-metilpirazina	1,14
11	12,51	2-etil-5-metilpirazina	1,82
12	12,73	2-pirrol-1-metilcarboxialdeído	1,57
13	13,27	Pirazina	0,78
14	14,89	Terebutiléter	1,06
15	17,96	n.i.	1,42
16	21,36	1-[2-furanil]pirrol	0,89

17	27,80	3-(2-furanil)pent-3-en-2-ona	2,15
18	31,62	n-tridecano	1,13
19	32,50	Metilpirrol	0,78
20	36,03	n-tetradecano	0,79
21	40,22	Etilftalato	1,16
22	47,76	Álcool ligicérico	0,89
23	50,69	Linalol	0,99
24	52,53	Metilpalmitato	1,55
25	53,93	Ácido palmitico	19,97
26	54,05	Dibutilftalato	6,57
27	54,16	Histidina	1,62
28	59,51	Octadecatriano	1,37
29	59,66	Ácido oleico	1,82
30	59,79	n.i.	0,89

n.i. = não identificado.

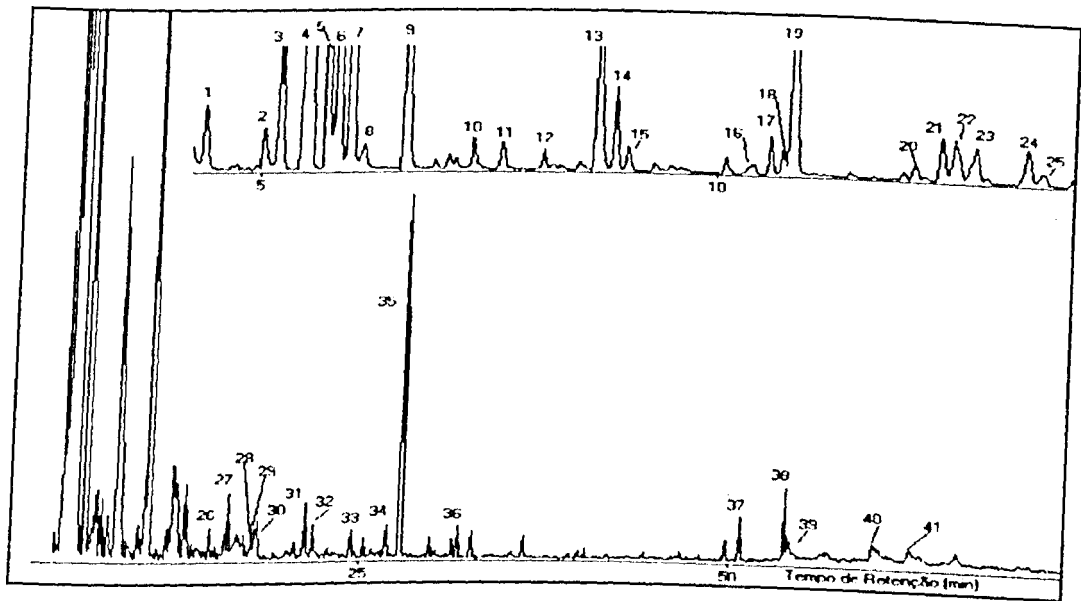


Figura 35. Cromatograma gasoso do café mole do Sul de Minas (Clevenger).

Tabela 24. Constituintes do café mole do Sul de Minas (Clevenger).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	4,36	Tolueno	1,25
2	5,03	2,2-dimetilpentanol-3	1,13
3	5,18	2-metiltetraidrofurano-3-ona	3,57

4	-	solvente	-
5	5,68	2-metilpirazina	8,33
6	5,80	Anidrido maleico	6,33
7	5,95	Furfural	19,02
8	6,13	Ácido 2-metilbutanóico	0,75
9	6,55	Álcool furfurílico	11,43
10	7,31	o-xileno	0,9
11	7,63	Ciclopent-2-en-1,4-diona	0,75
12	8,08	Estireno	0,65
13	8,63	2,6-dimetilpirazina	5,70
14	8,85	2-etilpirazina	2,22
15	9,00	2,3-dimetilpirazina	0,72
16	10,40	n.i.	0,53
17	10,58	Propionato de vinila	1,00
18	10,71	n.i.	0,62
19	10,80	5-metilfurfural	10,21
20	12,13	Acetato de furfurila	0,56
21	12,38	2-etil-6-metilpirazina	1,28
22	12,52	2-etil-5-metilpirazina	1,88
23	12,76	2-pirrol-1-metilcarboxialdeído	1,04
24	13,32	n.i.	1,28
25	13,47	n.i.	0,50
26	14,94	Azoxemetano	0,65
27	16,25	3-etil-2,5-dimetilpirazina	0,87
28	17,82	n.i.	0,63
29	18,03	2-acetil-3-metilpirazina	0,50
30	18,23	n.i.	0,87
31	21,40	1-[2-furanil]pirrol	0,90
32	21,95	n.i.	0,60
33	24,51	n.i.	0,50
34	26,89	n.i.	0,63
35	27,82	3-(2-furanil)pent-3-en-2-ona	7,40
36	31,70	n.i.	0,56
37	50,76	Diisobutilfialato	0,84
38	53,73	Ácido mirístico	1,66
39	54,05	n.i.	0,50
40	59,92	n.i.	0,63
41	61,86	n.i.	0,53

n.i.= não identificado.

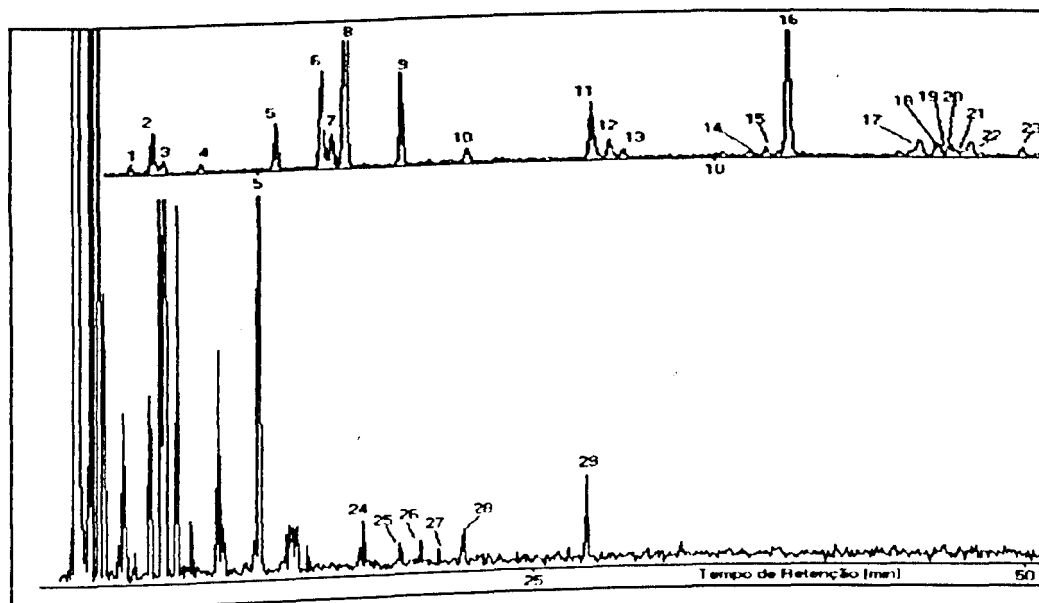


Figura 36. Cromatograma gasoso do café duro do Sul de Minas (Clevenger).

Tabela 25. Constituintes do café duro do Sul de Minas (Clevenger).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	3.60	n.i.	0.75
2	3.84	Piridina	3.31
3	3.96	Pirrol	1.14
4	4.39	Tolueno	0.72
5	5.19	2-metiltetraidrofurano-3-ona	3.67
6	5.70	2-metilpirazina	8.42
7	5.81	Andrido maleico	3.22
8	5.96	Furfural	21.37
9	6.57	Álcool furfurílico	7.85
10	7.30	Etilbenzeno	1.52
11	8.67	2,6-dimetilpirazina	6.88
12	8.88	2-etilpirazina	1.90
13	9.02	2,3-dimetilpirazina	0.80
14	10.41	n.i.	0.49
15	10.58	n.i.	0.56
16	10.81	5-metilfurfural	21.40
17	12.21	n.i.	2.51
18	12.41	2-etil-6-metilpirazina	1.00
19	19.46	n.i.	0.50
20	12.57	2-etil-5-metilpirazina	1.25
21	12.60	Trimetilpirazina	0.61

22	12,77	2-formil-1-metilpirrol	2,48
23	13,36	n.i.	0,91
24	16,08	n.i.	0,66
25	18,21	1-[2-furanil]-pirrol	0,55
26	18,67	n.i.	0,50
27	20,16	n.i.	0,46
28	21,43	n.i.	0,99
29	27,84	3-(2-furanil)pent-3-en-2-ona	3,54

n.i.= não identificado.

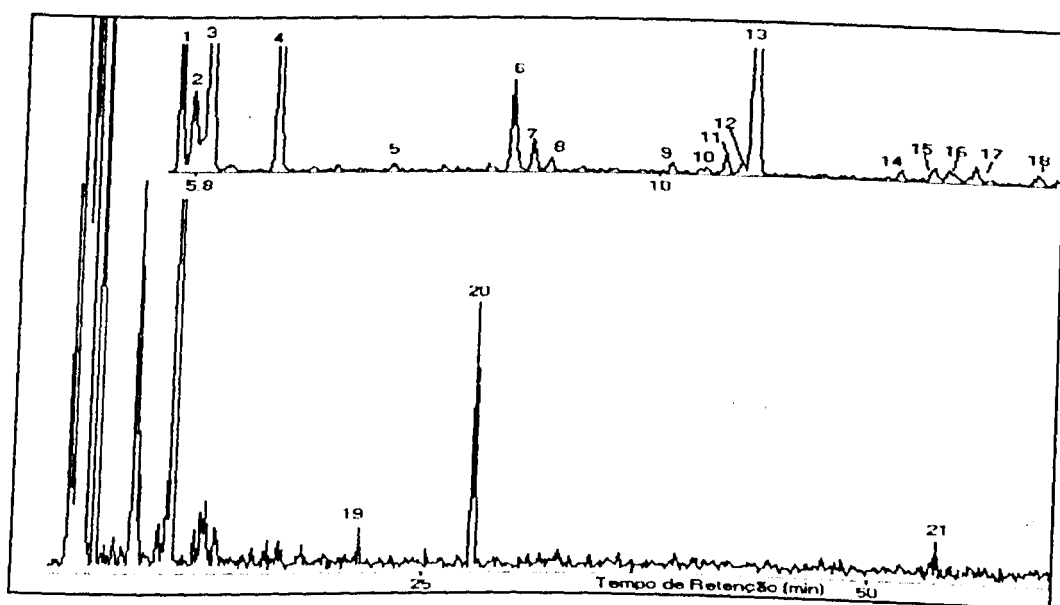


Figura 37. Cromatograma gasoso do café riado do Sul de Minas (Clevenger).

Tabela 26. Constituintes do café riado do Sul de Minas (Clevenger).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	5,71	2-metilpirazina	9,47
2	5,82	Anidrido málico	4,75
3	5,98	Furfural	29,72
4	6,59	Álcool furfúrico	17,49
5	7,65	n.i.	0,49
6	8,68	2,6-dimetilpirazina	5,94
7	8,87	2-etilpirazina	1,65
8	9,03	2,3-dimetilpirazina	0,61
9	10,14	n.i.	0,49
10	10,40	n.i.	0,47
11	10,58	Propionato de vinila	1,06

12	10.72	n.i.	0.59
13	10.83	5-metilfurfural	18,90
14	12.13	Acetato de furfurila	0,46
15	12.42	2-etil-6-metilpirazina	0,66
16	12.57	2-etil-5-metilpirazina	0,58
17	12.78	4-metilaminopirimidina	1,05
18	13.31	n.i.	0,75
19	21.44	Pent-4-inoato de etenila	0,72
20	27,84	3-(2-furanil)pent-3-en-2-ona	3,65
21	53.75	Ácido valérico	0,51

n.i.= não identificado.

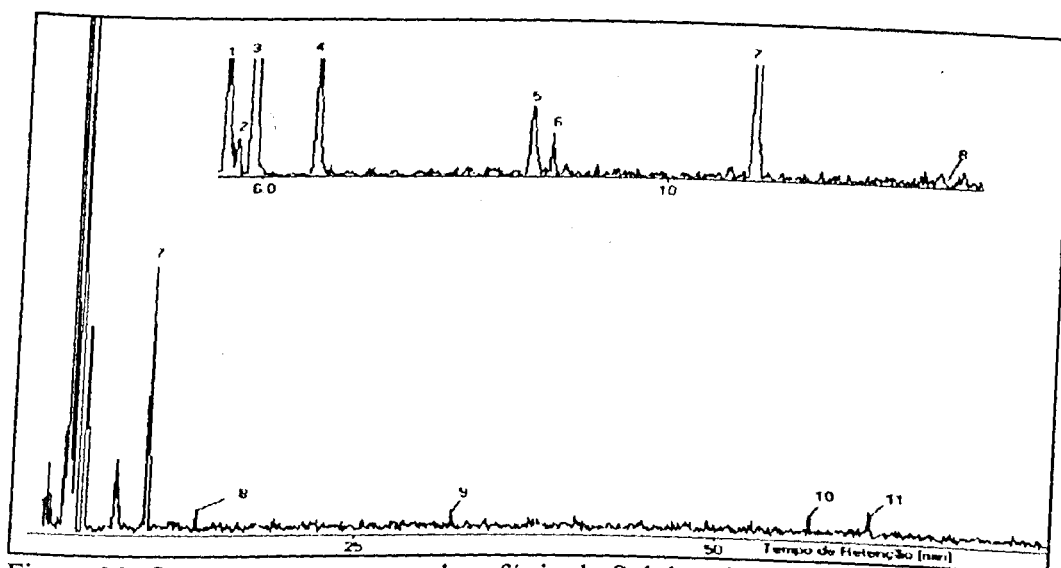


Figura 38. Cromatograma gasoso do café rio do Sul de Minas (Clevenger).

Tabela 27. Constituintes do café rio do Sul de Minas (Clevenger).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	5.71	2-metilpirazina	14,09
2	5.82	Anidrido maleico	2,26
3	5.97	Furfural	33,47
4	6.58	Álcool furfurílico	13,46
5	8.69	2,6-dimetilpirazina	7,11
6	8.88	2-etilpirazina	2,86
7	10.82	5-metilfurfural	21,13
8	12.48	n.i.	1,35
9	30.69	n.i.	1,30
10	57.24	n.i.	1,44
11	60.04	n.i.	1,53

n.i.= não identificado.

Os perfis cromatográficos das amostras de cafés moles, são semelhantes, variando, porém, a concentração dos diversos constituintes. Por exemplo, o café mole do Cerrado é mais rico em ácido palmítico que o café mole do Sul de Minas, sendo o inverso observado para a 3-(2-furânil)pent-3-en-2-ona.

Os compostos que apresentaram maior diferença na concentração entre as amostras foram o furfural e derivados, e os derivados de pirazina, cujos valores estão listados na Tabela 28.

Tabela 28. Valores encontrados para furfural e derivados e os derivados de pirazina nas amostras de café.

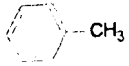
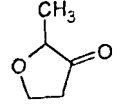
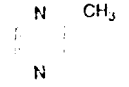
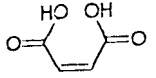
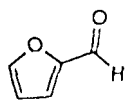
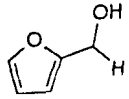
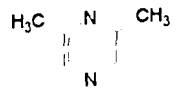
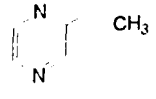
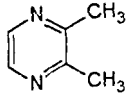
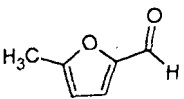

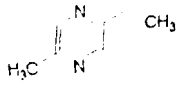
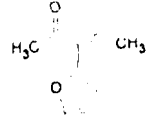
Amostras	Cerrado Mineiro		Sul de Minas	
	Furfural e derivados	Derivados de pirazina	Furfural e derivados	Derivados de pirazina
Mole	30,80	19,70	41,0	21,50
Duro	59,70	8,78	50,62	18,96
Riado	36,44	7,37	66,11	18,91
Rio	32,30	18,56	68,10	24,06

De modo geral, os cafés do Sul de Minas apresentam teores significativamente maiores desses compostos em relação aos cafés do Cerrado, exceção observada para o café duro que apresentou uma quantidade maior de furfural e derivados.

A Tabela 29 mostra a percentagem dos constituintes predominantes nas amostras analisadas. Observa-se uma presença constante e balanceada dos constituintes voláteis, nas duas amostras do café mole, sugerindo isto que uma distribuição equilibrada dos componentes possa contribuir favoravelmente para a boa qualidade da bebida. A sugestão se confirma prosseguindo-se com a análise dos três outros tipos de cafés apresentados na tabela, onde a discrepância é maior. Já a partir do café duro, observa-se a ausência de alguns constituintes e uma grande disparidade de concentrações entre os cafés do Cerrado e do Sul de Minas. Esta diferenciação é notória nos cafés rio (baixa qualidade), que apresentam uma maior diferença no teor dos compostos entre as amostras do Cerrado e do Sul.

Portanto, a Tabela 29 sugere que a diferenciação entre os cafés das duas regiões se acentua quanto menor for a qualidade do café.

Tabela 29. Percentagem dos compostos predominantes nas amostras analisadas (Clevenger).

NOME	ESTRUTURA	INTENSIDADE DO PICO (%)							
		MOLE		DURO		RIADO		RIO	
		CM ^a	SM ^b	CM	SM	CM	SM	CM	SM
Tolueno		0,92	1,25	n.d. ^c	0,72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-metil-tetraidrofuran-3-ona		2,81	3,57	7,98	3,67	2,63	n.d.	n.d.	n.d.
2-metilpirazina		7,36	8,33	4,99	8,42	4,62	9,47	6,02	14,09
Anidrido málcico		2,32	6,33	n.d.	3,22	1,65	4,75	1,64	2,26
Furfural		16,43	19,02	19,13	21,37	15,03	29,72	14,64	33,47
Álcool furfurílico		6,44	11,43	27,41	7,85	10,41	17,49	7,24	13,46
2,6-dimetilpirazina		5,20	5,70	n.d.	6,88	2,75	5,94	5,10	n.d.
2-etilpirazina		2,44	2,22	n.d.	1,90	n.d.	1,65	2,91	2,86
2,3-dimetilpirazina		0,64	0,72	n.d.	0,80	n.d.	0,61	0,79	n.d.
5-metilfurfural		7,94	10,21	13,16	21,40	11,00	18,90	10,39	21,13
2-etil-6-metilpirazina		1,31	1,28	n.d.	1,00	n.d.	0,66	1,14	n.d.
2-etil-5-metilpirazina		1,71	1,88	n.d.	1,25	n.d.	0,58	1,82	n.d.
3-(2-furanil)pent-3-en-2-ona		1,52	7,40	n.d.	3,54	n.d.	3,65	2,15	n.d.

^a Cerrado Mineiro, ^b Sul de Minas, ^c Não detectado em valores superior a 0,4%

Os cromatogramas gasosos do óleo essencial, obtido através de extração por destilação simultânea em contra corrente com diclorometano (Clevenger modificado - SDE) de cada amostra, estão nas Figuras 39 a 46. As Tabelas 30 a 37 mostram os compostos identificados em cada amostra de café.

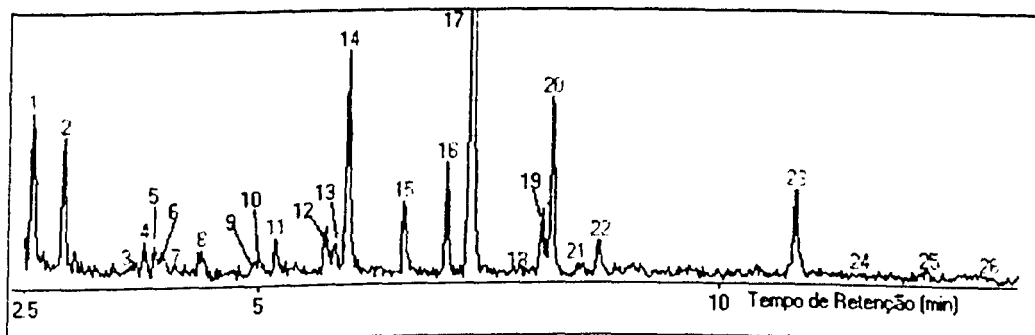


Figura 39. Cromatograma gasoso do café mole do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).

Tabela 30. Constituintes do café mole do Cerrado Mineiro, obtido por meio de extração simultânea em contra corrente com diclorometano (Clevenger modificado).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	2,54	2-metilbutanal	5,22
2	2,89	Propionato de vinila	4,87
3	3,58	Hexano	2,51
4	3,77	1-metilpirrol	1,58
5	3,91	n.i.	1,74
6	3,96	Pirrol	1,75
7	4,11	3,3,4-trimetilpentan-1-ol	1,02
8	4,38	Toluceno	2,11
9	5,02	n.i.	2,01
10	5,06	n.i.	1,26
11	5,19	2-metiltetraidrofurano-3-ona	2,34
12	5,71	2-metilpirazina	3,20
13	5,82	Anidrido maleico	1,55
14	6,07	furfural	12,19
15	6,70	Álcool furfurílico	3,43
16	7,04	etilbenzeno	5,42
17	7,30	xileno	21,84

18	7,83	n.i.	1,26
19	8,09	anuleno	2,72
20	8,19	Xileno (isômero)	9,05
21	8,46	n.i.	1,05
22	8,82	2-etil-5-metilfuranona	2,60
23	10,82	5-metilfurfural	5,30
24	11,52	n.i.	1,47
25	12,25	n.i.	1,35
26	12,89	2-etil-5-metilpirazina	1,18

n.i.= não identificado.

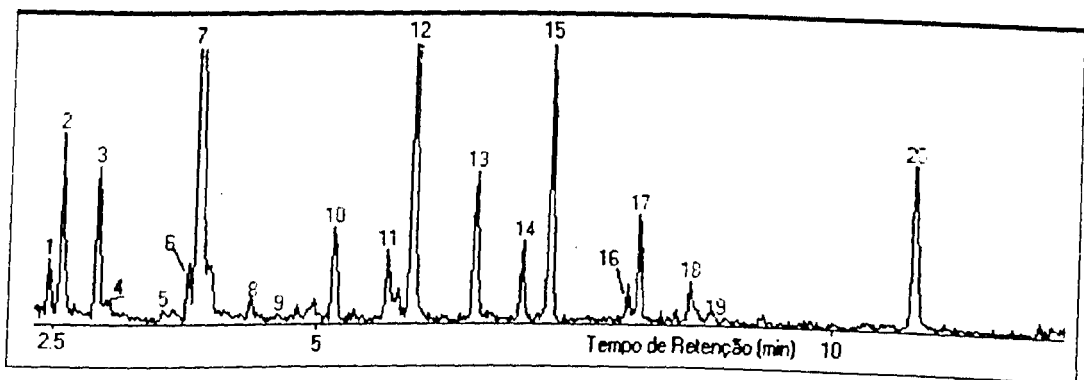


Figura 40. Cromatograma gasoso do café duro do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).

Tabela 31. Constituintes do café duro do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	2,43	Amilpropiléter	1,74
2	2,54	2-metilbutanol	5,58
3	2,89	Propionato de vinila	4,81
4	3,00	2,3-dimetilpentano	1,10
5	3,49	n.i.	1,41
6	3,77	1-metilpirrol	1,84
7	3,85	Piridina	27,39
8	4,38	Tolueno	1,19
9	4,63	n.i.	0,67
10	5,19	2-metiltetraidrofurano-3-ona	3,37
11	5,71	2-metilpirazina	4,23
12	6,07	furfural	12,66

13	6,70	Alcool furfurílico	4,84
14	7,04	etilbenzeno	2,87
15	7,30	xileno	11,21
16	8,03	n.i.	1,31
17	8,19	Xileno (isômero)	4,31
18	8,84	2-etil-5-metilfurano	1,89
19	8,87	2,3-dimetilpirazina	0,71
20	10,82	5-metilfurfural	7,10

n.i.= não identificado.

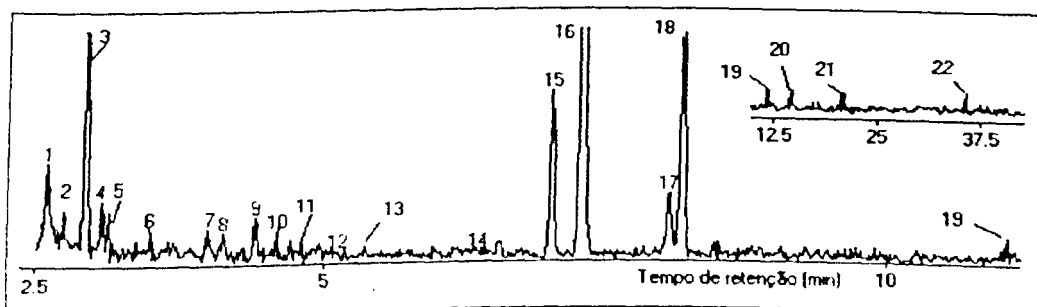


Figura 41. Cromatograma gasoso do café riado do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).

Tabela 32- Constituintes do café riado do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	2,54	2-metilbutanal	1,84
2	2,54	Amiletiléter	4,46
3	2,87	2,2,4,4-tetrametilpentano	9,61
4	3,00	2,3-dimetilpentano	2,03
5	3,07	n.i.	1,13
6	3,50	Álcool propargílico	2,19
7	3,96	Pirrol	1,26
8	4,09	Isopentilmetiléter	1,59
9	4,37	n.i.	2,27
10	4,52	n.i.	1,64
11	4,80	3-metilbutanol	1,74
12	5,11	1-hepten-5-ona	1,59
13	5,35	2-pentanol	1,11
14	6,38	n.i. (aldeído)	1,73
15	7,04	Etilbenzeno	8,38
16	7,30	Xileno	35,71

17	8,08	n.i.	4,03
18	8,19	Xileno (isômero)	12,55
19	11,11	n.i.	1,63
20	15,25	n.i.	1,12
21	21,46	n.i.	1,15
22	35,87	n.i.	1,24

n.i.= não identificado.

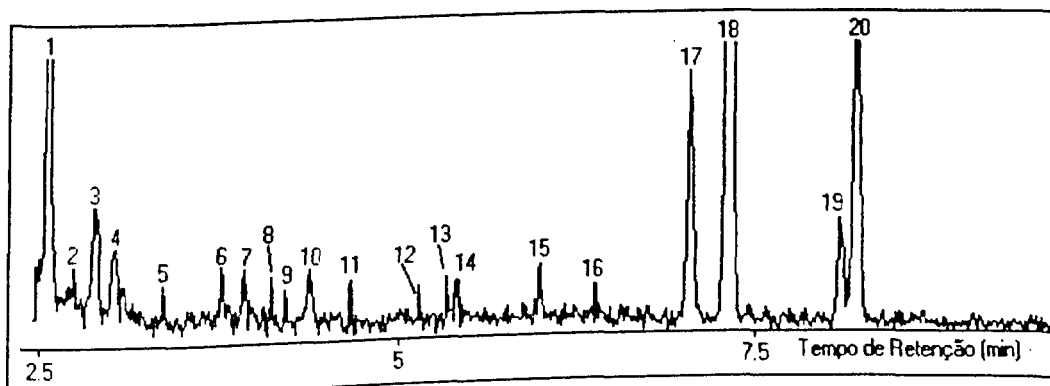


Figura 42. Cromatograma gasoso do café rio do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).

Tabela 33. Constituintes do café rio do Cerrado Mineiro (Clevenger modificado).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	2,54	2-metilbutanol	12,59
2	2,74	n.i.	1,12
3	2,87	2,2,4,4-tetrametilpentano	4,14
4	3,03	n.i.	4,14
5	3,37	3-metilpentanol	1,23
6	3,77	1-metilpirrol	1,91
7	3,85	Piridina	1,92
8	4,14	n.i.	1,58
9	4,21	n.i.	1,16
10	4,38	Tolueno	3,25
11	4,68	1,6-hexenodiol	1,07
12	5,16	n.i.	1,22
13	5,29	Anidrido propiônico	1,09
14	5,49	n.i.	3,32
15	6,07	Furfural	1,40
16	6,70	Álcool furfurílico	2,53
17	7,04	Etilbenzeno	8,32

18	7,30	Xileno	32,54
19	8,09	Anuleno	4,05
20	8,19	Xileno (isômero)	11,40

n.i.= não identificado.

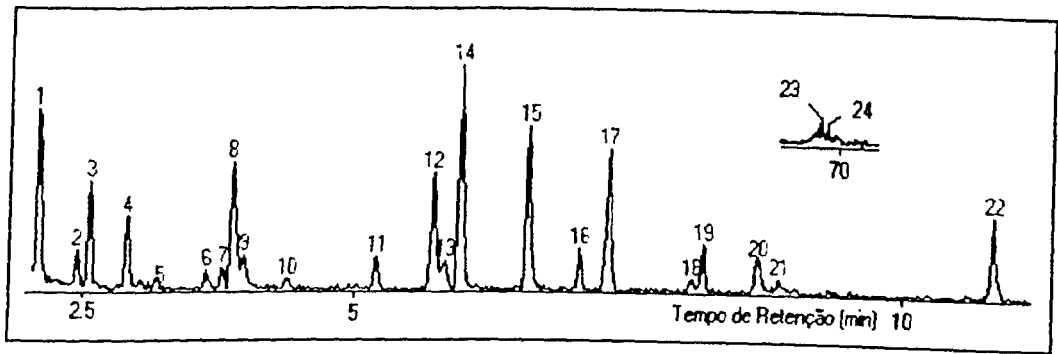


Figura 43. Cromatograma gasoso do café mole do Sul de Minas (Clevenger modificado).

Tabela 34. Constituintes do café mole do Sul de Minas (Clevenger modificado).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	2,08	2,2-dimetil-3,5-difenilpirrol	8,27
2	2,43	Dimetilamino metacrilato de metila	1,93
3	2,54	Amiletiléter	5,38
4	2,89	Propionato de vinila	4,51
5	3,18	n.i.	1,12
6	3,62	Pirazina	1,23
7	3,77	1-metilpirrol	1,48
8	3,85	Piridina	9,75
9	3,96	Pirrol	2,34
10	4,38	Tolueno	1,11
11	5,19	2-metiltetraidrofurano-3-ona	2,03
12	5,71	2-metilpirazina	8,03
13	5,82	Anidrido maleico	1,54
14	6,07	furfural	12,66
15	6,72	Ácido 2,4-pentanodióico	9,79
16	7,04	etilbenzeno	2,45
17	7,30	xileno	9,73
18	8,07	hidroquinona	0,94
19	8,19	Xileno (isômero)	3,06

20	8,84	2,5-dimetilpirazina	3,61
21	8,87	2-etilpirazina	1,38
22	10,82	5-metilfurfural	5,52
23	11,52	n.i.	1,59
24	12,25	n.i.	1,09

n.i.= não identificado.

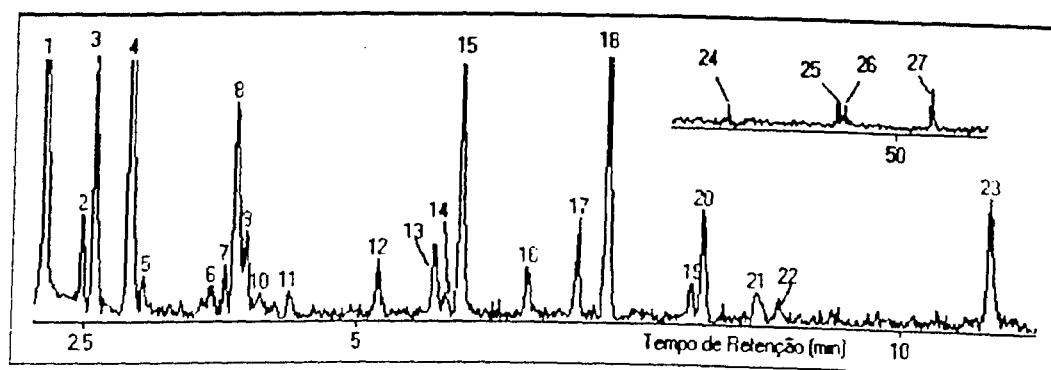


Figura 44. Cromatograma gasoso do café duro do Sul de Minas (Clevenger modificado).

Tabela 35. Constituintes do café duro do Sul de Minas (Clevenger modificado).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	2,08	2,2-dimetil-3,5-difenilpirrol	10,20
2	2,43	Amilpropiléter	2,02
3	2,43	Dimetilamino metacrilato de metila	7,22
4	2,87	2,2,4,4-tetrametilpentano	15,18
5	3,01	1-metil-1-hexilciclobutano	1,89
6	3,63	3-metilpentano	1,18
7	3,77	1-metilpirrol	1,33
8	3,85	Piridina	7,95
9	3,96	Pirrol	2,21
10	4,09	Isopentilmetiléter	1,14
11	4,36	Benzilhidrazina	0,99
12	5,19	2-metiltetraidrofurano-3-ona	1,69
13	5,71	2-metilpirazina	2,68
14	5,82	Anidrido maleico	1,03
15	6,07	furfural	8,76
16	6,58	Acetato de furfurila	1,54
17	7,04	etilbenzeno	2,92
18	7,30	xileno	11,11

19	8,08	n.i.	1,12
20	8,19	Xileno (isômero)	3,85
21	8,68	2-propenilato de furfurila	1,27
22	8,84	n.i.	0,97
23	10,82	5-metilfurfural	5,21
24	31,86	n.i.	1,06
25	44,38	n.i.	1,26
26	44,49	n.i.	1,01
27	54,12	n.i.	3,22

n.i.= não identificado.

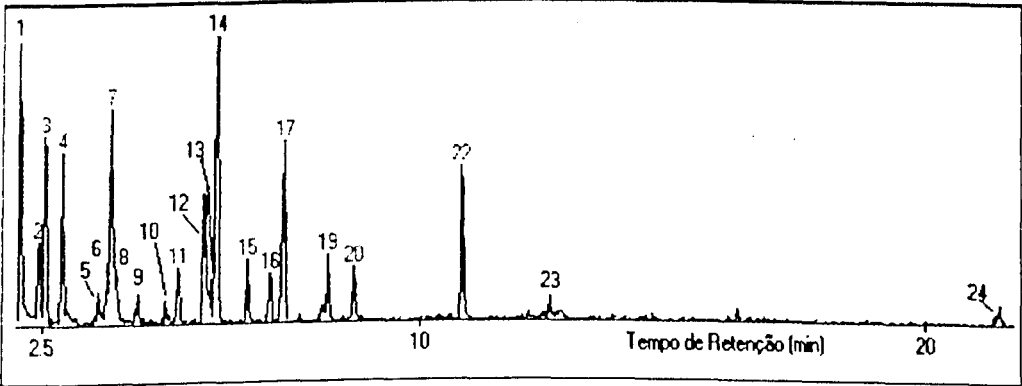


Figura 45. Cromatograma gasoso do café riado do Sul de Minas (Clevenger modificado).

Tabela 36. Constituintes do café riado do Sul de Minas (Clevenger modificado).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	2,08	2,2-dimetil-3,5-difenilpirrol	7,52
2	2,44	2-metilpentanol	2,87
3	2,54	2-metilbutanol	7,27
4	2,89	Propionato de vinila	6,95
5	3,62	Pirazina	0,97
6	3,77	1-metilpirrol	1,58
7	3,85	Piridina	10,89
8	3,96	Pirrol	1,99
9	4,41	Derivado indólico	1,12
10	4,99	Ácido anidrido propiônico	0,68
11	5,19	2-metiltetraidrofurano-3-ona	2,82

12	5,71	2-metilpirazina	5,60
13	5,82	Anidrido maleico	1,61
14	6,07	furfural	15,58
15	6,70	Álcool furfurílico	3,22
16	7,04	etilbenzeno	2,11
17	7,30	xileno	9,03
18	8,09	anuleno	1,03
19	8,19	Xileno (isômero)	3,12
20	8,70	2-etil-5-metilfurano	3,33
21	8,93	n.i.	1,27
22	10,82	5-metilfurfural	7,76
23	12,68	2-etil-5-metilpirazina	0,95
24	21,45	n.i.	0,73

n.i.= não identificado.

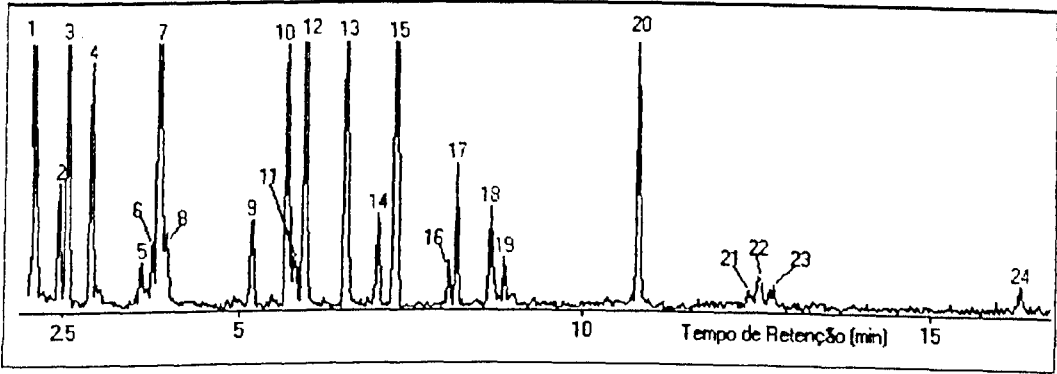


Figura 46. Cromatograma gasoso do café rio do Sul de Minas (Clevenger modificado).

Tabela 37. Constituintes do café rio do Sul de Minas (Clevenger modificado).

Pico	T.R. (min)	Composto	Intensidade do pico %
1	2,08	2,2-dimetil-3,5-difenilpirrol	5,14
2	2,44	2-metilpentanol	2,09
3	2,54	2-metilbutanol	5,38
4	2,89	Propionato de vinila	5,00
5	3,62	Pirazina	1,72
6	3,77	1-metilpirrol	1,34
7	3,85	Piridina	11,62
8	3,96	Pirrol	1,91
9	5,19	2-metiltetraidrofurano-3-ona	2,20
10	5,71	2-metilpirazina	6,62

11	5,82	Anidrido málcico	1,49
12	6,07	furfural	11,12
13	6,70	Álcool furfurílico	9,35
14	7,04	etilbenzeno	2,47
15	7,30	xileno	10,06
16	8,09	anuleno	1,11
17	8,19	Xileno (isômero)	3,64
18	8,87	2-etilbenzeno	1,57
19	8,87	2,3-dimetilpirazina	3,21
20	10,82	5-metilfurfural	8,28
21	12,54	n.i.	1,51
22	12,68	2-etil-5-metilpirazina	0,92
23	12,71	2-etil-3-metilpirazina	1,27
24	16,26	n.i.	0,98

n.i. = não identificado.

Os valores das tabelas apresentadas acima, demonstram que os cafés provenientes do Sul de Minas possuem uma maior variedade de compostos quando comparados aos cafés do Cerrado Mineiro, o que também foi observado para os compostos voláteis extraídos por meio de destilação por arraste de vapor.

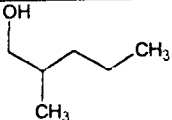
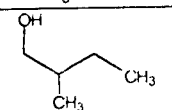

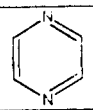
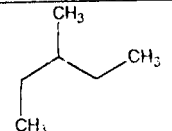
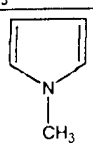
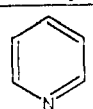

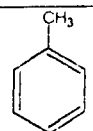
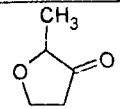
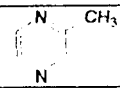
Uma análise das Tabelas 30 a 37, mostra que as substâncias presentes em todas as amostras são relativamente poucas, apesar de já terem sido identificados centenas de constituintes em cafés torrados [43].

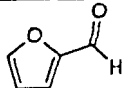
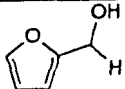
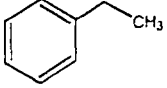
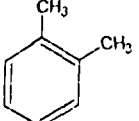
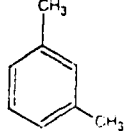
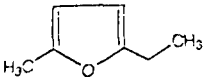
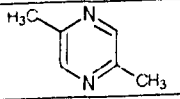
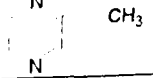
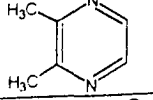
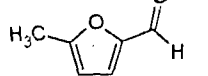
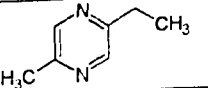
O composto 2,2-dimetil-3,5-difenilpirrol somente foi encontrado nos cafés do Sul de Minas, sendo que para o café duro foi registrado o maior valor 10,20%. A 2-metilpirazina encontra-se em maior quantidade nos cafés do Sul, com exceção para o café duro, não tendo sido detectada para os cafés riado e rio da região do Cerrado Mineiro. Nos cafés do Cerrado foi observado um teor maior de xileno do que nos cafés do Sul de Minas, sendo que em cafés de qualidade inferior o teor de xileno encontrado foi maior.

A Tabela 38 fornece os compostos voláteis predominantes, com seus respectivos aromas, nas amostras de cafés analisadas.

Os compostos encontrados nas amostras analisadas estão coerentes com os descritos na literatura.

Tabela 38 - Compostos voláteis mais presentes nas amostras de café analisadas
(Clevenger Modificado).

NOME	ESTRUTURA	AROMA*	INTENSIDADE DO PICO (%)							
			RIADO		RIO		DURO		MOLE	
			CM ^b	SM ^c	CM	SM	CM	SM	CM	SM
2,2-dimetil-3,5-difenilpirrol				7,52		5,14		10,02		8,27
Amilpropiléter		Rum					1,74	2,02		
Dimetilamino metacrilato de metila								7,22		1,39
2-metilpentanol				2,87		2,09				
2-metilbutanol		Herbáceo	1,84	7,27	12,59	5,38	5,58		5,22	
Amiletiléter				4,46						5,38
Alcool propargílico		Herbáceo		2,19						
Hexano		Alcano							2,51	
Pirazina		Gramma		0,97		1,72				1,23
3-metilpentano		Alcano						1,18		
1-metilpirrol		Alcalino		1,58	1,91	1,34	1,84	1,33	1,58	1,48
Piridina		Sebo		10,89	1,92	11,62	27,39	7,95		9,75
Pirrol		Desagradável	1,26	1,99		1,91		2,21	1,75	2,34
Toluceno		Tinta			3,25		1,19		2,11	1,11
1,6-hexenodiol		Hortaliça			1,07					
2-metiltetrahidrofuranona-3		Caramelo		2,82		2,20	3,37	1,69	2,34	2,03
2-metilpirazina		Pipoca		5,60		6,62	4,23	2,68	3,20	8,03
Anidrido maleico				1,61		1,49		1,03	1,55	1,54

NOME	ESTRUTURA	AROMA*	INTENSIDADE DO PICO (%)							
			RIADO		RIO		DURO		MOLE	
			CM ^b	SM ^c	CM	SM	CM	SM	CM	SM
Furfural		Amêndoa		15,58	1,40	11,12	12,43	8,76	12,19	12,7
Álcool furfurílico		Queimado		3,22	2,53	9,35	4,84		3,43	
Etilbenzeno			8,38	2,11	8,32	2,47	2,87	2,92	5,42	2,45
o-xileno		Gerânio	35,71	9,03	32,54	10,06	11,21	11,11	21,84	9,73
m-xileno			12,55		11,40	3,64	4,31	3,85	9,05	3,06
2-etil-5-metilfurano				3,33			1,89		5,30	
2,5-dimetilpirazina		Noz. grama								3,61
2-etilpirazina		Manteiga				1,57				1,38
2,3-dimetilpirazina						3,21	0,71			
5-metilfurfural				7,76		8,28	7,1	5,21		5,52
2-etil-5-metilpirazina		Fruta		0,95		0,92				

* Aromas sugeridos mais característicos.

^b CM = Cerrado Mineiro; ^c SM = Sul de Minas.

Os números correspondem às áreas (em %) dos picos com maior rendimento nos cromatogramas dos cafês analisados.

O café brasileiro é profundamente marcado pelo 5-metilfurfural [42]. Para os compostos 2-metiltetraidrofurano-3-ona, furfural e álcool furfurílico, pertencentes à classe dos furanos, a literatura [23] registra, respectivamente, quantidades de 10-16 mg/Kg, 55-70 mg/Kg e 90-135 mg/Kg para o café torrado.

No presente trabalho foram encontrados valores maiores, referentes à área dos picos para o furfural, em detrimento do álcool furfurílico. As furanonas fornecem um aroma de caramelo [35] para o café torrado, mas não foram encontradas informações sobre seu impacto para o aroma final da bebida.

O pirrol é um composto encontrado em pequena quantidade no café torrado [56,8]. Alquil e acilpirróis apresentam um odor desagradável, porém os alquilpirróis, em baixas concentrações, fornecem um aroma doce e levemente queimado [51]. Os pirróis encontrados nas amostras foram pirrol e 1-metilpirrol em quantidades condizentes com os dados da literatura.

As pirazinas encontradas em maiores quantidades no café torrado são [54]: 2-metilpirazina (60-80 mg/Kg), 2,6-dimetilpirazina (30-35 mg/Kg), 2,5-dimetilpirazina (25-35mg/Kg), 2-etil-pirazina (13,5-16,5 mg/Kg), 2-etil-5-metilpirazina (7,5-8,6 mg/Kg), 2,3-dimetilpirazina (3,0-4,5 mg/Kg), pirazina (3,5-6,0 mg/Kg) e trimetilpirazina (8,0-10,0 mg//Kg). Geralmente, maiores quantidades de pirazinas devem ser encontradas em cafés submetidos a torrefações leve e moderada. A 2-etilpirazina e a 2-etil-6-metilpirazina não foram consideradas substâncias relevantes para o aroma do café torrado. Nos cafés do Cerrado e do Sul de Minas foram encontradas em cada amostra, aproximadamente, seis pirazinas, em maiores quantidades, sendo que a 2-metilpirazina foi encontrada em todas as amostras. Os aromas relacionados à esses compostos variam desde o aroma de éter (2,6-dimetilpirazina) ao aroma de nozes (2-etil-3-metil-pirazina).

A piridina está presente em uma quantidade ao redor de 20-50 mg/Kg de café torrado [54]. As quantidades de piridinas são maiores nos cafés submetidos à torrefação forte [63]. Nas amostras analisadas somente foi encontrado a piridina, nenhum outro derivado foi determinado, provavelmente por ter sido utilizado a torra fraca para as amostras. As piridinas apresentam propriedades sensoriais peculiares, sendo associadas a um odor desagradável característico presente nos alimentos [39].

O VOA (o valor de odor ativo) é a concentração de um odorante dividida pelo seu limite de detecção no mesmo meio. Quanto mais alto for o VOA de um determinado odorante, maior será seu impacto no aroma final do produto [64]. Alguns aldeídos, como o metil-propanal, apresenta um VOA de 1570, e o 3-metilbutanal VOA de 2640 estão entre os odorantes mais potentes das bebidas do café torrado, podendo ser considerados compostos relevantes para o aroma final das

mesmas. Neste trabalho, foram identificados poucos aldeídos na composição volátil das amostras analisadas, em quantidades capazes de sensibilizar o detector.

As cetonas, assim como os aldeídos diminuem durante a estocagem do café torrado [64]. A β -damascenona é considerada uma das substâncias de impacto para o aroma final do café torrado, mas não foi identificada nas amostras neste estudo, por estar presente em quantidades muito pequenas no café. Os éteres voláteis estão presentes em quantidades não muito elevadas, e , aparentemente não figuram entre os compostos considerados de impacto para o aroma final do café torrado [64].

Os compostos contendo enxofre são considerados de grande importância para o aroma do café torrado [29]. Esses compostos estão presentes no café torrado em baixíssimas quantidades. Neste trabalho não foram identificados compostos sulfurados.

Como a composição volátil do café é extremamente complexa, a contribuição de cada composto para o aroma final do café, é bem variada, podendo ainda ocorrer interações sinérgicas e antagônicas entre esses compostos [64].

3.13. Análise de Componentes Principais (PCA).

Os dados cromatográficos dos componentes voláteis extraídos pelo método de Clevenger modificado, obtidos por meio da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), foram submetidos à análise estatística. Inicialmente as áreas de cada composto foram padronizadas de maneira a resultar uma média nula e variância unitária, de modo a evitar interferências devido as diferentes ordens de grandeza entre as medidas. A matriz de similaridade calculada (Figura 47) não indica nenhum tipo de correlação entre as amostras quanto a sua composição. A análise por componentes principais (PCA) indica uma separação entre os cafés do Sul e do Cerrado de Minas Gerais, notadamente as amostras mole, que resultam em bebidas de qualidade superior, estão bem separadas das demais.

A identificação de cada componente principal nos permite indicar as substâncias (quinze) com maior participação na composição química das amostras. Assim, especificamente, temos:

- 2,2-dimetil-3,5-difenilpirrol;
- 2-metilpirazina;
- 2-metilbutanol;
- pirazina;
- pirrol;
- tolueno;
- 1,6-hexenodiol;
- 2-metiltetraidrofurano-3-ona;
- 2-metilpirazina;
- anidrido maleico;
- furfural;
- etilbenzeno;
- xileno;
- xileno (isômero);
- 2,3-dimetilpirazina.

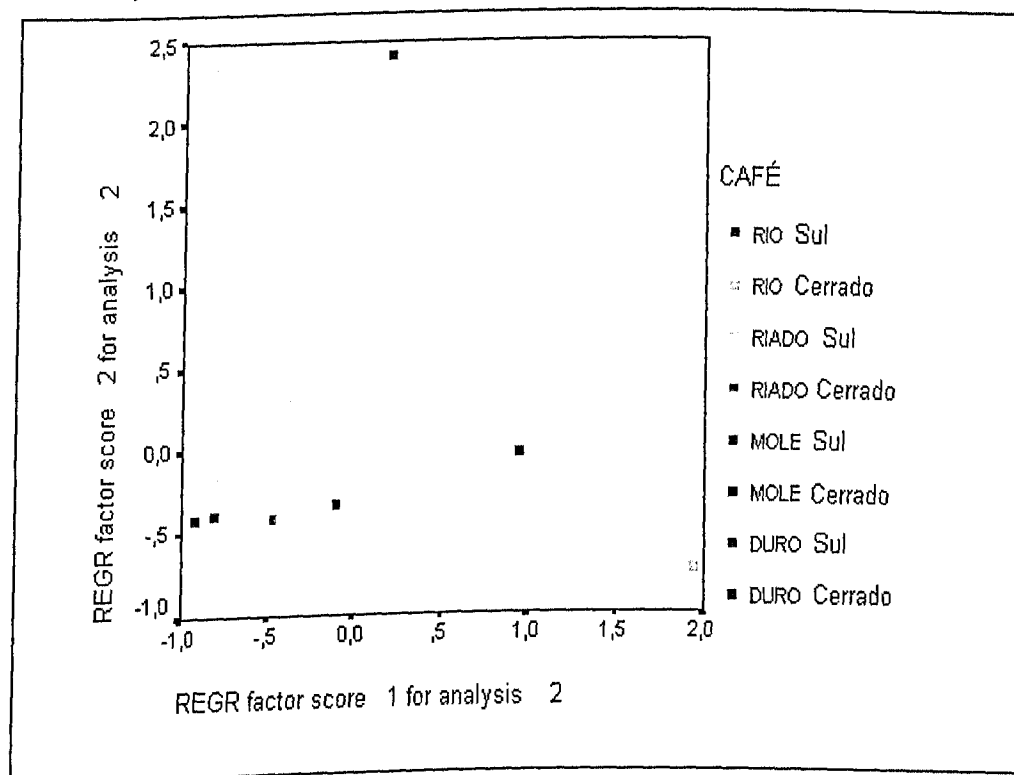


Figura 47 - Gráfico matricial de similaridade representativo dos cafés.

Nota-se no gráfico da figura 47 uma nítida separação das amostras de café Mole do Sul e do Cerrado, sendo do que a do Sul aparece bem separada das demais, indicando que esse tipo de café é o que menos tem semelhanças com os demais. O café Mole do Cerrado, apesar de também estar separado, traz algumas semelhanças com os cafés de classificação inferior, pois aparece mais próximo desses.

As amostras Duro, Riado e Rio do Sul de Minas formam um primeiro grupo (à esquerda no gráfico), onde as características dos compostos voláteis entre as diferentes amostras são mais próximas. As amostras Duro e Riado do Cerrado formam um segundo grupo, próximo às amostras do Sul. O café Rio do Cerrado, para o qual seria esperado um comportamento semelhante ao do Rio Sul, aparece separado das demais amostras (canto inferior direito) no gráfico.

Por esses dados, pode-se dizer que as amostras de café Mole estão claramente separada das demais amostras, o que contribui para a classificação da qualidade do produto.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

O extrato aquoso obtido das amostras apresentou uma maior quantidade de sólidos dissolvidos, (aproximadamente 30%), do que os extratos feitos com metanol:água, (aproximadamente 20%). Porém, para a análise de fenóis totais e proantocianidinas, os extratos de metanol:água foram utilizados por conservarem por mais tempo os compostos de interesse para o estudo.

As análises de fenóis totais indicam que os cafés de classificação mole apresentam uma quantidade maior desses compostos, cerca de 8% de sua composição, do que os cafés de classificação inferior, para os quais os resultados indicaram cerca de 5-7% de fenóis totais. Para o ensaio de proantocianidinas, foram obtidos valores maiores para as amostras de café do Sul de Minas, porém essas substâncias estão presentes em quantidade significativamente menor no café que os fenóis totais, perfazendo valores entre 0,2- 0,45% para os cafés do Cerrado e 0,5-0,7% para os cafés do Sul de Minas.

A determinação eletrométrica do pH indica que os cafés da região Sul apresentam maior acidez que os cafés do Cerrado, apesar de a diferença entre as amostras de mesma classificação ser pequena.

A análise simultânea de cinco compostos presentes na bebida, trigonelina, ácido nicotínico, ácidos clorogênicos, ácido cafeico e cafeína, através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), demonstra claramente que os ácidos clorogênicos estão presentes em maiores quantidades que os demais, seguido da cafeína, trigonelina e o ácido cafeico. Este último foi encontrado em quantidades pequenas, menos de 1 mg.g^{-1} de café, provavelmente por ter sido utilizada a torra fraca nas amostras estudadas, pois o ácido cafeico é um dos produtos da decomposição do ácido 5-cafeoilquínico.

Os teores de ácidos clorogênicos encontrados, demonstram que outros compostos dessa classe não puderam ser detectados pela metodologia utilizada, entretanto foi possível encontrar três ácidos clorogênicos, por similaridade com o padrão externo o ácido 5-cafeoilquínico, presentes em maior quantidade.

Os ácidos clorogênicos são os principais compostos fenólicos encontrados no café. Os valores obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência vem

complementar os dados obtidos para a análise de fenóis totais, onde os cafés de classificação mole apresentaram valores maiores do que os demais.

A cafeína foi encontrada em quantidades que variam de 1,2-1,6%, valores que segundo a literatura correspondem a cafés da espécie arábica. Para a análise por CLAE os cafés provenientes do Cerrado Mineiro apresentaram um teor de cafeína maior que os cafés do Sul de Minas, e os cafés de classificação inferior (riado e rio) apresentaram um teor de cafeína um pouco menor que os de classificação melhor (mole e duro).

Para a trigonelina foram encontrados valores entre 0,5-1,5%. Devido à quantidade dessa substância no café submetido a torra fraca, não foi encontrado, nesse estudo o ácido nicotínico, que tem como precursor a trigonelina.

Os compostos voláteis encontrados no café, pertencem a diversas funções químicas e cada composto pode contribuir de forma diferente no aroma final da bebida. Sendo assim, alguns compostos que são encontrados em menor concentração podem ser tão ou mais importantes para o resultado sensorial final, quanto os que aparecem em maiores concentrações.

As amostras de cafés mole, no que diz respeito aos compostos voláteis, analisados por CG-EM tanto pelo método de arraste de vapor como pelo método de Clevenger modificado, demonstram uma variedade maior de substâncias, fato esse que contribui para a melhor percepção sensorial desse café. Nos cafés de classificação Duro, Riado e Rio, é observado uma diminuição no número de substâncias encontradas. Essa diferença na variedade e também na concentração de cada substância contribui para que a sinergia entre todos os compostos seja diferente, influenciando na classificação da bebida, já que o aroma de cada substância isolada, nem sempre é agradável.

Os compostos voláteis encontrados na maior parte dos cafés analisados foram, furanos e pirazinas.

A análise por PCA indica uma separação dos cafés Mole (do Sul e Cerrado), por não apresentarem semelhanças com demais tipos de café. Os cafés Duro, Riado e Rio formam um grupo que apresenta características mais próximas, no que diz respeito aos compostos voláteis analisados por essa técnica.

Portanto, pode-se dizer que os cafés de classificação superior (Mole), apresentam uma composição mais rica (diversificada) de substâncias voláteis que

os cafés de classificação inferior. Essa diferença pode ser tão sutil, a ponto de passar despercebida por grande parte das pessoas que apreciam a bebida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A saborosa complexidade do café. **Scientific American Brasil**. 1, nº 2, julho, 2002.
2. ADAMS, R.P.. Identification of essential oil by gas chromatography/ mass spectroscopy; Copyrigh, Carol Stream, Illinois, USA, 1995.
3. AKIYAMA, M.; MURAKAMI, K.; OTAN, N.; IWATSUKI, K.; SOTOYAMA, K.; WADA, A.; TOKUNO, K.; IWABCHI, H.; TANAKA, K. Analysis of Volatile Compounds Released during the Grinding of Roasted Coffee Beans Using Solid-Phase Microextraction. **J. Agric. Food Chem.** 2003, 51, n.7, 1961-1969.
4. AMSTALDEN, L. C.; LEITE, F.; MENEZES, H. C. . Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução/espectrometria de massas empregando um amostrador automático de "headspace". **Ciênc. Tecnol. Aliment.** , Campinas, 21(1): 123-128, jan.-abr. 2001.
5. ANDRADE, J. B., PINHEIRO, H. L. C., LOPES, W. A., MARTINS, S. AMORIM, A. M. M., BRANDÃO, A. M.. Determinação de cafeína em bebidas através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). **Química nova**, 18(4) (1995).
6. ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. **Anal. Chem.** 1990, 62, 2145.
7. **Association of Official Analytical Chemistry- AOAC**. Official analysis. 13 th ed, 1980.
8. BALTES, W.; NOCHMANN, G.; **Z. Lebensm. Unters. Forsch.** 1987, 184, 478.
9. BÁRTHOLO, G. F.; GUIMARÃES, P. T. G. Cuidados na colheita e preparo do café. **EPAMIG-Informe Agropecuário** v. 18, n. 187, p. 33-42, 1997.
10. BICCHI, C.; IORI, C.; RUBIOLO, P.; SANDRA, P. Headspace Sorptive Extraction (HSSE), Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), and Solid Phase Microextraction (SPME) Applied to the Analysis of Roasted Arabica Coffee and Coffee Brew. **J. Agric. Food Chem.** 2002, 50, n. 3, 449-459.
11. BOAS, B. M. V.; LICCIARDI, R. MORAIS, A. R. de, CARVALHO, V. D. de. Seleção de extratores e tempo de extração para determinação de açúcares

- em café torrado. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v.25, n.5, p.1169-1173, set./out., 2001.
12. BRASIL. Portaria nº 377, de 26 de abril de 1999. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: www.agricultura.gov.br. Acesso em: 06 março de 2004.
 13. **Brasil 500 anos**. Café o novo cheiro do Brasil. 1831-1851. nº 7.
 14. Café Beneficiado. Safra 2002/2003, produção final. Disponível em www.agricultura.gov.br. Acesso em: 21 de julho de 2003.
 15. Café mais sabor, qualidade e tecnologia em Minas Gerais. **Minas faz Ciência**, setembro-novembro, p. 10-14, 2001.
 16. CAMARGO, M.C.R.; TOLEDO, M.C.F. Teor de cafeína em cafés brasileiros. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.8 n.4, out.-dez. 1998.
 17. CARVALHO, L.; RÜBENICH, F. Cafés especiais. **Cafeicultura**
 18. 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.
 19. CASAL, S., OLIVEIRA, M. B., FERREIRA, M. A.. Development of na 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).
 20. CHAGAS, S. J. de R., CARVALHO, V. D. de, COSTA, L., LEITE, I. P., SILVA, E. de B.. Análise da qualidade da bebida do café pelo método químico e pela “prova de xícara”. **XXXIII Congresso Brasileiro de Pesquisas Cafeeiras**, out 1997. Munhuaçu-MG.
 21. CHAMBEL, P., OLIVEIRA, M. B., ANDRADE, P. B., SEABRA, R. M., FERREIRA, M. A.. Development of na HPLC/DIODE-ARRAY detector method for simultaneous determination of 5-HMF, furfural, 5-o-caffeoylquinic acid and caffeine in coffee. **J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.**, 20(18), 2949-2957 (1997).
 22. CHEN, C.L. Determination of metoxyl groups. In LIN, S.Y. & DENCE, C.W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin, Springer-Verlag, 1992. p. 465-472.
 23. CLARKE, R. J. *Ital. J. Food Sci.* 1990, 2, 79.
 24. CLIFFORD, M.N.; WIGHT, J. **Journal Sci., Food Agric.**, 1976, 27, 73.

25. COLMENARES, N. G. de, MARTÍNEZ, J. R. R., ALDANA, J.O., CLIFFORD, M. N.. Analysis of proanthocyanidins in coffee pulp. **J. Sci. Food Agric.** 1994, **65**, 157-162.
26. CZERNY, M., GROSCH, W.. Potent odorants of raw arabica coffee. Their changes during roasting. **J. Agric. Food Chem.** 2000, **48**, 868-872.
27. CZERNY, M., MAYER, F., and GROSCH, W.. Sensory study on character impact odorants of roasted arabica coffee. **J. Agric. Food Chem.** 1999, **47**, 695-699.
28. DART, S. K.; NURSTEN, H. E.; In **Coffee Chemistry** (vol 1); Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 250.
29. DART, S. K.; NURSTEN, H. E.; In **Coffee Chemistry** (vol 1); Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 247.
30. DOMINGUES, J. E; FIUSA, L. P. L. **História: o Brasil em foco**. São Paulo:FTD, 1996. p. 136-143.
31. EZEAGU, I. E., PETZKE, J.K., METGES, C. C., AKINSOYINU, A. O., OLOGHOBO, A. D. Seed protein contents and nitrogen-to-protein conversion factors some in cultivated tropical plant seeds. **Food Chemistry.** 78, 105-109, 2002.
32. GODEFROOT, M.; SANDRA, P. and VERZELE, M. New method for quantitative essential Oil analysis. **Journal of chromatography**, 203(1981) 325-335.
33. HARRIS, D. C; **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC – 2001. 5 ed. p. 369-371, 736.
34. HASLAM, E; **Plant Polyphenols: Vegetable tannins revisited**. Cambridge University Press. 1989.
35. HURRELL, R. F.; In **Coffee chemistry** (vol. 1); Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 265.
36. INSTITUTO ADOLF LUTZ. **Normas Analíticas : Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**. São Paulo: O Instituto, 1985. 3 ed. V.1.
37. LIMA, D. R. **Coffee, a medicinal plant, all about coffee and its effects on human health**. Vantage Press – New York. Los Angeles, Copyright, 1990.
38. MAEZTU, L.; SANZ, C.; ANDUEZA, S.; DE PENÁ, M. P.; BELLO, J.; CID, C. Characterization of Espresso Coffee Aroma by Static Headspace

- GC-MS and Sensory Flavor Profile. **J. Agric. Food Chem.** 2001, 49, n. 11, 5437-5444.
39. MAGA, J. A.. Pyridines in foods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 29, n, 5 september/october 1981.
 40. MATIELLO, J. B. O café, do cultivo ao consumo. GloboS/A .1991.
 41. MOREIRA, A. C. O mundo é o limite. Especial café. **Panorama Rural**, ano II, nº 19, setembro-2000.
 42. NASCIMENTO, E. A ; MORAIS, S. A L.; CHANG, R.; AQUINO, F. J. T. Constituintes voláteis e volatilizáveis do café torrado do Cerrado e efeito da sua colheita e irrigação em sua composição. **Revista Ceres**, 49 (283):295-307, 2002.
 43. NASCIMENTO, E. A ; MORAIS, S. A. L.; ROCHA,R. S. Constituintes voláteis de cafés "gourmet" e mole do Cerrado do triângulo mineiro em função da torra. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 23(2): 282-284, maio-ago. 2003.
 44. NASCIMENTO, E. A.; BEZZAN, L. C. F.; MORAIS, S. A. L.; CHANG, R. & AQUINO, F. J. T. Constituintes do óleo essencial de diversos tipos de café torrado do Triangulo Mineiro. In: **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 22ª, Poços de Caldas, 1999. Livro de Resumos, 1999, PN-10.
 45. NASCIMENTO, E. A.; SANTOS, C. M.; MELO, B.; SILVA, E. A. & AQUINO, F. J. T. Constituintes do óleo essencial do café torrado do Triangulo Mineiro. In: **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 23ª, Poços de Caldas, 2000. Livro de Resumos, 2000, PN-194.
 46. NASCIMENTO, E. A.; SANTOS, C. M.; TEODORO, R. E. F.; CHANG, R.; MELO, B. & AQUINO, F. J. T. Comparação dos constituintes voláteis de cafés do cerrado e do sul de Minas Gerais. In: **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 24ª, Poços de Caldas, 2001. Livro de Resumos, 2001, PN-81.
 47. 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, 23(2): 296-299, mai-ago.2003.
 48. OLIVEIRA, W. de, FILHO, G. M. Café um coquetel de energia. **Galileu**, maio, p.21-27, 1999.

49. SARRAZIN, C., QUÉRÉ, J.-L. L., GRETSCH, C., LIARDON, R.. Representativeness of coffee aroma extracts: a comparison of different extraction methods. **Food Chemistry** 70 (2000) 99-106.
50. SCHEINBERG, G. Médico "receita" meio litro de café por dia. **Equilíbrio-Folha de São Paulo**, agosto-2003, p.9.
51. SHIGEMATSU, H.; KURATA, T.; KATO, H.; FUJIMAKI, M.; **Agric. Biol. Chem.** 1972, 36, 1631.
52. SHIMODA, M., SHIBAMOTO, T.. Isolation and identification of headspace volatiles from brewed coffee with an on-column GC/MS method. **J. Agric. Food Chem.** 1990, 38, 802-804.
53. SILVA, J. de S.; BERBERT, P. A. **Colheita, secagem e armazenamento de café**. 1999- Aprenda Fácil editora- Viçosa-MG.
54. SILWAR, R.; BENDIG, G.; DOMMERS, D.; **Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem.** 1986, 40, 84.
55. SINGLETON, V. L., ROSSI, J. A. **American Society for Enology and Viticulture**. 1965, 16, 144.
56. STOFFELSMA, J., SIPMA, G., KETTENES, D. K., PYPKER, J.. New volatile components of roasted coffee. **J. Agric. Food Chem.** Vol. 16, nº 6, 1968, 1000-1004.
57. TRUGO, L. C., MACRAE, R. Chlorogenic acid composition of instant coffees. **Analyse**, march-1984. Vol 109.
58. TRUGO, L. C., MACRAE, R.. A study of the effect of roasting on the chlorogenic acid composition of coffee using HPLC. **Food Chemistry** 15 (1984) 219-227.
59. TRUGO, L. C., MOREIRA, R. F. A., MARIA, C. A. B. de, & WERNECK, C. C.. Composition of green coffee fractions and their contribution to volatile profile formed during roasting. **Food Chemistry** 50 (1994) 141-145.
60. TRUGO, L. C., MOREIRA, R. F. A., MARIA, C. A. B. de, NETO, F. R. A. & ALVIANO, C. S.. Composition of green coffee water-soluble fractions and identification of volatiles formed during roasting. **Food Chemistry**. Vol 55, nº 3. Pp. 203-207, 1996.
61. TRUGO, L. C., MOREIRA, R. F. A., MARIA, C. A. B. de, NETO, F. R. A. & ALVIANO, C. S.. The GC/MS identification of volatiles formed during the

- roasting of high molecular mass coffee aroma precursors. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 7, nº 4, 267-270, 1996.
62. TRUGO, L. C., MOREIRA, R. F. A., MARIA, C. A. B. de. Aplicação da cromatografia por exclusão e da cromatografia gasosa de alta resolução na análise do café. **Química nova**, 20(1) (1997).
63. TRUGO, L. C., MOREIRA, R. F. A., MARIA, C. A. B. de. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química nova**, 22(2) (1999).
64. 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**, 23(2) (2000).
65. TRUGO, L. C., MOREIRA, R. F. A., MARIA, C. A. B. de. Simultaneous determination of total chlorogenic acid, trigonelline and caffeine in green coffee samples by high performance gel filtration chromatography. **Food Chemistry** 52 (1995) 447-449.
66. VALENTE, A. L. P.; LOPES, A. L.; AUGUSTO, F. Microextração em fase sólida. **Química Nova**, 23(4), (2000).

6- ANEXOS



Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Áreas de Atuação

A Instituição
ANVISA Divulga
Atendimento ao Usuário
Perguntas Frequentes
Conselho Consultivo
Consulta Pública
Bancos de Dados
Legislação
Ouvidoria
Reblas

Portarias

Portaria nº 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. 2º 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 nº12/78.

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 Torrado em Grão e o Café Torrado e Moído.

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 gênero *Coffea*, como *Coffea arabica*, *C. liberica* Hiern 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, 2ª 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, 16º ed., Arlington, Virgínia, USA, 1995.

3.4. BRASIL. Decreto-Lei n.º 986, de 21/10/69, Institui Normas Básicas de Alimentos. Diário Oficial da União [da República Federativa do Brasil], Brasília, 22 out. 1969. Seção 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 Vigilância Sanitária. Portaria n.º 42, 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, 16 jan.1998. Seção1, 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 República Federativa do Brasil], Brasília, v.229, p.18415-18419., 02 dez.1993. Seção1,pt1.

3.8. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, FDA. Bacteriological Analytical Manual. 7th 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, 3ª 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/100g	Mínimo 0,7%
Cafeína para produto descafeinado	Máximo 0,1%
4.2.2.5. Extrato Aquoso em g/100g	Mínimo 25,0%
Extrato Aquoso para o produto descafeinado, em g/100g	Mínimo 20,0%
4.2.2.6. Extrato Etéreo, em g/100g	Mínimo 8,0%

4.2.3. Acondicionamento: O produto deve ser acondicionado em embalagens adequadas às condições previstas de transporte e armazenamento e que confirmam 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).

7.2. Características macroscópicas: Deve obedecer à legislação específica.

7.3. Características microscópicas: Deve obedecer à 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.

9.3. Pode constar a variedade, a origem e ou denominação específica.

10. Métodos de 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 comitês específicos, até que venham a ser aprovados planos de amostragem e métodos de análises pelo Ministério da Saúde.