

CONSTITUINTES VOLÁTEIS E ODORANTES POTENTES DO CAFÉ CONILON EM DIFERENTES GRAUS DE TORRAÇÃO

VOLATILES COMPOUNDS AND POTENT ODORANTS OF CONILON COFFEE IN DIFFERENT DEGREES OF ROASTING

Evandro Afonso do Nascimento, Francisco José Tôrres de Aquino,
Priscila Mendes do Nascimento, Roberto Chang e *Sérgio Antônio Lemos de Morais

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Caixa Postal 593
38408-100 Uberlândia, MG Brasil
*E-mail: salemos@ufu.br

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo do potencial odorífico do *Coffea Canephora*, variedade *Connilon*, proveniente do Estado do Espírito Santo, Brasil. As amostras padronizadas de cafês foram torradas em três graus de torração: clara, média e escura. O café submetido a torra média apresentou maior rendimento de óleo essencial. A análise de CG/EM possibilitou a quantificação de 161 compostos, dos quais 123 foram identificados. Destes, 19 foram caracterizados como odorantes potentes. A β -damascenona, considerado um potente odorante, foi responsável por 76 % da atividade odorífica total na torra clara, e esta atividade decresceu a 64 % na torra forte. O acentuado odor de frutas, flores e chá da β -damascenona torna o café conilon muito diferente do café arábica, principalmente na torra clara.

Palavras-chave: café conilon, torração, constituintes voláteis, odorantes potentes.

ABSTRACT

The current work studies the potent odorants of roasted coffee from the variety *Coffea Canephora* from Espírito Santo State, Brazil. The coffee samples were roasted at three degrees: light, medium and dark. The medium roast presented the greatest content on essential oil. The GC/MS analysis allowed the quantification of 161 compounds (pick area over 0.07%) and 123 were identified, from which 19 were characterized as potent odorants. The extremely potent odorant β -damascenone was responsible for 76 % of the total odorific activity at the light roast, and this activity decreased to 64 % at the dark roast. The accentuated fruity, flower and tea odor of β -damascenone makes the conilon coffee very different in comparison to arabica coffee, mainly at the light roast.

Keywords: Conilon coffee, roasting, volatile constituents, potent odorants.

1 – INTRODUÇÃO

Os aromas do café são formados por uma mistura complexa de inúmeros compostos voláteis que apresentam qualidades de aroma, intensidades e concentrações diferentes (Morais, Nascimento & Rocha, 2003). Dessa maneira, a concentração de cada um destes componentes voláteis para o aroma final do café é bem variada (Morais et al., 2004, 2006). Esses compostos voláteis são gerados basicamente durante a torrefação do café verde, por diversas reações, entre elas estão as conhecidas como reações de Maillard (condensação da carbonila de um glicídio com um grupamento amino de um aminoácido), reação dos hidroxiaminoácidos que sofrem descarboxilação e dimerização, outras). Os cafês processados contêm mais compostos voláteis do que qualquer outro alimento ou bebida (Trugo, Moreira & De Maria, 1999, 2000).

O marco inicial para a pesquisa sistemática dos compostos do aroma do café foi dado por Reichstein e Staudinger que identificaram o catecol como constituinte da bebida do café (Reichstein & Staudinger, 1926). Cada composto apresenta um aroma diferenciado e nem sempre os compostos que se apresentam em maiores quantidades no café, são as que mais contribuem para o aroma (potentes odorantes). O aroma final da bebida é resultado da sinergia entre os diversos constituintes da mistura e dependerá não só da concentração mas do potencial odorífico de cada componente na mistura (Sammelroch & Grosch, 1996).

A partir da década de 1980, o interesse maior passou a ser a determinação do potencial odorífico dos componentes voláteis, para proceder-se a identificação daqueles que teriam maior impacto na constituição do aroma característico do café. Para isso usam-se substâncias padrões que são, então, submetidas a diluições sucessivas

com o objetivo de se determinar o “threshold” (limite de detecção – concentração mínima para que haja a percepção de algum aroma) e assim caracterizar o odor (Flament, I.; Bessièrre-Thomas, 2002).

Na literatura não foram encontrados estudos acerca do potencial odorífico dos compostos do aroma café conilon (*C. canephora*) produzido no estado do Espírito Santo, e submetido a diferentes graus de torração.

Este trabalho tem como objetivo analisar os principais constituintes voláteis e o potencial odorífico do café conilon submetido a diferentes graus de torração.

2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Origem das amostras

A matéria-prima utilizada nos ensaios de torração foram grãos de café robusta variedade conilon da safra 2003/2004, provenientes da Cooperativa Agrária dos Cafeicultores de São Gabriel Ltda (COOABRIEL) de São Gabriel da Palha, no Sul do Estado do Espírito Santo. Foi selecionada aleatoriamente uma amostra de aproximadamente três quilos de grãos de café beneficiado, bica corrida, com teor de umidade de 13%, previamente secado em terreiro de lama asfáltica, descascado e peneirado em malha 16/17.

2.2 Torração

A torração dos grãos foi realizada em um microtorrador elétrico de bancada, marca Pinhalense modelo TC-0, à temperatura de 190 ± 10 °C. Os pontos de torra clara, média e escura foram atingidos em aproximadamente 5, 6 e 8 min com desvio médio de 1,0 min, respectivamente. As tonalidades das torras foram detectadas de maneira visual por comparação com amostras de torras comerciais. As amostras foram moídas e peneiradas com peneira de malha de 24 meshes, acondicionadas em sacos plásticos e mantidas refrigeradas a -18 ± 3 °C, até o momento da análise.

2.3 Extração do óleo essencial

Foi utilizado o procedimento em que se faz uso de um aparelho de Clevenger modificado (Godefroot, Sandra & Verzele (1981) para extração em contracorrente com diclorometano.

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

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foi feita num aparelho da marca Shimadzu, modelo GC17A/QP5000. Foi usada uma coluna capilar DB-5 de 30 m, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de filme. O programa de temperatura foi de 60-240 °C (3 °C min^{-1}), 240 °C (20 min). A energia de impacto foi de 70 eV e foram captados os fragmentos de 40 a 650 u. 1,0 µL de amostra, dissolvido em diclorometano, foi injetado. A identificação dos compostos foi feita por meio das bibliotecas de espectros de massas da Wiley (140, 229, 275, 330) e por índices de

Kovat (Adams, 2001). Os resultados expressam a média de três injeções. Foram detectados 161 compostos acima do limite de detecção estabelecido (0,07%, áreas dos picos), com exceção da β -damascenona.

2.5 Análises estatísticas

A quantificação do óleo essencial foi feita em triplicatas e os resultados correspondem à média e desvio padrão. As médias foram analisadas estatisticamente pelo procedimento ANOVA One Way e comparações múltiplas pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Constituintes voláteis e características sensoriais

A quantidade de óleo essencial encontrada para o café conilon na torra clara, média e escura são respectivamente: 100, 280 e 80 mg L^{-1} (Figura 1).

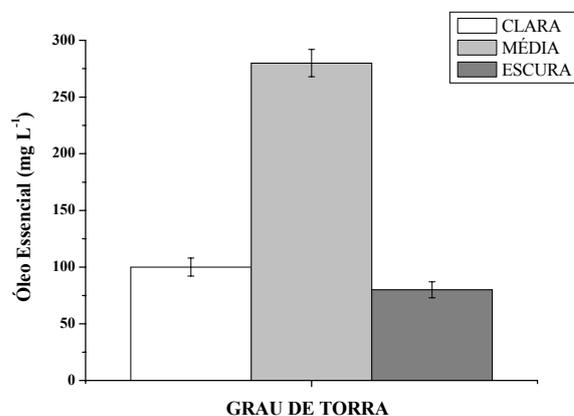


Figura 1. Rendimento do óleo essencial do café conilon em diferentes graus de torra.

O teor de óleo essencial da torra média foi significativamente superior às torras clara e escura. Como esses compostos voláteis são gerados basicamente durante a torração do café, no ponto da torra clara muitos compostos voláteis ainda não foram formados e/ou foram formados em pequenas quantidades, enquanto que na torra escura muitos se volatilizaram, justificando assim a maior quantidade de óleo essencial na torra média.

A Tabela 1 apresenta os compostos voláteis identificados nas análises do óleo essencial nos três tipos de torras, a porcentagem de cada constituinte e o aroma sugerido para cada um em sistema diluído (água ou propilenoglicol) (Flament, 2002; The Good Scents Company, 2007). Os aromas de muitas substâncias químicas em sistema diluído diferem da amostra pura ou concentrada. O aroma percebido em meio diluído se aproxima mais do aroma dos constituintes contidos em bebidas, tais como cafês, em que a maioria das substâncias está em concentração baixa. Por exemplo, o etanal, que apresenta um aroma de éter, acre e pungente em concentração elevada, é descrito como tendo um aroma de fruta, grama e até adocicado a 10 mg.L⁻¹. (Flament, 2002; Acree & Arn, 2007; The Good Scents Company, 2007).

Tabela 1. Constituintes do aroma do café conilon em diferentes graus de torração (resultados expressos em porcentagem).

PICO	TR	COMPOSTO	TORRA			AROMA (Máxima Diluição) ^a
			CLARA	MÉDIA	ESCURA	
1	1,09	Etanal	4,70	0,14	x	Éter; Pungente; Acre
2	1,33	Propanona	5,47	4,74	5,70	Acetona
3	1,61	Metilpropanal*	2,56	0,40	0,30	Fruta (banana)
4	1,76	Butanodiona*	2,78	1,90	1,50	Óleo; Manteiga
5	1,84	Butan-2-ona	2,58	1,28	0,95	Éter (levemente nauseante)
6	1,91	2-metilfurano	0,45	0,28	1,89	Éter (bem suave)
7	2,02	Clorofórmio (contaminação)	0,17	0,07	0,10	-
8	2,36	3-metilbutanal*	1,73	1,21	2,67	Fruta (pêssego); Chocolate; Matéria Queimada
9	2,48	2-metilbutanal*	2,08	1,41	2,34	Fruta; Cacau Torrado ou Café
10	2,63	Tiofurano	0,28	x	0,25	Benzeno (bem suave)
11	2,73	Pentan-2-ona	0,26	x	0,55	Esmalte de Unha (mistura de éter e acetona)
12	2,80	Pentan-2,3-diona*	2,49	1,73	1,24	Óleo; Manteiga
13	2,88	Pentan-3-ona	1,0	0,50	1,02	Éter; Acetona (bem suave)
14	2,96	2-etilfurano	0,09	x	x	Matéria queimada; Éter
15	3,03	3-hidroxiбутan-2-ona	0,61	0,28	0,56	Creme; Manteiga; Gordura
16	3,15	3-metilciclopentanona	0,10	x	0,13	Carne Assada
17	3,34	N.i.	0,10	x	x	-
18	3,44	3-metilbut-3-em-1-ol	0,37	x	x	Fruta (bem suave)
19	3,46	N.i.	0,30	x	x	-
20	3,48	Pirazina	1,14	1,16	1,49	Levemente Amoniacal e Adocicado
21	3,50	Isopropilmetilcetona	0,42	0,14	0,44	Notas de Cânfora
22	3,72	Piridina	0,49	12,1	7,20	Peixe Podre; Matéria Queimada; Fumaça
23	3,87	Pirrol	1,73	1,40	1,19	Herbáceo (levemente pungente)
24	3,90	2,5-dimetiloxazol	x	x	0,14	Adocicado; Nozes
25	3,97	4,5-dimetiloxazol	0,33	x	0,12	Adocicado; Nozes; Manteiga
26	4,12	N.i.	0,56	x	0,21	-
27	4,30	Ácido 3-metilbutanoico	0,49	x	x	Queijo; Herbáceo
28	4,40	2-metiltiofeno	0,17	x	0,33	Cebola Frita; Mostarda; Sulfuroso
29	4,47	4-metilpentan-2,3-diona	0,44	0,19	0,23	Creme; Manteiga; Fruta
30	4,53	Hexa-3-ona	0,14	0,10	x	Fruta (adocicado); Cera (com notas de rum)
31	4,62	N.i.	0,16	x	x	-
32	4,72	Ciclopentanona	0,28	0,21	0,45	Menta
33	4,90	Hexanal*	0,86	0,50	0,42	Gramma (recentemente cortado); Fruta
34	5,03	2-metil-tetrahydrofuran-3-ona	4,00	2,92	2,10	Caramelo; Manteiga; Fruta
35	5,32	Etilpirrol	x	0,20	0,21	Matéria Queimada
36	5,38	4-metil-tiazol	0,14	0,19	0,30	Fruta; Carne; Vegetais
37	5,53	2-metilpirazina	6,37	7,30	4,80	Matéria Queimada; Gramma; Nozes
38	5,60	Furfuril-etil-éter	0,65	0,52	0,56	Aromático
39	5,78	Furfural	4,75	3,68	1,34	Pão; Amêndoa; Nozes; Caramelo (notas de queimado); Gramma
40	5,93	2,5-dietilpirrol	0,23	0,10	0,12	Doce; Levemente Queimado
41	6,03	Hexenona	x	0,10	0,28	Vegetal cozido
42	6,12	Ácido isovalérico*	x	x	0,15	Queijo; Herbáceo
43	6,22	Ácido-2-metilbutanoico	x	x	0,22	Queijo (suave); Suor; Manteiga
44	6,20	N.i.	x	x	0,18	-
45	6,33	Trimetiloxazol	x	0,14	0,21	Piridina; Madeira; Carne
46	6,41	Álcool furfúrico	6,11	6,64	5,64	Matéria Queimada; Caramelo
47	6,60	Acetoxipropanona	1,28	0,95	0,72	Pão
48	6,87	n-hexanol	0,08	0,10	x	Flor; Resina; Fruta
49	7,40	N.i.	0,12	x	x	-
50	7,45	Acetato de 2-pentila	0,09	0,07	0,12	Herbáceo
51	7,63	Heptan-2-ona	0,17	0,10	0,28	Queijo; Fezes; Gramma
52	7,98	Heptan-2-ol	1,75	1,43	2,05	Cogumelo; Cítrico
53	8,28	3,5-dimetil-3-(2H)-furanona	0,31	0,38	0,58	Fruta; Caramelo; Cetona
54	8,33	2-metilciclopent-2-en-1-ona	x	0,10	0,18	Manteiga
55	8,45	2,6-dimetilpirazina	5,69	7,52	5,78	Cacau; Nozes torradas; Carne assada
56	8,68	2-etilpirazina	1,63	2,14	1,91	Nozes; Manteiga; Madeira; Cacau (nuance de peixe); Matéria torrada
57	8,78	2,3-dimetilpirazina	0,51	0,81	0,73	Óleo de linhaça; Mofo; Chocolate; Nozes
58	9,00	2-furfuriltiol*	x	0,17	0,19	Matéria Queimada; Caramelo
59	9,28	2-vinilpirazina	0,10	0,10	0,08	Matéria Torrada; Gramma
60	9,35	Ciclohex-2-en-1-ona	0,12	0,07	0,10	Menta; Pesticida
61	9,58	2,4-dimetil-3-(2H)-furanona	x	0,07	0,14	Caramelo
62	9,83	2,5-dimetil-3-(2H)-furanona	0,23	0,15	0,21	Fruta; Caramelo; Gramma
63	10,08	1-(2-furfuril)-propan-2-ona	0,45	0,54	0,60	Matéria queimada; Semente de pêssego
64	10,37	Propanoato de vinila	0,38	0,40	0,36	Fruta
65	10,57	5-metilfurfural	4,26	4,80	2,09	Caramelo; Açúcar queimado; Aromático; Adocicado
66	10,75	1-octanol	0,14	x	0,09	Manteiga; Coco; Gramma
67	10,82	3-mercapto-3-metilbutan-1-ol	x	x	0,17	Fruta; Matéria Torrada; Adocicado; Aromático

68	10,97	2-furoato de metila	x	x	0,16	Fruta; Tabaco; Cogumelo
69	11,05	2-acetil-5-metilfurano	x	x	0,10	Matéria Torrada; Nozes; Coco
70	11,20	Fenol	0,24	0,24	0,92	Fumaça; Graxa de sapato; Plástico
71	11,28	2-metil-4,5-diidro-3(2H)-tiofenona	x	0,24	0,19	Repolho, Enxofre; Fruta
72	11,63	N.i.	0,07	x	x	-
73	11,74	N.i.	x	0,10	0,11	-
74	11,86	Acetato de furfurila	1,21	1,23	1,88	Flor (bem suave); Fruta (adocicado)
75	12,19	2-etil-6-metilpirazina	1,61	1,83	1,78	Amendoim; Nozes; Matéria torrada (com nuances de café e chocolate); Suor
76	12,22	Trimetilpirazina	1,79	2,58	2,09	Nozes; Grama; Matéria Torrada; Batata crua
77	12,45	2-etil-3-metilpirazina	0,07	0,83	0,67	Matéria torrada
78	12,48	1-metilpirrol-2-carboxaldeido	1,45	0,91	0,64	Pipoca
79	12,63	1-(2-furanil) propan-1-ona	0,19	0,33	0,37	Fruta; Caramelo; Adocicado
80	12,78	Ácido (E)-2-metilbut-2-enóico	x	0,07	0,08	Acre; Picante
81	12,90	Butanoato de pentila	x	0,07	0,18	Banana; Fruta
82	13,06	1-acetil-3-metilpirrol	0,17	0,35	0,33	Matéria queimada; Pungente; Acre
83	13,21	N.i.	x	0,22	0,26	-
84	13,51	3-metil-2-cicloexen-1-ona	0,26	0,12	0,11	Nozes; Madeira; Caramelo
85	13,60	Ni	0,09	0,07	x	-
86	13,75	2-acetilpiridina	0,07	0,07	0,13	Cevada torrada; Pipoca
87	13,90	2-acetil-5-metilfurano	0,14	0,17	0,19	Nozes; Cevada Torrada; Chocolate (com nuances de torrada)
88	14,07	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	0,16	0,17	0,23	Mofó; Lodo
89	14,33	Fenilacetaldeido*	0,30	0,36	0,33	Flor; Mel; Adocicado
90	14,36	1-(5-metil-2-furfuril)-2-propanona	0,12	0,17	0,30	Grama; Matéria Queimada
91	14,39	N.i.	0,12	x	0,15	-
92	14,67	1-etilpirrol-2-carboxaldeido	0,16	0,40	0,10	Matéria queimada
93	14,87	1-pentilpirrol	x	0,08	0,18	Grama; Manteiga; Cogumelo
94	14,90	N.i.	x	x	0,13	-
95	14,96	2-acetilpirrol	0,17	0,17	0,27	Nozes; Pão; Mofó
96	15,12	N.i.	0,14	0,07	x	-
97	15,21	2,3,5-trimetil-2-ciclopenten-1-ona	x	0,09	0,19	N.i.
98	15,50	Acetofenona	0,09	0,10	0,14	Flor; Amêndoa; Cereja (com nuances de cumarina e fruta)
99	15,61	1-(2-furil)-butan-3-ona	0,17	0,38	0,48	Caramelo; Aromático; Fruta (com nuances de banana)
100	15,78	2-acetil-1-metilpirrol	0,38	0,36	0,44	Nozes; Flor; Fruta; Terra; Fumaça
101	16,00	3-etil-2,5-dimetilpirazina*	1,37	1,50	1,29	Matéria queimada; Batata; Terra
102	16,22	2-(2-furfuril)-furano	0,65	0,81	1,41	Aromático; Cânfora
103	16,40	2-etil-3,5-dimetilpirazina*	0,31	0,40	0,41	Matéria queimada; Amêndoa; Nozes
104	16,51	2-metoxifenol*	0,79	1,10	2,10	Fumaça; matéria queimada; Fenol; Remédio
105	16,73	Non-1-eno	0,26	0,31	0,38	Gasolina
106	16,92	N.i.	0,12	0,21	0,24	-
107	17,12	2,4-dimetilciclopent-4-en-1,3-diona	0,31	0,43	0,49	N.i.
108	17,38	N.i.	0,09	0,16	0,19	-
109	17,49	2-acetil-4-metiliazol	0,10	0,17	0,15	Carne; Matéria Torrada; Borracha; Café; Nozes
110	17,58	N.i.	0,10	0,12	0,24	-
111	17,71	2-feniletan-1-ol	0,17	0,14	0,11	Flor; Rosa; Adocicado
112	17,92	2-acetil-3-metilpirazina	0,30	0,35	0,34	Matéria torrada; Nozes; Vegetais; Caramelo
113	18,13	N.i.	x	0,09	x	-
114	18,46	1-(5-metil-2-furil)-propan-1-ona	0,12	0,17	0,19	Avelã; Grama
115	18,79	N.i.	0,07	0,14	0,20	-
116	19,16	6,7-diidro-5-metilciclopentapirazina	0,19	0,22	0,37	Mofó; Nozes; Amendoim; Matéria torrada (com nuances de café)
117	19,40	2,6-dimetilfenol	0,09	0,07	0,11	Matéria torrada (nuance de café torrado)
118	19,68	2,3-dietil-5-metilpirazina*	0,14	0,16	0,17	Mofó; Matéria torrada; Nozes; Batata; Avelã
119	19,83	3,5-dietil-2-metilpirazina*	0,47	0,48	0,54	Nozes; Carne assada; Vegetais; Matéria torrada
120	19,94	2-isobutil-3-metoxipirazina*	0,10	0,19	0,17	Grama; Terra; Pimenta Verde; Ervilha
121	20,05	N.i.	x	0,10	0,14	-
122	20,27	Cânfora	0,26	0,30	0,25	Cânfora
123	20,41	N.i.	0,14	0,15	0,26	-
124	20,52	N.i.	0,12	0,22	0,12	-
125	20,95	2-furfuril-5-metilfurano	0,24	0,33	0,64	Terra; cogumelo; Notas de alcaçuz
126	21,10	N-furfurilpirrol	0,58	1,16	1,10	Vegetal; Cebola; Feno; Cogumelo
127	21,24	N.i.	0,23	0,15	0,15	-
128	21,33	N.i.	0,14	0,10	0,20	-
129	21,44	N.i.	0,19	0,09	0,15	-
130	21,61	N.i.	x	0,43	x	-
131	21,76	N.i.	x	0,07	0,26	-
132	21,80	N.i.	x	0,14	0,26	-
133	22,34	N.i.	x	0,07	x	-
134	22,40	1-(5,6-dimetil-2-pirazinil)-1-etanona	x	0,09	0,18	Terra; Nozes; Avelã; Grama
135	22,52	N.i.	x	x	0,13	-
136	22,59	N.i.	x	x	0,19	-
137	22,65	N.i.	x	x	0,11	-

138	22,67	Furfurilmetilssulfeto	0,07	0,12	x	Enxofre; Alho; Matéria Torrada (com nuances de mostarda)
139	22,86	Pentanoato de furfurila	0,07	0,12	0,11	Abacaxi (com nuances de caramelo); Fruta; Grama
140	23,18	Beta-naftol	0,12	0,19	0,18	Fenol; Remédio
141	23,39	N.i.	0,12	0,12	0,16	-
142	23,79	6-(5-metil-2-furil)-hexan-2-ona	x	0,09	x	N.i.
143	23,86	2-isobutil-3-metilpirazina	x	0,09	x	Grama; Caramelo; Açúcar queimado
144	23,95	N.i.	x	0,16	x	-
145	24,02	Furfurilmetildissulfeto*	0,12	0,53	0,96	Carne frita (porco); Café torrado; Cebola (frita); Alho (frito)
146	24,31	N.i.	0,12	x	x	-
147	25,85	4-etil-2-metoxifenol*	1,03	1,05	2,73	Fumaça; Matéria torrada; Remédio; Fenol
148	26,03	N.i.	x	0,24	x	-
149	26,33	Elsholtziona	x	0,09	x	N.i.
150	26,55	Indol	x	0,12	0,10	Naftalina; Fezes; Fenol; Matéria queimada
151	26,83	Difurfurileter	0,28	0,52	0,76	Café torrado (com nuances de nozes e cogumelo)
152	27,00	2-acetil-4-metilfenol	0,07	0,12	x	N.i.
153	27,23	N.i.	0,33	x	x	-
154	27,45	4-vinil-2metoxifenol*	1,31	2,20	1,12	Cravo-da-Índia; Matéria torrada; Fumaça
155	29,47	N.i.	0,12	x	0,13	-
156	30,86	B-damascenona*	0,19	0,16	0,15	Chá; Fruta; Flor
157	32,19	2-formil-1-furfurilpirrol	0,23	0,24	0,16	Grama; Menta; Matéria torrada
158	33,25	N.i.	0,09	x	x	-
159	36,64	N.i.	0,28	x	x	-
160	52,19	Palmitato de etila	0,12	x	x	Cera; Fruta; Manteiga (com nuances de bálsamo)
161	54,55	Ácido palmítico	0,33	0,16	0,13	Cera; Banha; Manteiga (com nuances de laticínio)

* = Odorantes de forte impacto.

x = Composto que não foi detectado ou que sua concentração é < 0,07% (limite de detecção da análise).

N.i. = Não identificado.

TR = Tempo de Retenção.

a = percepção do odor durante a extração sistema diluído (Flament, 2002)

A Figura 2 apresenta os rendimentos dos constituintes voláteis do café conilon agrupados em classes principais, e que foram identificados dentro do limite de detecção da análise. Alguns destes constituintes provavelmente foram

identificados mais de uma vez, caso eles contenham mais de um grupo característico como, por exemplo, cetona, furano, pirrol, ou outros.

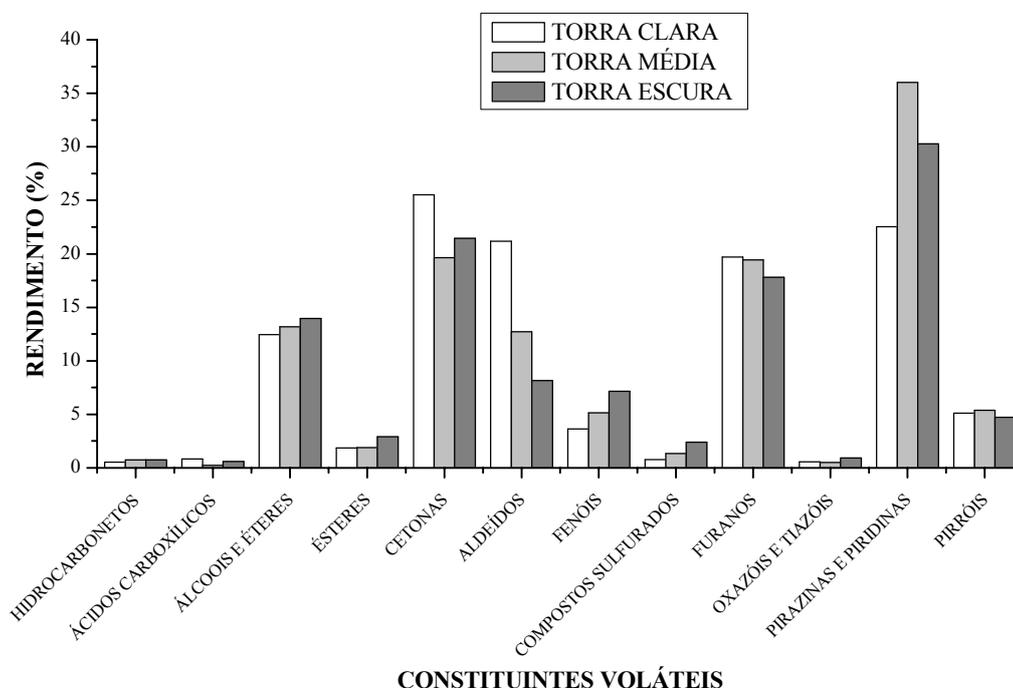


Figura 2. Principais classes de constituintes voláteis identificados no café conilon em diferentes graus de torração.

A maioria dos hidrocarbonetos é formada pela período de estocagem do grão e não possuem efeito oxidação de lipídios do grão verde de café, durante o impactante no aroma de cafés (Trugo, Moreira & De

Maria, 2000). Para o café conilon foram encontrados apenas dois hidrocarbonetos, o *E,E*-2,4-nonadieno e o non-1-eno. Comparando-se aos demais constituintes, os hidrocarbonetos apresentam propriedades sensoriais pouco significativas.

Quantidades relativamente pequenas de ácidos voláteis foram encontradas no aroma do café conilon, apenas os ácidos: isovalérico, 2-metilbutanóico, 3-metilbutanóico, 2-propenilbutanóico e o palmítico. O comportamento dos ácidos frente ao grau de torra não foi linear. Os ácidos isovalérico e 2-metilbutanóico foram encontrados apenas na torra escura e rescendem o aroma de queijo. Segundo Trugo, Moreira & De Maria (2000) alguns ácidos voláteis, como os ácidos isovalérico e 2-metilbutanóico, são formados por degradação de glicídios, e favorecidos pelo aumento no tempo de torra. Já o ácido palmítico reduziu sua concentração com o aumento no grau de torração, possivelmente devido à degradação.

Os álcoois presentes no café torrado são oriundos da degradação oxidativa dos lipídios (Shibamoto & Yeo, 1992). De um modo geral os álcoois aumentaram de concentração com o tempo de torra (por exemplo: heptan-2-ol). As propriedades sensoriais dos álcoois são bastante variadas.

Os éteres encontrados no café conilon apresentaram quantidades baixas. Dentre os éteres voláteis identificados estão o furfurililéter e o difurfuriléter. O potencial odorífero dos éteres ainda é pouco estudado.

A maioria dos ésteres voláteis é produzida no fruto do café antes da torração. Entretanto alguns ésteres furfurílicos, tais como o acetato de furfurila e o propanoato de furfurila são formados durante o processo de torração (Trugo, Moreira & De Maria, 2000). No café conilon alguns ésteres aumentaram a concentração com o aumento do grau de torração, como por exemplo, o acetato de furfurila que apresentou na torra clara, média e escura respectivamente: 1,21; 1,23; 1,88% m/m de óleo essencial. Este aumento da concentração dos ésteres se deve às reações de esterificação produzidas durante o processo de torração. Os ésteres voláteis apresentam odores agradáveis e bem variados.

As cetonas, da mesma forma que os aldeídos, diminuem de concentração com o grau de torra. Essa perda está relacionada à volatilização destes compostos. As cetonas apresentam características sensoriais bem variadas. À medida que o grau de torra aumenta, a concentração dos aldeídos voláteis diminui (etanal, metilpropanal, 2-metilbutanal, 3-metilbutanal, hexanal). Essa diminuição com o aumento no grau da torra se deve a volatilização e a oxidação dos aldeídos no processo de torração. A concentração do etanal, por exemplo, na torra clara é de 4,7%, enquanto que na torra média é de apenas 0,14% m/m de óleo essencial. Os aldeídos, também, apresentam características sensoriais bem variadas.

A concentração dos compostos fenólicos aumentou com o grau de torra. Os compostos fenólicos são produzidos pela degradação de ácidos livres, tais como o quínico (Trugo, Moreira & De Maria, 1999, 2000). As características sensoriais dos compostos fenólicos são bem variadas, sendo responsáveis pelo odor de matéria

queimada, especiarias, cravo, fumo e, também, pela sensação de amargor e adstringência encontrada no café.

Os compostos contendo enxofre foram encontrados em quantidades bem pequenas. Os compostos sulfurados aumentaram de concentração com o aumento no grau de torração. A formação de compostos sulfurados está relacionada à degradação de aminoácidos sulfurados, justificando assim, uma concentração relativamente maior destes compostos na torra escura (Trugo, Moreira & De Maria, 2000). Estes compostos apresentam limites de detecção muito baixos e elevado potencial odorífero, sendo de aromas desagradáveis em concentrações elevadas.

Os furanos são compostos heterocíclicos encontrados em grande quantidade no café torrado, e incluem funções orgânicas como aldeídos, cetonas, ésteres, alcoóis, éteres, ácidos, tióis, e outros, e são oriundos principalmente da degradação de glicídios (Trugo, Moreira & De Maria, 1999). Os furanos foram encontrados em quantidade significativa no café conilon e diminuíram com o aumento no grau de torração. Estes constituintes contribuem bastante para o impacto do aroma da bebida e apresentam odores de grama, éter, material queimado, caramelo, açúcar queimado, e outros.

Os oxazóis e os tiazóis são compostos heterocíclicos também de forte impacto no aroma dos cafés. Estes constituintes aumentaram com o grau de torração (por exemplo: 4-metiliazol e o 2,5-dimetiloxazol). Muitos autores atribuem a formação dos oxazóis exclusivamente ao tratamento térmico, o que justificaria o aumento das suas quantidades em torrefações mais severas (Hwang, 1995). Os oxazóis apresentam aroma doce e semelhante ao de nozes. Já os tiazóis geralmente possuem um odor semelhante ao de vegetais, carne e matéria queimada.

As pirazinas e piridinas são características de alimentos submetidos a tratamento térmico. Normalmente são oriundas da reação "Maillard", da degradação de "Strecker" ou da pirólise de hidroxiaminoácidos (Trugo, Moreira & De Maria, 1999). Aproximadamente 25% de todo o óleo essencial do café conilon foi constituído de pirazinas e as principais foram: 2-metilpirazina; 2,6-dimetilpirazina e trimetilpirazina. Na torra mais severa algumas pirazinas se degradam. As maiores quantidades de pirazinas foram encontradas na torra média. As pirazinas apresentam características sensoriais em que predominam o aroma de grama ou matéria queimada. Apenas duas piridinas foram encontradas no café conilon. A piridina está presente em maior quantidade do que a acetil-piridina, e a maior concentração de piridina foi obtida na torra média. As concentrações de piridina foram de 0,49; 12,1; 7,86 % (m/m de óleo essencial) nas torras clara, média e escura, respectivamente. As piridinas estão associadas a odores desagradáveis de café torrado velho, borracha e matéria queimada.

O maior rendimento de óleo essencial na torra média está relacionado principalmente aos teores mais elevados de pirazinas e piridinas. Embora, a torra média seja mais rica em óleo essencial isto, necessariamente, não significa que ela seja mais aromática do que as outras.

Os pirróis são característicos de alimentos submetidos ao tratamento térmico e são provenientes da reação de

"Maillard", degradação de "Strecker", pirólise de aminoácidos ou pela degradação da trigonelina (Trugo, Moreira & De Maria, 1999). Foram encontrados no café conilon onze compostos derivados do pirrol. Aproximadamente 6% de todo o óleo essencial foi constituído de pirróis. O comportamento da maioria dos pirróis encontrados frente ao grau de torra foi semelhante ao das pirazinas e piridinas. Os pirróis apresentam propriedades sensoriais que fornecem um aroma doce e levemente queimado quando em baixas concentrações.

3.2 Análise dos odorantes potentes

Desde a década de 80 do século passado que se tem dado ênfase à identificação dos constituintes de maior impacto odorífico ao aroma característico de cada tipo de café. Dentre as dezenas de constituintes voláteis identificados no café somente alguns exercem forte impacto no aroma final. Estes constituintes são chamados de odorantes potentes.

Nem sempre os compostos que se apresentam em maiores quantidades no café são os que mais contribuem para o aroma. O aroma é resultado da sinergia dos diversos constituintes da mistura e dependerá não só da concentração, mas do potencial odorífico de cada um. O valor limite de percepção odorífica (VLPO) de um composto é a concentração mínima a partir da qual seu odor é percebido na prova de olfato. Já o valor de atividade odorífica (VAO) reflete o impacto de um odorante na mistura, e é calculado dividindo-se a sua concentração pelo respectivo valor de VLPO (Semmerloch & Grosch, 1996). Quanto maior a concentração e menor o VLPO, maior será o VAO. O valor da atividade odorífica relativa (VAO_{relativo}) é calculado quando se tem a concentração relativa dos componentes na mistura e não sua concentração absoluta. Para efeitos de comparação entre as torras, esta simplificação não acarreta problemas (Morais et al., 2006).

Os odorantes potentes que determinam o aroma final do café torrado não passam de três dezenas, embora existam centenas de odorantes na bebida (Godefoot, Sandra & Verzele, 1981; Takeoka & Guntert, 1992; Czerny & Grosch, 2000; Kumazawa & Masuda, 2003; Acree & Arn, 2005; Leffingwell & Associates, 2005).

No presente trabalho a análise de CG/EM possibilitou a quantificação de 161 compostos com concentração ≥ 0,07 % no óleo essencial do café conilon (abaixo desta porcentagem o sinal se confunde com ruído). Destes foram identificados 123, sendo que, dentre eles, 19 foram odorantes potentes. A Tabela 2 apresenta a concentração relativa e o valor da atividade odorífica relativa (VAO_{relativo}) referentes a estes odorantes potentes nos óleos essenciais. Somente 11 odorantes potentes tiveram atividade odorífica acima de 1 %, sendo que o grande impacto foi provocado pela β-damascenona, 2-furfuriltiol, 3-etil-2,5-dimetilpirazina, 2-isobutil-3-metoxipirazina e pelo furfurilmetildissulfeto (este nas torras média e forte).

O aroma do café conilon na torra clara se destacou por ter a maior atividade odorífica, justificada basicamente pela concentração da β-damascenona, que é o odorante de maior impacto no aroma final de cafés (VLPO = 0,75 ng L⁻¹, Czerny & Grosch, 2000) e que, com o aumento no grau de torrefação, teve sua concentração diminuída, a exemplo do que foi observado por Semmelroch, Laskawy & Blank (1995).

A elevada concentração da β-damascenona na bebida do café conilon é responsável pelo aroma de frutas, flores e de chá, que na prática o descaracteriza como bebida, principalmente em torras mais suaves. Entretanto, misturado aos diferentes tipos de café arábica, o café conilon permite a preparação de excelentes bebidas, e é por este motivo que sua cotação tem subido sistematicamente no mercado.

As torras média e escura apresentaram uma somatória odorífica muito próxima. Na torra média, além da β-damascenona, a atividade odorífica da 2-isobutil-3-metoxipirazina também foi significativa.

Os compostos de enxofre exercem forte impacto odorífico na bebida do café arábica (Trugo et al, 1999). Na torra escura, a forte diminuição da atividade odorífica relativa da β-damascenona e o grande aumento observado na atividade do furfurilmetildissulfeto faz com que o aroma do café conilon se torne mais parecido ao do café arábica.

Tabela 2. Valores da atividade odorífica relativa (VAO_{relativo}) e valores limites de percepção odorífica (VLPO) dos odorantes potentes em função das diferentes torras do café conilon.

PICO	TR	COMPOSTO	CAFÉ (VAO _{relativo})/TORRA			
			Clara	Média	Escura	VLPO (µg L ⁻¹)
1	1,61	Metilpropanal	21,33	3,33	2,50	0,12
2	1,76	Butanodiona	0,63	0,43	0,34	4,40
3	2,35	3-metilbutanal	4,94	3,46	7,62	0,35
4	2,48	2-metilbutanal	1,66	1,13	1,80	1,30
5	2,80	Pentan-2,3-diona	0,08	0,06	0,04	30,19
6	4,85	Hexanal	0,19	0,11	0,09	0,49
7	6,12	Ácido isovalérico	x	x	0,15	4,50
8	9,17	2-furfuriltiol	7,00	17,00	19,00	0,01
9	14,33	Fenilacetaldéido	0,07	0,09	0,08	4,00
10	16,00	3-etil-2,5-dimetilpirazina	8,56	9,38	8,06	0,16
11	16,40	2-etil-3,5-dimetilpirazina	1,94	2,50	2,56	0,16
12	16,51	Guaiacol	0,06	0,09	0,18	12,00
13	19,68	2,3-dietil-5-metilpirazina	1,55	1,78	1,89	0,09
14	19,83	3,5-dietil-2-metilpirazina	5,22	5,33	6,00	0,09

15	19,94	2-isobutil-3-metoxipirazina	20,00	38,00	34,00	34,00
16	24,02	Furfurilmetildissulfeto	3,00	13,25	24,00	0,04
17	25,85	4-etilguaiaicol	0,02	0,02	0,05	50,00
18	27,45	4-vinilguaiaicol	0,06	0,11	0,06	20,00
19	30,86	β -damascenona	253,33	213,33	200,00	0,00075
SOMATÓRIA DAS ATIVIDADES ODORÍFICAS RELATIVAS			329,64	309,40	308,42	

x = Composto que não foi detectado ou que sua concentração é < 0,07% (limite de detecção da análise).

TR = Tempo de Retenção

4 – CONCLUSÕES

A torra média apresentou um rendimento maior de óleo essencial. Os constituintes voláteis encontrados em maiores quantidades no óleo essencial foram as pirazinas, pirróis, piridinas e furanos. Em geral cada grupo de compostos responde diferentemente aos processos de torração.

Os odorantes potentes encontrados no café conilon na torra clara apresentaram somatória das atividades odoríficas superior aos outros graus de torra. Esta superioridade na torra clara se deve basicamente ao composto β -damascenona que apresenta concentração superior. O aroma de chá, flores e frutas percebido na bebida do café conilon, principalmente em torras mais suaves, é devido basicamente à presença da β -damascenona.

Na torra média além da β -damascenona a 2-isobutil-3-metoxipirazina, também, contribuiu de forma bastante significativa para o aroma. Na torra escura a concentração da β -damascenona caiu significativamente e a do furfurilmetildissulfeto aumentou, isto fez com que o aroma final do café conilon se aproxime do aroma do café arábica.

AGRADECIMENTOS

Ao IQFUFU e à CAPES pela bolsa concedida (Priscila M. Nascimento).

REFERÊNCIAS

- ACREE, T.; ARN, H. **Flavornet and human odor space**. Disponível em: <<http://www.flavornet.org/flavornet.html>>. Acesso em: 08 jun. 2007.
- ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/quadrupole mass spectrometry**. Carol Stream, IL: Allured Publ.
- CZERNY, M., GROSCH, W. Potent odorants of raw arabica coffee. Their changes during roasting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 868-872, 2000.
- FLAMENT, I. Coffee flavor chemistry. Londres: J. Wily & Sons, 2002. 410 p.
- GODEFROOT, M.; SANDRA, P.; VERZELE, M. New method for quantitative essential oil Analysis. **Journal of Chromatography**, v. 203, p. 325-35, 1981.
- HWANG, H-ING.; HARTMAN, T. G.; HO C-TANG. Relative reactivities of amino acids in the formation of pyridines, pyrroles, and oxazoles. **Journal of Agricultural e Food Chemistry**, v. 43, n. 11, p. 2917-2921, 1995.
- KUMAZAWA, K.; MASUDA, H. Investigation of the change in the flavor of a coffee drink during heat processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 9, p. 2674-2678, 2003.

LEFFINGWELL & ASSOCIATES. **Services and software for the perfume, flavor, food and beverage industries. Odor and flavor detection thresholds in water (in parts per billion)**.

Disponível em: <<http://www.leffingwell.com/index.htm>>. Acesso em: 12 ag. 2006.

MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A. do; ROCHA, R. S.. Constituintes voláteis de cafés gourmet e mole do cerrado do triângulo mineiro em função da torra. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 282-284, 2003.

MORAIS, S. A. L. de; AQUINO, F. J. T. de; NASCIMENTO, E. A.; S, CASTRO, C F. Constituintes voláteis de cafés gourmet do cerrado brasileiro. In: 27º Reunião Anual Da Sbcq, 2004, Poços De Caldas. Anais Do 27 Encontro Da SBQ. V. PN-193. 2004.

MORAIS, S. A. L. de ; NASCIMENTO, E. A. do ; AQUINO, F. J. T. de ; OLIVEIRA, G. S. de . Análise dos Odorantes Potentes Presentes nos Cafés Arábicas da Colômbia e do Sul de Minas gerais. **Cafeicultura**, v. 4, n. 11, p. 24-26, 2006.

REICHSTEIN, T.; STAUDINGER, H. A new or improved method of producing artificial coffee oil. Br. Patent 260960, 1926.

SEMMELOCH, P.; LASKAWY, G.; BLANK, I.; GROSCH, W. Determination of potent odorants in roasted coffee by stable isotope dilution assays. **Flavour Fragrance Journal**, v. 10, p. 1-7, 1995.

SEMMELOCH, P; GROSCH, W. Study on character impact odorants of coffee brews. **Journal of Agricultural e Food Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 537-543, 1996.

SHIBAMOTO, T.; YEO, H. Flavor compounds formed from lipids by heat treatment. In: TERANISHI, R.;

TAKEOKA, G. R.; GUNTERT, M. **Flavor Precursors. Thermal and Enzymatic Conversions**. Eds.: ACS Symposium Series 490. American Chemical Society: Washington, DC, 1992; p. 175-182.

THE GOOD SCENTS COMPANY. **The Good Scents Company Perfumery & Flavor Raw Materials Information**. Disponível em: <<http://www.thegoodscentscompany.com/rawmatex.html>>. Acesso em: 08 jun. 2007.

TRUGO, L. C.; MOREIRA, R. F.; DE MARIA, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 209-217, 1999.

TRUGO, L. C., MOREIRA, R. F. A., DE MARIA, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II: compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p.195-203, 2000.