

## 03

# COMPOSTOS QUÍMICOS VOLÁTEIS E NÃO VOLÁTEIS

*Lidiane dos Santos Gomes*

### 1 INTRODUÇÃO

O estabelecimento do protocolo de determinação laboratorial da qualidade do café é dificultado pela complexidade da composição química do fruto. Uma vez que estão presentes aminoácidos, proteínas, cafeína, diversos alcalóides, triglicerídios, açúcares, dextrina, pentosanas, galactomananas, celulose, ácido caféico, ácidos clorogênicos, minerais. Sobre esses componentes atua um complexo multienzimático gerando novos componentes que interferem no sabor e odor da bebida

A composição química do café, Tabela 1, varia de acordo com a espécie e essa diferença contribui para que os grãos crus quando submetidos aos tratamentos térmicos, forneçam bebidas com características sensoriais diferenciadas.

Tabela 1– Composição química de grãos de café

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

Fonte: MONTEIRO,2005.

## 2. COMPONENTES VOLÁTEIS DO CAFÉ

A qualidade da bebida café, caracterizada por seu sabor e aroma, é influenciada por diversos fatores da pré e pós-colheita que garantem a expressão final da qualidade do produto. Uma característica da bebida do café é o fato de não possuir valor nutricional relevante, sendo consumido basicamente devido aos efeitos fisiológicos e psicológicos relacionados à presença da cafeína e, principalmente, pelo prazer e satisfação que está atrelada ao aroma e sabor da bebida.

Dos dois atributos sensoriais mencionados, o aroma é o mais complexo. Enquanto a sensação do sabor é mais simples por possuir quatro variantes: amargo, salgado, ácido, doce e às vezes com características adstringentes.

O aroma do café resulta de uma mistura extremamente complexa de compostos voláteis em concentrações diferenciadas, que. Dessa maneira, a contribuição de cada um desses compostos é variada, podendo ainda ocorrer interações sinérgicas. Esses compostos voláteis são gerados basicamente

durante a torrefação. O café torrado contém mais compostos voláteis do que qualquer outro alimento ou bebida. Aproximadamente, mil compostos voláteis já foram identificados no café torrado.

## **2.1 COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS**

Enquadram nesta categoria componente como: furanos, pirróis, oxazóis, tiofenos, pirrazinas e piridinas.

### **2.1.1 FURANOS**

Os furanos são encontrados em grande quantidade no café torrado e incluem funções como aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois, éteres, ácidos e tióis. Esses compostos são oriundos principalmente da degradação de glicídios presente no café.

Os furanos contribuem consideravelmente para as características do café torrado. O 2-tio-diidroximetil-furano é composto de impacto para o aroma do café, em concentrações abaixo de  $1\mu\text{g.L}^{-1}$  contribui para o aroma de café torrado fresco acima dessa concentração produz o aroma de café velho. As furanonas fornecem um aroma de caramelo e açúcar queimado. O 2-hidroximetil-furano está presente em grande quantidade no café submetido à torrefação muito forte e é um dos responsáveis pelo aroma amargo e de matéria queimada característicos desse café.

### **2.1.2 PIRRÓIS**

Os pirróis são compostos característicos de alimentos processados termicamente. Cerca de sessenta pirróis já foram identificados no café torrado. Os pirróis podem ser formados a partir da reação de Maillard (condensação da carbonila de um glicídio redutor com um grupamento  $\alpha$ -amino de um aminoácido), da degradação de Strecker (reação entre  $\alpha$ -dicarbonilas e  $\alpha$ -aminoácidos), da pirolise de aminoácidos (glicina, arginina, lisina, serina, treonina), ou ainda da degradação da trigonelina. Esses compostos apresentam propriedades sensoriais bem características.

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

### **2.1.2 OXAZÓIS E TIAZÓIS**

Os oxazóis contêm um átomo de nitrogênio e um outro de oxigênio. Já os tiazóis contêm um átomo de nitrogênio e um outro de enxofre. Os oxazóis sejam compostos característicos de alimentos processados termicamente, estes possuem um aroma doce e semelhante ao de nozes. Os tiazóis geralmente possuem um odor semelhante ao de vegetais, de carne, de matéria-torrada e de nozes. Até o momento nenhum oxazol ou tiazol foi identificado como componente de impacto para o aroma do café.

### **2.1.3 TIOFENOS**

A formação dos tiofenos no café provavelmente está relacionada à presença de aminoácidos sulfurados. Os aminoácidos sofrem degradação individual durante a torrefação e interagem com açúcares redutores e intermediários da reação de Maillard, resultando na formação de uma ampla variedade de compostos voláteis sulfurados. Os tiofenos apresentam aroma de cebola, de mostarda e também um aroma sulfuroso, porém aos seus ésteres, aldeídos e cetonas foram atribuídos um aroma doce, de mel, de caramelo. De modo geral, é sabido que o tiofeno apresenta um odor um tanto quanto semelhante ao do benzeno.

### **2.1.4 PIRAZINAS**

Esses compostos voláteis são característicos de alimentos submetidos a tratamento térmico, com exceção das metóxi-pirazinas, que são encontradas geralmente nos vegetais não processados. Maiores quantidades de pirazinas devem ser encontradas em cafés submetidos à torrefação leve e moderada. As

pirazinas são componentes que apresentam propriedades sensoriais bem peculiares, sendo considerados flavorizantes importantes para a indústria de produtos alimentícios.

As metóxi-pirazinas são odorantes potentes, sendo responsáveis pelo odor peculiar de grama, de café verde, de ervilha, de batata e de outros vegetais crus.

### **2.1.6 PIRADINAS**

A quantidade de piridinas no café torrado também depende do grau de torrefação. Já foram identificados cerca de 12 piridinas, sendo, 6 alquil-piridinas. Esses compostos podem ser gerados por degradação térmica da trigonelina, por pirólise de aminoácidos, por degradação de Strecker ou ainda via reação de Maillard.

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

## **2.2 COMPONENTES ALIFÁTICOS, ALICÍCLICOS E AROMÁTICOS**

Enquadram nesta categoria componente como: Fenóis, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, álcoois e ésteres.

### **2.2.1 FENÓIS**

Os fenóis são compostos aromáticos encontrados em baixas concentrações no café torrado. A variedade e a concentração desse componente varia de acordo, com o grau de torrefação. Estes compostos também dependem da variedade do café, o café da espécie robusta, normalmente, apresenta um perfil de compostos fenólicos mais acentuado do que o da espécie arábica.

Os fenóis encontrados em maior quantidade no café torrado são: o 4-vinilguaiacol, o guaiacol, o fenol e os isômeros do cresol (o, m, p). A principal via de formação dos compostos fenólicos voláteis parece ser a degradação dos ácidos fenólicos livres (ácidos p-cumárico, ferúlico, cafeico, químico), durante a torrefação. A formação destes compostos podem também estar relacionado a degradação dos ácidos clorogênicos.

Os compostos fenólicos voláteis, de maneira geral, apresentam características sensoriais variadas, sendo responsáveis pelo odor de matéria-queimada, de especiarias, de cravo, de fumo e também pela sensação de amargor e adstringência. Foi constatado que o 4-vinil-guaiacol possui um odor semelhante ao de cravo, já o guaiacol um aroma de matéria queimada.

### **2.2.2 ALDEÍDOS**

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

Segundo dados da literatura, a auto-oxidação de lipídios resulta na formação de aldeídos voláteis, tais como, o hexanal, o (Z)-2-nonenal, o (E)-2-nonenal que são oriundos da quebra de hidroperóxidos de lipídios. Outros aldeídos, como o metional e o 2-metil-propanal, têm sua origem relacionada à degradação de Strecker. A reação de Maillard também é considerada uma das vias de produção de aldeídos, como por exemplo, o piruvaldeído. Os aldeídos possuem características sensoriais diversificadas. O metanal, o etanal e o piruvaldeído apresentam aromas acres e pungentes, sendo indesejáveis em altas concentrações. Por outro lado, os aldeídos de cadeia longa normalmente apresentam um aroma agradável e suave de frutas e flores.

### **2.2.3 CETONAS**

As cetonas de baixa massa molecular são abundantes e, da mesma forma que os aldeídos, diminuem durante a estocagem do café torrado. Nesse caso, a

perda se dá pela volatilização desses compostos, uma vez que a oxidação dos mesmos é mais difícil que a dos aldeídos.

Várias cetonas alifáticas (ex. butanona) e cíclica (ex. ciclopentanona), já foram identificadas na fração volátil do café torrado. As cetonas cíclicas poderiam ser provenientes da pirólise da sacarose. Outros estudos comprovaram que compostos carbocíclicos, como, por exemplo, a 2-hidróxi-3-metil-2-ciclopenteno-1-ona (cicloteno), são característicos da pirólise de carboidratos. A auto-oxidação de lipídios, particularmente dos ácidos graxos insaturados, também está relacionada à produção de cetonas como, por exemplo, a 2,3-butanona e a hidroxiacetona. As cetonas apresentam propriedades sensoriais bem variadas. De acordo com dados da literatura, a propanona possui um odor de fruta, enquanto a 2,3-butanodiona apresenta um aroma semelhante ao de manteiga. Já as cetonas cíclicas como, por exemplo, a 3-hidróxi-2-metil-4H-pirano-4-ona (maltol) e o cicloteno, apresentam odores que podem ser associados a açúcares queimados. A  $\beta$ -damascenona apresenta um aroma de chá e de fruta, sendo considerada uma das substâncias de impacto para o aroma final do café torrado.

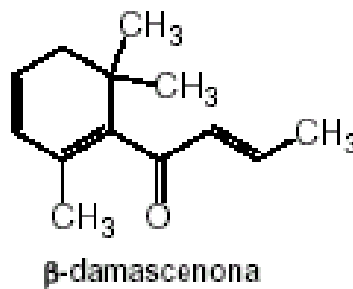


Figura 1- Estrutura da  $\beta$  –damascenona (Moreira, 2000).

## 2.2.4 ÁLCOOIS E ÉTERES

Já foram identificados 16 álcoois alifáticos e dois aromáticos na fração volátil do café torrado. As razões entre determinados compostos e alguns álcoois podem ser usadas como indicadores do tempo de estocagem do café torrado e derivados.

Os álcoois presentes no café torrado são originados da degradação oxidativa de lipídios. A síntese desses compostos também pode ocorrer através da

quebra de carotenóides durante a torrefação do café, o que dá o que dá origem a monoterpenóides como, por exemplo, o 3,7-dimetil-1,6-octadieno-3-ol (linalol).

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

Os éteres voláteis estão presentes no café torrado em quantidades não muito elevado. Dentre os éteres voláteis já identificados nesse produto estão, por exemplo, o metóxi-etano, 2-metóxi-2-metil-propano e o éter difurfurílico. Este último (éter heterocíclico) pode ser destacado por estar presente em concentração mais elevada do que os demais. A quantidade de informações relacionada à origem e as propriedades sensoriais dos éteres voláteis no café ainda é extremamente reduzida. Aparentemente, esses compostos não são considerados odorantes potentes do café torrado.

## **2.2.5 HIDROCARBONETOS**

É provável que certos hidrocarbonetos sejam derivados da oxidação dos lipídios do grão verde, desenvolvida durante a estocagem e o transporte anterior a torrefação. Já a formação de alguns hidrocarbonetos aromáticos, como por exemplo, o etil-benzeno e o vinil-benzeno, podem estar relacionados à degradação da fenilalanina ou à reação do feniletanal (degradação de Strecker) com os produtos de degradação do açúcar. Nenhuma informação sobre as propriedades sensoriais dos hidrocarbonetos foi encontrada na literatura relacionada ao aroma do café.

## **3 COMPOSTOS NÃO VOLATÉIS DO CAFÉ**

### **3.1 CAFEÍNA**

Dentre os componentes do café, a cafeína (1,3,7-trimetilxantina) sempre recebeu maior atenção, devido as suas conhecidas propriedades fisiológicas e farmacológicas, principalmente em relação ao seu efeito na redução do sono e as



suas propriedades estimulantes. Embora seja conhecido seu característico sabor amargo e sua alta estabilidade térmica o que promove sua elevada retenção após o processo de torrefação, não existe uma clara definição de sua participação sensorial na bebida do café. A estrutura química da cafeína é apresentada na Figura 2. O conteúdo de cafeína no café verde varia amplamente de uma espécie para outra, geralmente, o café robusta apresenta um conteúdo de cafeína mais elevado do que o café arábica é possível também, encontrar variações dentro de uma mesma espécie ou variações relacionadas à utilização de diferentes métodos analíticos.



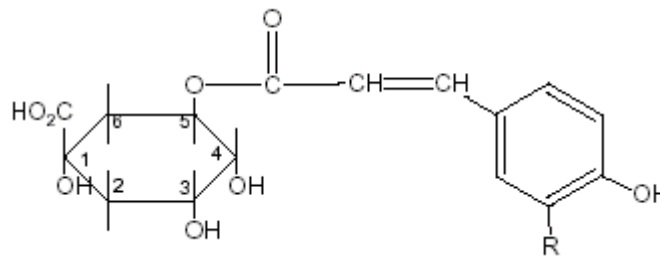
Figura 2-Estrutura da cafeína (Moreira, 2000).

Durante a torrefação do café ocorre uma baixa perda de cafeína, apesar da temperatura empregada ser superior ao ponto de sublimação da cafeína. As razões para esta pequena perda são complexas, sendo atribuídas: ao aumento da pressão no interior do grão, o aumentando o ponto de sublimação da cafeína e a uma baixa taxa de difusão do vapor através das camadas externas do fruto. Além disso, devido a acidez no interior do grão são formados sais com a cafeína, porém esses sais são relativamente fracos e decompõem influenciando pouco no processo de sublimação.

### 3.2 ÁCIDOS CLOROGÊNICOS

Atualmente, de acordo com a sistematização de Cifford, pode-se dizer que os ácidos clorogênicos (ACGs) são um conjunto de cinco grupos principais de compostos fenólicos e seus isômeros formados, principalmente, pela esterificação do ácido químico com um dos seguintes ácidos derivados do ácido cinâmico: o

ácido cafeico, o ferúlico, ou o p-cumárico. A Figura 3 mostra algumas estruturas dos ácidos clorogênicos.



R= OH, ácido 5-cafeoilquínico (ACQ);

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

R= OCH<sub>3</sub>, ácido 5-feruolquínico (AFQ).

Figura 3- Estrutura dos ácidos clorogênicos ( Moreira, 2000).

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

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

### 3.3- TRIGONELINA

A trigonelina (Figura 4) é uma *N-metil-betaína*, importante para o sabor e aroma do café, pois. Contribui por meio da formação de produtos de degradação durante a torra e, entre esses produtos, estão os derivados da piridina e do pirrol.

A trigonelina, assim como, os ácidos clorogênicos e a cafeína são facilmente solubilizados em água quente. Portanto, estão presentes na bebida do café.

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

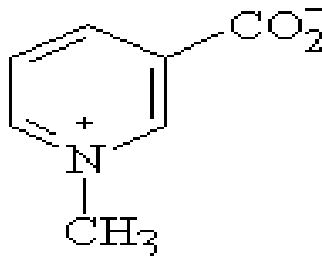


Figura 4- Estrutura da trigonelina ( Moreira, 2000).

### 3.4- PROTEÍNAS E AÇÚCARES

O café contém substâncias macromoleculares coloidais hidrofílicas como as proteínas e os polissacarídeos. As proteínas, no café estão livres no citoplasma ou ligadas a polissacarídeos da parede celular, sendo desnaturada durante a torração. O teor de proteínas do café verde pode variar com a idade e variedade da planta e também com o estágio de maturação dos frutos. A determinação do teor protéico se baseia na quantidade de nitrogênio total, e pode limitar as interpretações por possibilitar a interferências de outros compostos nitrogenados, como a cafeína, trigonelina, pigmentos e outros. O café verde contém diversos açúcares de baixa massa molecular (tri, bi e monossacarídeos). O total de açúcares redutores no café arábica é em torno de 0,1 base seca (bs), sendo que a porcentagem de glicose é 0,030 a 0,038 % (bs) e de frutose é 0,023 a 0,030 % (bs).

Durante o processo de torrefação os polissacarídeos se decompõem, sendo assim, sua porcentagem no café pode variar de 24 a 30 %, dependendo do grau de torrefação.

Já a sacarose é perdida rapidamente durante a torrefação, permanecendo apenas cerca de 3 a 4 % (em relação à composição inicial), após a torrefação

clara. Na torrefação regular, a quantidade remanescente de sacarose é de 1 % e na torrefação escura toda a sacarose reage para formar outros compostos.

#### 4- REFERÊNCIAS

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.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; **Componentes Voláteis do Café Torrado**. Parte I: Componentes Heterocíclicos. Química Nova, v. 22, n. 2. p. 195-203, 1999.

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

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B. **Componentes Voláteis do Café Torrado**. Parte II: Componentes Alifáticos, Alicíclicos e Aromáticos. Química Nova, v. 23, n. 2. p. 195-203, 2000.

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B.; **Química Nova** 1999, 22, 209.

MOREIRA, A., C. **O mundo é o limite. Especial café**. *Panorama Rural*, ano II, n.19, p. 72 109, set. 2000.

MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C.; **Determinação de componente bioativos em mostras comerciais de café torrado**. Química Nova. v.28. n. 4. p. 637-641. 2005.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N.; Organic Chemistry; Prentice Hall International, Inc.; New Jersey, 1992; p. 657.

OLIVEIRA, S. G. **Comparação química dos grãos de café (*coffea arabica*), sadio e seus grãos PVA (pretos, verdes, ardidos) oriundos do sul de minas e do cerrado mineiro, submetidos a diferentes graus de torrefação**. dissertação (mestrado em química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

PIMENTA, C. J. **Qualidade do café (*Coffea arabica* L.) originado de diferentes frutos colhidos em quatro estágios de maturação**. 1995. p. 94. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.