



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA**

Centro de Ciências Agrárias
Depto. De Tecnologia de Alimentos e Medicamentos
Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos

DENISLEY GENTIL BASSOLI

**IMPACTO AROMÁTICO DOS
COMPONENTES VOLÁTEIS DO CAFÉ SOLÚVEL:
UMA ABORDAGEM ANALÍTICA E SENSORIAL**

LONDRINA
2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

DENISLEY GENTIL BASSOLI

**IMPACTO AROMÁTICO DOS
COMPONENTES VOLÁTEIS DO CAFÉ SOLÚVEL:
UMA ABORDAGEM ANALÍTICA E SENSORIAL**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Ciência de Alimentos, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Rui Sérgio dos Santos Ferreira da Silva.

Londrina
2006

DENISLEY GENTIL BASSOLI

**IMPACTO AROMÁTICO DOS
COMPONENTES VOLÁTEIS DO CAFÉ SOLÚVEL:
UMA ABORDAGEM ANALÍTICA E SENSORIAL**

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Rui Sérgio dos Santos Ferreira da Silva
- Presidente / Orientador

Prof^a. Dr^a. Natália Soares Janzanti - Titular

Prof^a. Dr^a. Inar Alves de Castro - Titular

Prof^a. Dr^a. Sandra Helena Prudencio Ferreira -
Titular

Prof^a. Dr^a. Marta de Toledo Benassi - Titular

Londrina, 09 de março de 2006

DEDICATÓRIA

À minha família, em especial KAÍSA, BRUNA e MARLENE, aos amigos... presentes de todas as horas...

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. RUI SÉRGIO DOS SANTOS FERREIRA DA SILVA, pelo comprometimento e dedicação durante sua orientação.

À Prof^a. Dr^a. MARTA DE TOLEDO BENASSI, pela ajuda e orientação preciosas.

À Companhia Iguaçu de Café Solúvel, que permitiu a realização deste trabalho.

Ao pessoal da Pesquisa e Desenvolvimento da Companhia Iguaçu de Café Solúvel, amigos e colegas, por toda a cooperação ao longo do trabalho.

Aos amigos e a todos que, de diversas formas, contribuíram para a concretização deste trabalho.

A meus pais, pelos exemplos, pela memória.

BASSOLI, Denisley G. **Impacto aromático dos componentes voláteis do café solúvel**: uma abordagem analítica e sensorial. 2006. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

RESUMO

A aplicação de métodos instrumentais e analíticos cada vez mais sofisticados tem aprimorado a avaliação objetiva do aroma, característica determinante da qualidade de alimentos e de sua aceitabilidade, tendo sido detectados mais de oitocentos componentes voláteis no café torrado, mas com escassa informação disponível para café solúvel. Atualmente, a produção mundial de café solúvel é de aproximadamente quinhentas mil toneladas, sendo o Brasil um importante produtor. O café solúvel é obtido a partir do café torrado, que tem os componentes hidrossolúveis extraídos e secos. Durante seu processamento, ocorrem diversas perdas aromáticas, distanciando sua qualidade do café de coador. Recentemente, há uma tendência da melhoria da qualidade do café solúvel, que pode representar um melhor posicionamento de vendas nos mercados. Essa melhoria da qualidade da percepção pelos consumidores está vinculada não só ao conteúdo aromático do produto, como também à sua qualidade intrínseca. Muitos componentes voláteis de alimentos são sensorialmente irrelevantes e métodos empregados mais recentemente têm permitido aos pesquisadores a identificação e quantificação de um número comparativamente pequeno de compostos de aroma relevantes. A composição da fração volátil do café solúvel tem sido pouco estudada, reforçando a necessidade de se obter mais detalhes sobre as sutis diferenças das técnicas produtivas aplicáveis e entre produtos, orientadas para a percepção e a preferência dos consumidores. Empregando uma abordagem integrando técnicas analíticas e sensoriais em amostras nacionais e internacionais, este trabalho tem por proposta identificar os principais componentes do aroma do café solúvel e seu impacto sensorial, os quais permitirão o desenvolvimento focado de alternativas tecnológicas para melhoria do aroma do produto, com potenciais reflexos econômicos em sua comercialização. Os compostos voláteis foram isolados pelas técnicas de *headspace* e SPME, e então identificados através de cromatografia gasosa acoplada a detector de massas. Foi utilizada a técnica de GC-FID/O para a descrição sensorial qualitativa dos voláteis pelo método do Perfil Livre, com resultados comparados aos obtidos utilizando um nariz eletrônico. A análise estatística dos dados obtidos foi realizada empregando a Análise de Procusto Generalizada. Foram detectados analiticamente até 429 compostos voláteis nas sete amostras analisadas, sendo que 132 foram percebidos sensorialmente, sendo 69 com identificação positiva. Entre estes, 24 puderam ser quantificados e 22 foram apontados como de relevante impacto sensorial. Propuseram-se doze grupos sensoriais para definição do espaço sensorial para cafés solúveis. O nariz eletrônico apresentou-se como ferramenta funcional para a classificação de cafés solúveis.

Palavras-chave: compostos voláteis; impacto aromático; café solúvel; olfatosmetria; SPME; GC-MS; GC/O; OSME; Perfil Livre; nariz eletrônico.

BASSOLI, Denisley G. **Key volatile components of soluble coffee aroma: an analytical and sensorial approach.** 2006. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

ABSTRACT

The application of more and more sophisticated instrumental and analytical methods has been perfecting the objective aroma evaluation, a determinant characteristic in food quality and its acceptance, having been detected more than eight hundred volatile components in roasted coffee, however scarce information is available about soluble coffee. Presently, soluble coffee world production is approximately five hundred thousand tons, being Brazil an important producer. Soluble coffee is obtained starting from roasted coffee beans that have their water soluble compounds extracted and dried. During its processing, several aromatic losses happen, causing a quality downgrade when comparing it to the respective brewed coffee. Recently, there is a tendency towards quality improvement of soluble coffee, representing a better sales positioning on the market. This improvement on consumer's quality perception is linked with both the overall product aroma content and its intrinsic quality. From the sensorial point of view, many food volatile components are irrelevant and more recent methods allowed researchers to identify and quantify a comparatively smaller number of relevant aroma compounds. The composition of the volatile fraction of soluble coffee has not been deeply studied, reinforcing the need to obtain more details on the subtle differences of the applicable productive techniques and among products, always guided towards consumer's perception and preference. Considering an approach that understands analytical and sensorial techniques for both Brazilian and international products, this work aims to identify the main components of the soluble coffee aroma and their sensorial impact, that shall allow the focused development of technological alternatives for aroma enhancement that would potentially reflect on the economics of its commercialization. The volatile components were isolated via headspace and SPME techniques and then identified by GC-MS. The GC-FID/O technique was used for the volatiles qualitative sensorial description by the Free Profile method, with results compared with those obtained using an electronic nose device. The statistical analysis of the sensorial data obtained will be computed by the Generalised Procrustes Analysis. On the seven samples tested, up to 429 volatile compounds were analytically detected, being 132 detected on the sensory analysis, 69 with positive identification. Among these, 24 were quantified and 22 indicated to be of sensorial impact. Twelve sensorial groups were proposed to define a sensorial space for instant coffees. The electronic nose tested proved to be a functional tool to classify instant coffees.

Keywords: volatile compounds; flavour impact; soluble coffee; olfactometry; SPME; GC-MS; GC/O; OSME; Free Choic Profile; electronic nose

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição por estado da produção cafeeira brasileira referente aos anos 2001/2002 (em milhares de sacas de 60kg)	32
Figura 2 - Fluxograma simplificado do processamento industrial do café solúvel..	36
Figura 3 - Fluxo genérico simplificado para análise e identificação de componentes voláteis	43
Figura 4 - Representação esquemática da utilização da fibra na análise extrativa com SPME	55
Figura 5 - Representação do <i>holder</i> e da fibra utilizada na técnica de SPME	56
Figura 6 - Esquema do funcionamento do sistema olfativo humano.....	78
Figura 7 - Esquema do funcionamento de um nariz eletrônico	78
Figura 8 – Visão geral da metodologia empregada para análise dos componentes aromáticos.....	90
Figura 9 – Equipamentos utilizados pelos julgadores nas análises de olfatométrica com a técnica de OSME	259
Figura 10 – Nariz eletrônico empregado nos testes	259
Figura 11 – Representação da Equação (10) – Influência da temperatura e do tempo de extração na resposta cromatográfica - Valores previstos (sobre a reta) versus observados(o).....	129
Figura 12 – Representação das curvas de nível da Equação (10), método HS-SPME	129
Figura 13– Exemplo típico de cromatograma obtido empregando a técnica HS-SPME – GC-MS, com as melhores condições operacionais empregadas - Amostra 5	144
Figura 14 - Variância residual dos julgadores nas duas principais dimensões	147
Figura 15 - Configuração das respostas das amostras para o julgador A	148
Figura 16 - Configuração das respostas das amostras para o julgador B	148
Figura 17 - Configuração das respostas das amostras para o julgador C	148
Figura 18 - Configuração das respostas das amostras para o julgador D	149
Figura 19 - Configuração das respostas das amostras para o julgador E	149

Figura 20 - Configuração consensual para a equipe de cinco julgadores.....	149
Figura 21 - Exemplo típico do gráfico de respostas do nariz eletrônico – Amostra 7	151
Figura 22 - Variância residual dos tempos empregados nas análises empregando o nariz eletrônico para as duas principais dimensões.....	152
Figura 23 - Configuração consensual para o nariz eletrônico	152
Figura 24 - Exemplo típico da combinação das técnicas de GC-MS com GC/O, 160através da comparação entre o cromatograma (parte superior) e o osmegrama (parte inferior) obtidos (Amostra 1 – Julgador D).....	168

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Características gerais do cultivo de café no Brasil (safra 2003/2004)..	33
Quadro 2 -	Propriedades gerais características de odores em alimentos	41
Quadro 3 -	Comparação de algumas técnicas de isolamento de voláteis orgânicos para aplicação em cromatografia gasosa	45
Quadro 4 -	Técnicas extrativas e analíticas empregadas na identificação de componentes voláteis identificados em vários alimentos e variedades botânicas	224
Quadro 5 -	Comparação de extração de voláteis utilizando as técnicas de SPME e <i>headspace</i> dinâmico na análise de refrigerantes tipo cola.....	47
Quadro 6 -	Principais técnicas analíticas empregadas na identificação de componentes voláteis encontrados em cafés	226
Quadro 7 -	Exemplos de fases estacionárias comumente empregadas em cromatografia gasosa.....	50
Quadro 8 -	Descrição de sistemas de detecção universal na cromatografia gasosa, empregados	51
Quadro 9 -	Técnicas extrativas e analíticas empregadas para análise de voláteis em alimentos e tipos de colunas cromatográficas empregadas, identificadas em referências recentes m análise de alimentos	228
Quadro 10 -	Comparação da técnica extrativa de SPME com outras técnicas extrativas.....	54
Quadro 11 -	Aplicações recomendadas para as diferentes fibras de SPME	56
Quadro 12 -	Limites de percepção de alguns componentes voláteis encontrados em cafés torrados	62
Quadro 13 -	Componentes voláteis de alto impacto aromático encontrados em cafés	64
Quadro 14 -	Descritores sensoriais empregados para café e alguns espaços sensoriais propostos	71
Quadro 15 -	Grupos de descritores sensoriais empregados para cafés	71
Quadro 16 -	Descrições olfativas associadas aos componentes voláteis presentes em alimentos e bebidas.....	72

Quadro 17 - Descritores sensoriais empregados para componentes voláteis em alimentos.....	230
Quadro 18 - Descrição olfativa associada aos componentes voláteis presentes em café	232
Quadro 19 - Descritores sensoriais empregados para os componentes voláteis identificados como de impacto relevante no aroma em café torrado ...	233
Quadro 20 - Recomendações básicas para aplicação da técnica de Perfil Livre	76
Quadro 21 - Utilização da técnica do Perfil Livre para a avaliação de aromas de alimentos e bebidas	77
Quadro 22 - Comparação esquemática entre características do nariz humano e do nariz eletrônico	79
Quadro 23 - Resumo das recomendações para validação de metodologia	235
Quadro 24 – Descrição das amostras de cafés solúveis analisadas	91
Quadro 25 - Fibras utilizadas na etapa de desenvolvimento do método de extração por SPME	95
Quadro 26 - Fatores estudados na otimização da extração por SPME.....	97
Quadro 27 - Fatores de variação empregados na verificação da robustez da fase extrativa (SPME).	104
Quadro 28 - Fatores de variação empregados na verificação da robustez da fase analítica (GC-MS).....	104
Quadro 29 Concentrações iniciais empregadas para os compostos voláteis utilizados na verificação da linearidade.....	106
Quadro 30 - Características de desempenho da metodologia analítica e respectivos critérios de aceitação adotados.....	115
Quadro 31 - Delineamento empregado nas avaliações das amostras, para cada julgador sensorial	120
Quadro 32 - Padrões de grau cromatográfico dos compostos voláteis de interesse disponíveis.....	123
Quadro 33 - Protocolo de extração de íons para compostos analisados para interpretação dos espectros de massa obtidos por cromatografia (GC-MS).....	123
Quadro 34 - Mistura de hidrocarbonetos-padrão empregados na determinação dos índices de retenção lineares, sob fluxo de 1,3 ml/min (He 5,0 analítico, de pureza 99,999%).....	124

Quadro 35 - Características da fibra escolhida para as análises de SPME	132
Quadro 36 - Classes de compostos genericamente identificados.....	155
Quadro 37 - Compostos de identificação provável identificados para os quais se arbitraram somente valores das áreas cromatográficas superiores a 2%.....	156
Quadro 38 - Faixa de concentrações encontradas para as amostras 1 a 7 de café solúvel em pó, comparadas com a literatura.....	165
Quadro 39 - Componentes com identificação provável e positiva, com os respectivos descritores sensoriais empregados para as sete amostras analisadas	169
Quadro 40 - Grupos olfatométricos propostos	172
Quadro 41 Distribuição de componentes identificados por olfatometria dentro dos diversos grupos sensoriais propostos	244
Quadro 42 - Dimensões da qualidade do aroma em cafés solúveis	175
Quadro 43 - Similaridades de composição dos compostos de alto impacto aromático, observadas para as amostras de café solúvel	176
Quadro 44 - Compostos com impacto aromático identificados genericamente nas amostras de cafés solúveis estudadas.....	178
Quadro 45 - Componentes voláteis de alto impacto encontrados em alimentos e fatores de diluição	180
Quadro 46 - Estrutura planar, massa molar, ponto de ebulição e confirmação da detecção com coluna cromatográfica equivalente à empregada neste trabalho, para os 88 compostos caracterizados como de alto impacto aromático, detectados por olfatometria nas amostras de café solúvel em pó estudadas.....	251
Quadro 47 - Limites de percepção dos componentes de impacto aromático, percebidos na saída do olfatometro, expressos em $\mu\text{g}/\text{kg}$ – Amostra 7, coluna INNOWax, HS-SPME (bebida), 2,8g	182
Quadro 48 - Componentes aromáticos encontrados pelos julgadores A, B, C, D e E, com concentrações odoríferas máximas ($I_{\text{máx}}$) superiores ou iguais a 50%.....	184

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Produção (em milhares de sacas de 60kg) e preços (em dólares americanos) de café por espécie, para as safras de 2002 a 2004.....	30
Tabela 2 -	Composição química aproximada do café solúvel	35
Tabela 3 -	Classes químicas de compostos voláteis do café torrado.....	39
Tabela 4 -	Concentração de alguns compostos voláteis encontrados em cafés solúveis	39
Tabela 5 -	Limites de detecção e precisão de técnicas de concentração de voláteis	47
Tabela 6 –	Delineamento central composto empregado na otimização do método HS-SPME, com a Fibra 57348-U	98
Tabela 7	Delineamento fatorial completo 2^3 com repetições no ponto central – fase extrativa (SPME).	105
Tabela 8 -	Delineamento fatorial completo 2^2 com repetições no ponto central - fase analítica (GC-MS	105
Tabela 9 -	Desenvolvimento do método SPME / GC-MS através do delineamento central composto com inclusão de pontos centrais	126
Tabela 10 -	Estimativa dos efeitos principais significativos sobre a área cromatográfica total (HS-SPME, fibra 57348-U) empregando-se os fatores codificados (unidades de área cromatográfica	127
Tabela 11 -	Análise de variância da Equação (10), método HS-SPME, fibra 57348-U	128
Tabela 12 -	Comparativo das unidades de área cromatográfica corrigida para alguns compostos voláteis encontrados – Método HS/SPME - Parâmetro de Integração: limite inicial de detecção igual a 14	131
Tabela 13 -	Unidades de áreas cromatográficas totais obtidas para cada fibra testada - Desenvolvimento do Método HS-SPME (Parâmetro de Integração: limite inicial de detecção igual a 14	131
Tabela 14 -	Resultados do teste de conformidade para o sistema GC-MS empregado	134
Tabela 15 –	Exemplo típico dos compostos voláteis utilizados na verificação da linearidade.....	134
Tabela 16 -	Exemplo típico dos resultados da linearidade de compostos.....	134

Tabela 17 - Resultados do teste de repetibilidade (precisão) – unidades de área cromatográfica	136
Tabela 18 - Resultados do teste de exatidão – Teste de Recuperação	137
Tabela 19 - Fatores de variação para verificação da robustez na fase extrativa ...	138
Tabela 20 - Fatores de variação para verificação da robustez na fase analítica (GC-MS).....	138
Tabela 21 - Resultados da robustez – variáveis independentes – (Fase Extrativa	139
Tabela 22 - Resultados da robustez – variáveis independentes (Sistema GC-MS)	140
Tabela 23 – Resultados de limite de detecção e limite de quantificação	141
T Tabela 24 Curvas de calibração com padrão externo	144
Tabela 25 - Exemplo típico da resposta dos sensores (S) do equipamento nariz eletrônico PEN2 - (Faixa de análise entre 8 e 12 segundos) – Amostra 1.....	150
Tabela 26 - Resultados da área cromatográfica, expressos como porcentagem em relação às unidades de área cromatográfica total por amostra, encontrada nos cromatogramas das amostras 1 e 2, indicando compostos com identificação provável, e respectiva faixa dos tempos de retenção por composto.....	236
Tabela 27 - Resultados da área cromatográfica, expressos como porcentagem em relação às unidades de área cromatográfica total por amostra, encontrada nos cromatogramas das amostras 3 a 7, indicando compostos com identificação provável, e respectiva faixa dos tempos de retenção por composto.....	240
Tabela 28 - Resumo sinóptico para as sete amostras analisadas, analiticamente consideradas de identificação provável.....	156
Tabela 29 - Comparativo dos índices de retenção lineares (IRL) encontrados para colunas de idêntica polaridade à coluna INNOWax	157
Tabela 30 - Concentrações dos compostos voláteis com identificação positiva presentes nos cafés solúveis analisados pela técnica de HS-SPME – determinação no pó (em mg/kg).....	163

Tabela 31 - Concentrações dos compostos voláteis com identificação positiva presentes nos cafés solúveis analisados pela técnica de HS-SPME (bebida) – determinação na bebida (em µg/kg.....	164
Tabela 32 - Número total de descritores sensoriais empregados por julgador e para o consenso entre todos os descritores empregados.....	167
Tabela 33 - Número de componentes voláteis detectados pelos julgadores	167
Tabela 34 - Total de compostos com impacto aromático para as sete amostras estudadas de cafés solúveis	179
Tabela 35 - Exemplo típico do comparativo dos valores de OAV dos voláteis de impacto encontrados (HS-SPME) – Julgador B - Amostra 7.....	186

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E NOTAÇÕES

- ABIC - Associação da Indústria Brasileira de Café
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ACP - Análise de componentes principais
- ADQ - Análise descritiva quantitativa
- AEDA - *Aroma extraction dilution analysis* - análise de aroma por diluição do extrato, técnica de análise sensorial p. 36*
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- AOAC - Association of Official Analytical Chemists
- ASIC - Association Scientifique Internationale du Café
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- CAFÉ IGUAÇU - Companhia Iguaçu de Café Solúvel
- CAR - Carboxen - Sólido adsorvente (carvão ativo microparticulado) para recobrimento de fibras nas análise de SPME
- CAS - Número de registro do *Chemical Abstract Service*
- CHARM[®] analysis - *Combined hedonic response measurement* - sistema de GC/O desenvolvido no laboratório de química de aromas da New York State Agricultural Experiment Station em Geneva p. 36
- CWB - Polidimetilsiloxano ou Carbowax[®] – polímero para recobrimento de fibras em análise de SPME
- DVB - Divinilbenzeno – polímero para recobrimento de fibras em análise de SPME
- ECF - European Coffee Federation
- FD - *Dilution factor* - Fator de diluição, que reflete a relação da concentração do odorante no extrato inicial para sua concentração no extrato mais diluído e no qual o odor ainda pode ser detectado por GC/O p. 36
- FID - *Flame ionization detector* - Detector de ionização de chama
- GC - *Gas chromatography* - Cromatografia gasosa ou a gás
- GC/O - *Gas chromatography coupled to olfactometry* - Cromatografia gasosa ou a gás acoplada a olfatomia p. 32
- GC-Charm[®] analysis - Cromatografia gasosa ou a gás acoplada a Charm[®] analysis
- GC-FID – *Gas chromatography with flame ionization detector* - Cromatografia gasosa ou a gás acoplada a detector de ionização de chama

GC-FID/O - Cromatografia gasosa ou a gás acoplada a detector de ionização de chama e olfatométria

GC-FID/*sniffing* - Cromatografia gasosa ou a gás acoplada a detector de ionização de chama e *sniffing*

GC-MS - *Gas chromatography coupled to a selective mass detector* - Cromatografia gasosa ou a gás acoplada a detector de massa

GC-*sniffing* - Cromatografia gasosa ou a gás acoplada a avaliação sensorial dos gases efluentes (*sniffing*)

GPA - *Generalised Procrustes Analysis*- Análise de Procrusto generalizada p. 42

Headspace - No caso, espaço livre de um recipiente, na parte superior de uma amostra p. 15

HRGC - *High resolution gas chromatography* - Cromatografia a gás de alta resolução (com colunas capilares)

HS-SPME - Extração de aromas de amostra pela técnica de SPME no *headspace* do pó p. 58

HS-SPME (bebida) - Extração de aromas de amostra pela técnica de SPME no *headspace* da bebida do café HS-SPME (bebida)

Html - *HyperText Markup Language* - Linguagem utilizada para a criação de páginas na World Wide Web

http:: - *HyperText Transfer Protocol* - Protocolo utilizado na Internet para transferência das páginas www

ICH - International Conference on Harmonization

ICO - International Coffee Organisation

Imáx Intensidade odorífera máxima de um componente volátil p. 78

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

IRL - Índice de Retenção Linear – empregado na confirmação de compostos voláteis em cromatografia gasosa com condições não isotérmicas p. 30

ISSO - International Organization for Standardization

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

JECFA - Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives

LD - Limite de determinação p. 68

LQ - Limite de quantificação p. 68

MS - *Mass detector, Mass spectrometry* - Detector seletivo de massas, Espectrometria de massas

NIR - *Near infra-red spectroscopy* – Espectroscopia no infra-vermelho próximo

NIST *National Institute of Standards and Technology*

NMR - *Nuclear Magnetic Resonance* - *Ressonância nuclear magnética*

OAV - *Odour Activity Value* - Valor de atividade odorífera p. 33

PA - Poliacrilato – polímero de recobrimento de fibras em análise de SPME

PC - *Personal Computer* - Computador pessoal

PDMS - Polidimetilsiloxano – polímero de recobrimento de fibras em análise de SPME

SDBS - Spectral Database for Organic Compounds

SBSE - *Stir bar sorptive extraction* - Extração por sorção sob agitação com barra

SDE - *Simultaneous distillation and extraction* - Destilação e extração com solvente simultânea p. 18

SIM - *Selected ion monitoring* - Técnica em espectrometria de massa usando monitoramento de íons selecionado

SPME - *Solid Phase Micro-Extraction* - Micro extração em fase sólida p. 18

SPME-GC - Micro extração em fase sólida acoplada a cromatografia a gás

Threshold - Limite de percepção sensorial p. 32

USDA - United States Department of Agriculture

* Referências das páginas no texto para maiores detalhes de algumas siglas mais utilizadas

LISTA DE SÍMBOLOS

Kg – Quilograma

L - Litro

Mg – Micrograma

ml – Mililitro

Ng - Nanograma

Pg - Picograma

μg – Micrograma

μl - Microlitro

μm - Micrometro

(Z), (E), (E,E), E,Z - Isômeros geométricos, (Z) cis e (E) trans.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 BREVE HISTÓRIA DO CAFÉ	27
2.2 O CAFÉ SOLÚVEL	27
2.3 CAFÉ ASPECTOS ECONÔMICOS	29
2.4 CLASSIFICAÇÃO BOTÂNICA	31
2.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL	34
2.6 AROMAS EM ALIMENTOS	36
2.7 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AROMA DO CAFÉ	38
2.8 ANÁLISE E IDENTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES VOLÁTEIS	40
2.8.1 Metodologias de Isolamento dos Componentes Voláteis	43
2.8.2 Metodologia Analítica para Caracterização e Identificação Química dos Componentes Voláteis	49
2.8.3 Métodos para Enriquecimento da Fração Volátil	52
2.8.3.1 Fundamentos da técnica de SPME	53
2.8.4 Identificação dos Componentes Voláteis	59
2.9 COMPONENTES VOLÁTEIS DE ALTO IMPACTO	61
2.10 INTEGRAÇÃO OLFATO E TÉCNICAS ANALÍTICAS	66
2.11 DESCRITORES SENSORIAIS	70
2.12 ANÁLISE SENSORIAL	73
2.12.1 Recrutamento, Seleção e Treinamento de Julgadores Sensoriais	73
2.12.2 A Metodologia do Perfil Livre	74
2.13 O EMPREGO DO NARIZ ELETRÔNICO COMO FERRAMENTA AUXILIAR NA DETERMINAÇÃO DOS COMPONENTES VOLÁTEIS	78
2.14 AVALIAÇÃO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA	83
2.15 ANÁLISE ESTATÍSTICA	84
2.16 TENDÊNCIAS E DESAFIOS NA INVESTIGAÇÃO DE AROMAS NO CAFÉ SOLÚVEL	85
3 OBJETIVOS	88
3.1 GERAL	88
3.2 ESPECÍFICOS	88

4 MATERIAL E MÉTODOS	89
4.1 MATÉRIA – PRIMA	90
4.2 MÉTODOS	92
4.2.1 Análises Físico-Químicas	92
4.2.1.1 Condições gerais empregadas	92
4.2.1.1.1 Condições cromatográficas empregadas	93
4.2.1.2 Extração dos voláteis empregando a técnica de HS-SPME	94
4.2.1.3 Metodologia de determinação analítica dos voláteis - GC-MS / GC-FID	98
4.2.1.4 Análise sensorial dos voláteis - análise olfatométrica – GC-FID/O GC/O	99
4.2.1.5 Análise dos voláteis pelo nariz eletrônico	102
4.2.1.6 Validação da metodologia analítica HS-SPME acoplada a GC-MS	103
4.2.1.6.1 Robustez	104
4.2.1.6.2 Linearidade	105
4.2.1.6.3 Limite de detecção e de quantificação	107
4.2.1.6.4 Repetibilidade (Precisão)	108
4.2.1.6.5 Exatidão e especificidade do método (ensaios de recuperação)	108
4.2.1.7 Determinação do teor de umidade do café torrado, do café torrado e granulado e dos cafés solúveis.	109
4.2.1.8 Determinação da distribuição granulométrica do café torrado e granulado..	110
4.2.1.9 Determinação do teor de sólidos solúveis	110
4.2.2 Preparo das Amostras de Cafés Solúveis	110
4.2.3 Preparo das Amostras para Análise Olfativa e Empregando o Nariz Eletrônico	112
4.2.4 Análises Estatísticas	113
4.2.5 Protocolo Geral de Validação	114
4.2.6 Análise Sensorial	116
4.2.6.1 Seleção e familiarização dos julgadores com a técnica do Perfil Livre	116
4.2.6.2 Avaliação sensorial das amostras	119
4.2.6.3 Avaliação das amostras de cafés	120
4.2.6.4 Classificação da qualidade das amostras de cafés	121
4.3 DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE PERCEPÇÃO SENSORIAL	121
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES QUÍMICOS	122
4.4.1 Critérios de Identificação Analítica Adotados	124
4.4.2 Critério de Quantificação Adotado	125

5 RESULTADOS	126
5.1 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO HS-SPME.....	126
5.2 DETERMINAÇÃO DOS VOLÁTEIS NA BEBIDA.....	132
5.3 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA HS- SPME.....	133
5.3.1 Teste de Conformidade do Sistema GC-MS	133
5.3.2 Linearidade.....	134
5.3.3 Repetibilidade (Precisão)	135
5.3.4 Exatidão - Ensaio de Recuperação	136
5.3.5 Robustez	137
5.3.5.1 Extração	138
5.3.5.2 Determinação analítica GC-MS.....	138
5.3.5.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	140
5.4 COMENTÁRIOS E RECOMENDAÇÕES GERAIS SOBRE A VALIDAÇÃO	141
5.4.1 Condições Analíticas Empregadas.....	142
5.5 QUANTIFICAÇÃO DOS PADRÕES DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS.....	143
5.6 AVALIAÇÃO SENSORIAL	145
5.7 RESULTADOS DO NARIZ ELETRÔNICO	150
5.8 COMPARATIVO ENTRE OS DADOS SENSORIAIS E OS RESULTADOS DO NARIZ ELETRÔNICO	153
5.9 RESULTADOS DE IDENTIFICAÇÃO	154
5.10 QUANTIFICAÇÃO DOS VOLÁTEIS SELECIONADOS.....	162
5.11 COMPOSTOS IDENTIFICADOS – OLFATOMETRIA	166
5.12 LIMITES DE PERCEPÇÃO DOS COMPONENTES VOLÁTEIS.....	182
5.13 COMPARATIVO DOS VALORES DE OAV E CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS ENCONTRADAS	184
6 CONCLUSÕES	188
7 CONTRIBUIÇÕES SIGNIFICATIVAS	190
7.1 EM RELAÇÃO AO OBJETIVO GERAL DO TRABALHO	190
7.2 EM RELAÇÃO AOS OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO	191
7.3 OUTRAS CONTRIBUIÇÕES	192
8 SUGESTÃO PARA ESTUDOS FUTUROS	193

REFERÊNCIAS	195
GLOSSÁRIO	221
ANEXOS	223
ANEXO 1	224
ANEXO 2	228
ANEXO 3	230
ANEXO 4	235
ANEXO 5	236
ANEXO 6	244
ANEXO 7	251
ANEXO 8	259

1 INTRODUÇÃO

A importância do café na economia global não deve ser minimizada. É a matéria prima de uma das bebidas mais aceitas no mundo, a mais popular depois do chá (MAEZTU et al., 2001). Os negócios relacionados ao café são dos mais importantes para o comércio mundial, há muitos anos, perdendo em valor somente para a *commodity* petróleo (NOGUEIRA et al., 2000). Seu cultivo mundial compreende diretamente pelo menos vinte milhões de pessoas, sem falar em processamento, comercialização e distribuição, sendo crucial às economias e à política de muitos países em desenvolvimento para os quais as exportações do café constituem parte substancial da balança econômica de exportação, em alguns países representando acima de oitenta por cento do total (SCHENKER, 2000). Constitui importante fonte de divisas para o Brasil, com investimentos anuais de aproximadamente 4,5 bilhões de reais no campo. Do total da colheita nacional, menos da metade é absorvido pelo mercado interno, sendo o restante exportado principalmente para o Japão, Estados Unidos e Europa. O café é um produto negociado em bolsas de mercadorias e de mercados futuros, sendo as mais destacadas as de Londres e a de Nova Iorque, respectivamente para o café robusta e para o café arábica.

O consumo anual mundial aproxima-se de 110 milhões de sacas de 60 quilogramas, e a expectativa de produção para a safra 2004/5 é de 118 milhões, considerando os cinquenta países membros da *International Coffee Organization* (ICO, 2004c). Destes, ao redor de uma dúzia tem capacidade para produzir café solúvel, volume este relativamente inferior mas de elevado valor agregado, estimando-se atualmente a produção mundial de café solúvel ao redor das 500 mil

toneladas por ano, em suas várias formas de apresentação, pó, aglomerado, liofilizado, extratos concentrados, como ingrediente em misturas para preparo de bebidas lácteas e outras aplicações.

O Brasil ocupa a liderança no mercado exportador de café solúvel, tendo atingido em 2003 a marca de 49,5% do total (GANES, 2004).

O aquecimento de alimentos leva à formação de aromas característicos e atraentes ao consumidor, não restritos ao caso do café. Não é de surpreender que numerosas investigações tenham sido realizadas para identificar voláteis que evoquem as características desses odores. A torração é geralmente definida como o tratamento térmico a seco de alimentos com a intenção de gerar compostos de aroma torrado, desenvolver cor, e freqüentemente, criar uma textura crocante (SCHENKER, 2000). Essa intenção explicita a diferença entre torração e simples secagem (PERREN, 1995). Durante o processamento para a obtenção do café solúvel, ocorrem várias transformações e perdas aromáticas que, juntamente aos processos térmicos sofridos, modificam quantitativa e qualitativamente a fração de compostos voláteis, diferenciando-o do referencial que é a bebida produzida diretamente a partir do café torrado e moído, popularmente denominada de café de coador.

O significado do aroma como uma das características determinantes da qualidade de alimentos, torna sua avaliação objetiva uma das tarefas mais importantes na indústria de alimentos. No café, o aroma consiste de componentes de uma grande variedade de grupos funcionais e essa composição depende de fatores como espécie e variedade, condições de crescimento e colheita, armazenagem, intensidade de torra e tipo de torrador, além das demais condições de processo (CLARKE e MACRAE, 1985a). Foram identificados em cafés torrados

mais de oitocentos compostos voláteis, o que coloca o café entre os materiais usados como alimento ou bebida de maior complexidade em termos da composição volátil (SHIBAMOTO, 1992; ILLYCAFÉ, 2003).

Entre as técnicas empregadas, a combinação da cromatografia a gás acoplada com olfatométrica tem sido empregada para diversos alimentos, incluindo o café torrado, na identificação dos compostos relevantes ao estímulo final percebido pelo olfato humano. Também têm sido empregados sensores especiais que procuram reproduzir, pelo menos parcialmente, a resposta do olfato humano a compostos voláteis, denominados de “nariz eletrônico”.

Em geral, diversos componentes voláteis presentes são sensorialmente pouco importantes e os métodos empregados mais recentemente têm possibilitado aos pesquisadores a identificação e quantificação de um número comparativamente pequeno de compostos de aroma relevantes, determinantes do odor percebido (BLANK, SEN e GROSCH, 1992; SEMMELROCH et al., 1995). Com base nesse conhecimento, foram feitas as primeiras recombinações de sucesso para simular aromas considerados típicos (SEMMELROCH e GROSCH, 1996; CZERNY, GROSCH e MAYER, 1999).

A busca pela aproximação do aroma do café solúvel ao do café de coador tem sido constante, e em geral, meta importante dos processos de aumento da intensidade dos aromas presentes no café solúvel ou mesmo da sua aromatização. Uma das alternativas tecnológicas que podem ser adotadas para aumentar a percepção aromática do café solúvel é a adição de compostos voláteis naturais, recuperados em alguma fase do processamento. Os produtos assim melhorados são vendidos com substancial incremento no preço de venda ao consumidor, com grande potencial industrial. De fato, embora ainda relativamente

distantes do café de coador, alguns produtos presentes no mercado internacional já utilizam técnicas de aromatização sofisticadas.

Entretanto, contrariamente ao café torrado, a composição da fração volátil e sensorialmente relevante do café solúvel tem sido pouco estudada. Tais constatações reforçam a necessidade de um melhor conhecimento a respeito dos compostos do aroma do café e de se obter mais informações sobre as sutis, mas importantes, diferenças entre produtos e as técnicas preparativas que orientam a percepção e a preferência dos consumidores (HAESSELBARTH e ULLRICH, 2002).

No Brasil, uma alternativa para aplicação de técnicas de aromatização parece ser possível através do conhecimento da composição dos voláteis presentes em café solúvel e de seus respectivos impactos aromáticos, bem como da sua caracterização química e sensorial.

Dentro do contexto do trabalho, o capítulo (1) apresenta uma revisão bibliográfica do café e do café solúvel, abrangendo sua história, aspectos econômicos e classificação botânica do café, seu processamento e composição química, os aromas em alimentos e particularmente o aroma do café, análise e identificação dos componentes voláteis incluindo os que apresentam impacto aromático, a integração da olfação com técnicas analíticas, os descritores sensoriais empregados e detalhes sobre a técnica do Perfil Livre, seguida pelo uso da ferramenta nariz eletrônico na determinação dos componentes voláteis, finalizando com detalhes sobre a validação de metodologias e aplicação da análise estatística.

O capítulo (2) apresenta os objetivos do trabalho, sendo que os materiais e métodos empregados constituem o capítulo (3). No capítulo (4) temos a apresentação de resultados e discussão, ficando o capítulo (5) para a conclusão do trabalho e as contribuições significativas para o capítulo (6). Sugestões de trabalhos futuros vêm apresentadas no capítulo (7). Os aspectos normativos e tipográficos do trabalho estão em conformidade com MÜLLER e CORNELSEN (2003) e RIBEIRO (2005). As unidades de medida seguiram as notações apresentadas por ANTAS, 1984.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BREVE HISTÓRIA DO CAFÉ

A estória de como o cultivo e o hábito de consumo da bebida que conhecemos como café disseminou-se ao redor do mundo é uma das maiores e, quiçá, mais românticas na história da civilização. Teria começado na atual Etiópia, onde a árvore de café provavelmente se originou, na província de Kaffa, havendo relatos de que seu cultivo teria começado por volta do ano 575, no atual Iêmen. Há várias lendas cercando a descoberta das propriedades de grãos de café torrados. Uma delas, a de Kaldi, conta que um pastor etíope teria ficado espantado com o comportamento vívido de suas cabras após mascarem as frutas vermelhas do café, obtendo efeitos similares ao prová-las (TAKASAGO, 1999). Para maiores detalhes históricos do café, recomenda-se o material disponível em ICO (2004a).

2.2 O CAFÉ SOLÚVEL

De história bem mais recente, o café solúvel já era consumido na Inglaterra e nos Estados Unidos antes de 1900. Apesar de vendido pela primeira vez em 1901 na exposição Pan Americana, somente em 1903 o químico Satori Kato de Chicago recebeu patente nacional pelo processo de produção do pó de café solúvel. Em 1906, o químico inglês George Constant Washington inventou o primeiro café instantâneo produzido em larga escala, introduzido no mercado em 1909. Seguindo o ocorrido com o café torrado e moído, suprido na guerra civil norte-americana, e

que fora adotado após 1832 em substituição ao rum, durante a primeira guerra mundial o café solúvel foi considerado como um dos artigos de subsistência mais importantes, sendo toda a produção disponível adquirida pelo exército. O produto era bastante escuro e grudento. Em 1930, empregando baterias de percoladores, comercializa-se café instantâneo misturado com 50% de açúcares de milho. O produto resistia melhor à umidade, era mais claro e de melhor fluidez. O primeiro café solúvel liofilizado foi inventado em 1938 por uma empresa Suíça como parte do plano de ajuda ao governo brasileiro para resolver seu problema do excesso de produção de café. Durante a Segunda Guerra Mundial, os soldados americanos receberam café solúvel em sua ração gerando demanda que propiciou o aparecimento de novos fabricantes. Imediatamente no pós-guerra, a secagem a vácuo cede lugar à atomização em câmaras de secagem. Por volta de 1950, começa a produção em larga escala, com rendimentos mais altos e produto em pó de boa fluidez sem adição de outros carboidratos. Em 1968 é introduzido o café solúvel aglomerado, basicamente para melhorar a solubilidade comparada à do produto em pó, reduzindo a espuma formada (ABOUT, 2004).

Aliado à força propulsora da melhoria da qualidade experimentada pelo café torrado e moído em tempos recentes, o desenvolvimento de novas tecnologias, como a recuperação de aromas, tem propiciado a criação de novos tipos de cafés solúveis com mais sabor de café, atingindo em alguns casos níveis de qualidade próximos a cafés de coador. Nesse cenário, cafés solúveis especiais, como por exemplo Carte Noire[®] e Gold Blend[®], terão melhores chances, com perspectivas de aumento de consumo já evidentes, como recentemente ocorre na Alemanha, Itália e Espanha, além dos países emergentes (GANES, 2004).

Em previsão recente feita por especialistas, a projeção para os próximos dez anos é de que 52% do crescimento do consumo total de café seja representado pelo café solúvel (NEUMANN, 2005).

2.3 CAFÉ – ASPECTOS ECONÔMICOS

Após período de declínio, o consumo do café vem apresentando características de recuperação, estável em grandes consumidores como Alemanha e Inglaterra e com crescimento significativo na Grécia, Áustria e Suíça (ECF, 2003).

Em 1995, o café assumiu a segunda posição entre as bebidas mundialmente consumidas, logo após a água, sendo o consumo mundial superior a 820 bilhões de xícaras por ano (PETRACCO, RICCIA e LIVERANI, 2005; GILLET, 2005).

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de café verde, sendo responsável por mais de um terço da produção mundial em 2004 (Tabela 1). A produção mundial de café solúvel é relativamente menor, cerca de 15%. A distribuição do consumo anual de café per capita é de 443 e 34 xícaras, respectivamente, para café torrado e moído e para café solúvel (WAIGEL, BASSOLI e TICOULAT, 2003).

Tabela 1- Produção (em milhares de sacas de 60kg) e preços (em dólares americanos) de café por espécie, para as safras de 2002 a 2004

Tipo	2002		2003		2004	
	<i>arábica</i>	<i>robusta</i>	<i>arábica</i>	<i>robusta</i>	<i>arábica</i>	<i>robusta</i>
América Central e do Norte	16.348	37	17.098	40	16.845	44
América do Sul	53.565	11.572	39.902	4.208	45.808	7.878
Brasil (arábica + robusta)	48.480		28.820		38.264	
África	6.691	8.077	6.361	7.227	8.432	6.763
Ásia e Oceania	4.278	21.356	4.122	24.138	3.662	24.229
PRODUÇÃO MUNDIAL	80.889	41.035	67.488	35.608	74.753	39.351
Preços médios (US\$/saca)**	75,27	34,16	86,12	45,03	104,98	43,35
Grandeza econômica global (US\$ bilhões)***	6,09	1,40	5,81	1,60	7,85	1,71

Fonte: ICO (2005).

** Bolsas de Nova Iorque e Londres, respectivamente para arábica e robusta

*** Resultado do produto entre a produção mundial e o respectivo preço médio vigente

O consumo brasileiro interno de café aumentou cerca de 90% nos últimos quinze anos superando quinze milhões de sacas de 60 quilogramas, e o país conta ainda com um parque industrial que excede a sete empresas de café solúvel, estimando-se o consumo brasileiro de café solúvel ao redor de 9.500 toneladas em 2004, o que representa pouco mais de 0,8% do consumo nacional (ABIC, 2005). Este valor encontra-se bem abaixo de outros países com perfil semelhante ao Brasil, indicando grande potencial de aumento. As taxas de crescimento têm sido elevadas, sendo a projeção para o ano 2005 em relação a 2004 de pelo menos 4,0%. Cerca de 90% do consumo é do produto na sua forma aglomerada segundo ACNIELSEN (2004), situação propícia para o emprego de processos de aromatização para obtenção de produtos mais sofisticados.

Maiores detalhes sobre o panorama do café no Brasil podem ser encontrados em RIBEIRO, 2005.

2.4 CLASSIFICAÇÃO BOTÂNICA

Define-se café verde como “café cru, semente seca da planta café”, café torrado como “café obtido torrando o café verde”, e café solúvel como sendo “produto seco, solúvel em água, obtido exclusivamente de café torrado por métodos físicos usando água como o único agente de transporte não derivado de café” (ISO, 2003).

A taxonomia do gênero *Coffea* é a seguinte: [Eukaryota](#) - [Plantae](#) - [Tracheophyta](#) - [Angiospermae](#) - [Dicotyledonae](#) - [Gentianales](#) - [Rubiaceae](#) - [Coffea](#) (LYCAEUM, 2004). A família [Rubiaceae](#) tem aproximadamente quinhentos gêneros e sete mil espécies, incluindo membros como gardênias e plantas produtoras de quinino e outras substâncias úteis, como por exemplo, alcalóides usados para fins estimulantes, cardiotônicos e diuréticos.

As plantas do café são cultivadas na região chamada de cinturão tropical, localizado entre os Trópicos de Câncer e de Capricórnio, caracterizada por temperaturas médias de 20 graus Celsius, índice pluviométrico entre 1500 e 1600 mm ao ano e solo fértil (TAKASAGO, 1999). A Figura 1 apresenta as principais áreas brasileiras de produção cafeeira.



Figura 1 - Distribuição por estado da produção cafeeira brasileira referente aos anos 2001/2002 (em milhares de sacas de 60kg)
 Fonte: CAFÉ IGUAÇU (2003).

O gênero *Coffea* é o que tem maior destaque econômico conforme CLIFFORD e WILLSON (1985) e WRIGLEY (1988), compreendendo mais de setenta espécies segundo SCHENKER (2000) e três subgêneros: *Coffea* (com cerca de noventa subespécies), *Psilanthropsis* (uma subespécie) e *Baracoffea* (quatro subespécies), sendo este último mais próximo do gênero *Psilanthus* do que do subgênero *Coffea*. As duas espécies de café economicamente mais importantes são *Coffea arabica* Linnaeus (café arábica) – que representa cerca de 65% da produção mundial – e *Coffea canephora* Pierre (café robusta). Outras duas espécies cultivadas em escala muito menor são *Coffea liberica* (café liberica) e *Coffea dewevrei* (café excelsa) (BRAND, 1999 e VIDAL, 2001).

Para o *Coffea arabica* as variedades mais conhecidas são ‘Typica’ e ‘Bourbon’, mas destas, muitas linhagens e diferentes cultivares foram desenvolvidos, como Caturra (Brasil e Colômbia), Mundo Novo (Brasil), Tico (América Central), anão San Ramon e *Blue Mountain* (Jamaica). A planta média do café arábica é um arbusto grande com folhas ovais verde-escuras, geneticamente diferente das outras espécies, tendo quatro conjuntos de cromossomos ao invés de dois. As frutas são

ovais e maturam entre sete e nove meses. Em geral, contêm duas sementes lisas, os grãos de café. Cresce por toda a América Latina, África Central e Setentrional, Índia e com alguma extensão na Indonésia. Já o Coffea canephora tem por variedade mais difundida a Robusta, que freqüentemente substitui sua denominação (SCHENKER, 2000). Encontrado em forma selvagem no Congo em 1898, é um arbusto ou árvore pequena que cresce até dez metros de altura, com sistema radicular não profundo e frutas arredondadas que levam até onze meses para amadurecer. Suas sementes são ovais e menores que aquelas do café arábica. É cultivado na Indonésia, Vietnã e Uganda entre outros conforme NAGAMATO (2001) e no Brasil, onde é conhecido como Conilon (CLIFFORD e WILLSON, 1985; WRIGLEY, 1988) (Quadro 1).

Quadro 1 - Características gerais do cultivo de café no Brasil (safra 2003/2004)
Fonte: ICO (2004c).

Espécies botânicas	85% arábica, 15% robusta (conilon)
Regiões produtoras*	Leste, oeste e sul do país
Período de colheita	Março a outubro
Preparação	Métodos via seca e via úmida
Produção total	28 460 000 sacas de 60 kg
Exportação total	25 685 000 sacas de 60 kg

* Em treze estados brasileiros, sendo que quatro representam 88% da produção nacional

O cafeeiro inicia a produção de frutos entre dois e cinco anos do plantio, mantendo-se produtivo por até sessenta anos. As floradas são similares ao jasmim em cor e odor e a fruta demora cerca de nove meses para amadurecer. Estima-se que cerca de quinze bilhões de plantas cresçam mundialmente em aproximadamente 100.000 km² de plantações (PHATNAV, 2004). As duas maiores espécies de café, Coffea arabica e Coffea canephora var Robusta, diferem consideravelmente em preço, qualidade e aceitação dos consumidores. Cafés arábica, muitas vezes considerados como de qualidade superior em relação ao

aroma e sabor e maior aceitação em todos os mercados mundiais, são caracterizados por alguma acidez e aroma intenso enquanto cafés robusta apresentam amargor e sabor de terra e madeira típicos. Mistura de cafés, anteriores ou posteriores a torra, visam produzir bebidas de melhor qualidade do que a obtida partindo de componentes individuais (LAGO, 2001; ROCHA et al., 2003).

2.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL

A composição química do café verde depende das condições ambientais, das práticas culturais, da época de colheita, do clima, do solo e principalmente da sua origem genética. A altitude e o sombreamento também afetam significativamente os componentes do aroma do café (SCHOLZ et al., 2000). O café é composto por mais de 700 componentes, incluindo alcalóides como a cafeína, minerais, ácidos clorogênicos, ácidos alifáticos, lipídeos, carboidratos e aminoácidos (SOBOLÍK et al., 2002). O café verde passa pelo processo de torração, que envolve muitas reações complexas com mecanismos ainda relativamente pouco definidos, entre as quais aparecem reações pirolíticas, resultando no aroma que lhe é característico (OOSTERVELD, VORAGEN e SCHOLS, 2003). A quantidade e a composição dos precursores de aroma e sabor têm, portanto, um efeito relevante na qualidade final do produto torrado, e conseqüentemente no café solúvel (DE MARIA et al., 1994).

A partir do café torrado, são utilizadas tradicionalmente colunas extratoras na industrialização do café solúvel, em processo que pode ser considerado como contra corrente, em batelada ou semicontínuo, de onde é obtido o

extrato hidrossolúvel de café. O teor de sólidos solúveis do extrato de café assim obtido é relativamente baixo, e por razões econômicas, é aumentado em processos de concentração pela remoção da água, seguindo-se secagem por aspersão em torre de secagem ou por liofilização. De fato, tal elevação no teor de sólidos solúveis pode também propiciar melhoria na retenção dos componentes voláteis na etapa de secagem (THIJSEN, 1970).

A composição química do café solúvel aparece na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química aproximada do café solúvel

Componente	Intervalo de variação (%)
Polissacarídeos	50,0 a 65,0 %
Oligossacarídeos	0,7 a 5,2 %
Lipídios	0,2 a 1,6 %
Proteínas	12,6 a 21,0 %
Aminoácidos	0,0 a 6,0 %
Ácidos clorogênicos	5,2 a 7,4 %
Cafeína	2,8 a 5,1 %
Minerais	8,8 a 10,0 %
Ácidos húmicos	15,0 %
Água	0 a 5,0 %

Fontes: CLARKE e MACRAE (1985a), PATARROYO (2003) e USDA (2004).

O fluxograma típico da produção do café solúvel aparece representado na Figura 2, que destaca possíveis fontes de recuperação de componentes voláteis e pontos do processamento nos quais supostamente pode ser realizada a reintrodução dos aromas recuperados para a aromatização do café solúvel. Exemplificando, os aromas recuperados na torração seriam proporcionalmente incorporados durante a secagem, aumentando o conteúdo de voláteis no produto final, visando obter uma melhor qualidade aromática.

É de se esperar que o teor de voláteis do café solúvel seja reduzido quando comparado ao do café torrado, pois, além deste último apresentar a matriz

não volátil juntamente com os compostos voláteis, a quantidade de material não volátil solubilizado é cerca de duas e meia vezes superior no caso do café solúvel, somando-se a esses fatores os tratamentos térmicos a que é submetido o café solúvel durante seu processo de obtenção.

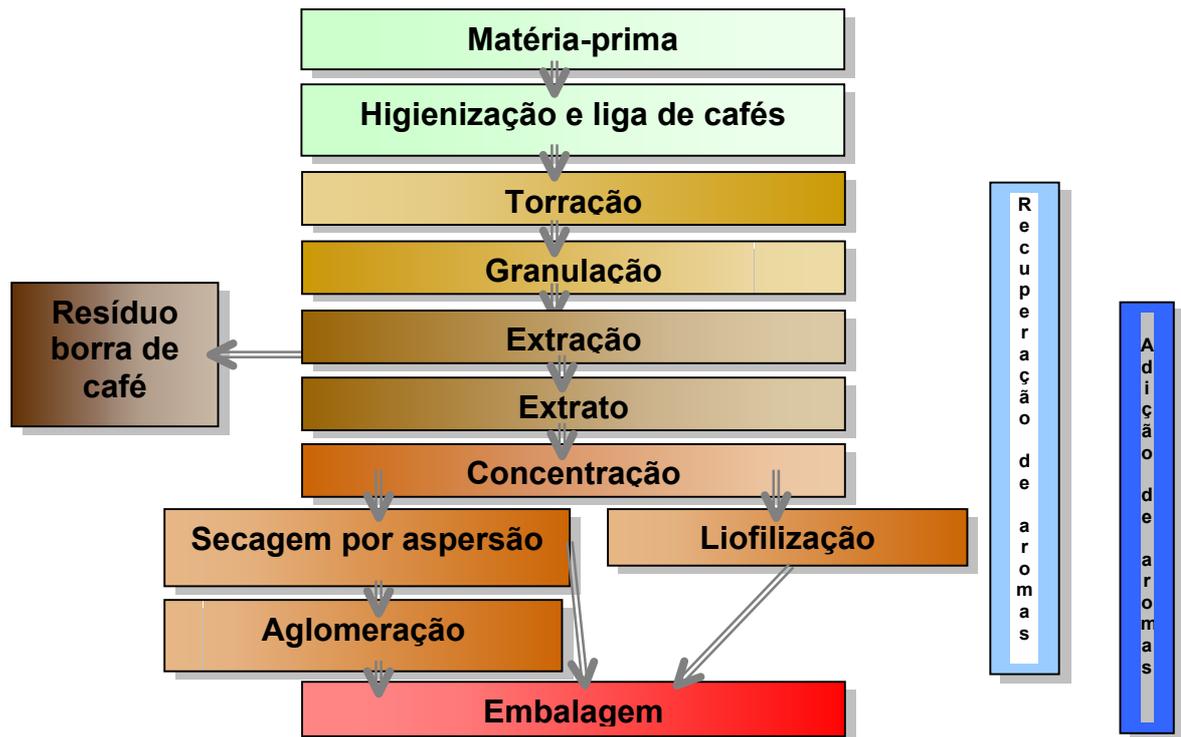


Figura 2 - Fluxograma simplificado do processamento industrial do café solúvel

2.6 AROMAS EM ALIMENTOS

O aroma dos alimentos é bastante complexo e o olfato humano pode discriminar entre milhares de compostos voláteis (MIN, 2004a). O aroma é responsável por 70 a 75% da resposta global do sabor, ficando a porcentagem remanescente para o gosto, reforçando ainda mais a importância dos aromas (SPEER, KURZROCK e KÖLLING-SPEER, 2005).

O termo odor refere-se aos efeitos biológicos, físicos e psicológicos causados pela interação entre estimulantes químicos – aromas e fragrâncias – e os sistemas olfativos das criaturas vivas (AUGUSTO, LOPES e ZINI, 2003).

Num alimento, o sabor característico é também dado pela presença dos compostos voláteis que chegam até aos receptores olfativos através da cavidade retro-nasal, que conecta a cavidade oral à olfativa (GARRUTI et al., 2001). A percepção do odor é multimodal, envolvendo outras sensações, incluindo o paladar e a relativamente suave irritação da estimulação do nervo trigeminal (GÓMEZ, 2002).

O estudo do sabor pode contribuir na compreensão dos mecanismos pelos quais o sabor característico se forma a partir de precursores não voláteis, na formação de sabores indesejados durante a armazenagem, na descoberta de como o sabor característico é perdido ou modificado durante o processamento ou na criação de novas formulações de aromas de maior fidelidade ao aroma natural do alimento (FRANCO, 2000).

De maneira genérica, as concentrações de compostos odoríferos presentes em alimentos são mínimas e freqüentemente o produto sob investigação tem que ser submetido a um pré-tratamento antes da separação ou da remoção dos compostos voláteis da matriz não volátil. O processamento do alimento logicamente afeta e altera a composição aromática do mesmo, pela perda de certos componentes por transformação ou degradação e pela formação de outros. Exemplificando, GONG, FUNG e LIANG (2004) demonstraram que a composição dos óleos essenciais de gengibre é significativamente alterada, quantitativa e qualitativamente, por simples secagem.

2.7 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AROMA DO CAFÉ

Nas últimas duas décadas, significativo progresso no entendimento químico dos aromas foi alcançado, com a aplicação de métodos instrumentais e analíticos cada vez mais sofisticados. Conseqüentemente, o número de componentes voláteis isolados tem aumentado constantemente. Usualmente os odores de alimentos apresentam entre 50 e 250 compostos voláteis, com uma ampla faixa de pontos de ebulição.

No caso do café, na atualidade, cerca de 1000 componentes já foram detectados e alguns especialistas da área sugerem que dezenas de compostos poderão ser ainda identificados (MOREIRA, TRUGO e DE MARIA, 2000).

Inúmeros trabalhos sobre a composição química e os processos de geração de aromas no café torrado estão disponíveis, devidamente refinados na revisão compreensiva de FLAMENT (2002). São várias as classes de compostos voláteis presentes no café torrado (Tabela 3).

Os voláteis de cafés solúveis tem sido objeto de escassas publicações, com menção para cafés liofilizados entre 11 e 14 componentes incluindo aldeídos, cetonas e álcoois de baixo peso molecular e mais recentemente cerca de 80 compostos empregando carvão ativo como adsorvente (CLARKE e MACRAE, 1985a).

Tabela 3 - Classes químicas de compostos voláteis do café torrado

Classe química	Número de compostos	Classe química	Número de compostos
Hidrocarbonetos alifáticos	35 ¹	Pirazinas	91 ⁵
Hidrocarbonetos aromáticos	32 ¹	Quinoxalinas	11 ¹
Álcoois alifáticos	16 ¹	Furanos	126 ⁴
Álcoois aromáticos	2 ¹	Pironas	4 ⁵
Aldeídos alifáticos	18 ³	Oxazóis	35 ⁴
Aldeídos aromáticos	11 ³	Tióis	6 ¹
Cetonas alifáticas	62 ³	Sulfetos	15 ¹
Cetonas aromáticas	6 ³	Disulfetos	10 ¹
Ácidos	28 ⁴	Trissulfetos	3 ¹
Ésteres	33 ⁴	Tioésteres	2 ¹
Lactonas	9 ²	Tiofenos	31 ²
Anidridos	3 ⁶	Ditiolanos	2 ¹
Aminas alifáticas	12 ³	Tiazóis	27 ²
Aminas aromáticas	5 ³	Acetais	1 ⁶
Imidas	1 ¹	Nítrilos	2 ¹
Pirróis	69 ⁵	Oximas	1 ¹
Piridinas	20 ⁴	Fenóis	49 ⁴
Quinolinas	4 ¹	Indóis	4 ¹
Éteres	2 ⁶	Outros	20 ⁴
		TOTAL	818

Fontes: ¹CLARKE e MACRAE (1985a), ²DE MARIA, MOREIRA e TRUGO (1999), ³MOREIRA, TRUGO e DE MARIA (2000), ⁴CLARKE e VITZTHUM (2001), ⁵FLAMENT (2002) e ⁶MONROY (2005).

A Tabela 4 apresenta teores de alguns componentes voláteis encontrados em cafés solúveis.

Tabela 4 - Concentração de alguns compostos voláteis encontrados em cafés solúveis

Composto	Concentração (em mg/kg)
Sulfeto de hidrogênio	0,010 ²
Metanotiol	0,022 ²
Etanal	0,710 ¹
Furano	0,004 ¹
Propanal	0,038 ¹
Propanona	0,550 ¹
2-metilfurano	0,008 ¹
Etanol	Não detectado ²
Metanol	0,030 ²
2,3-butanodiona (diacetil)	0,240 ¹
2-butanona	0,110 ¹

Fontes: ¹CLARKE e MACRAE (1985a) e ²MOREIRA, TRUGO e DE MARIA (2000)

Para mais detalhes sobre os compostos voláteis de café verde e torrado pode-se consultar os trabalhos de HOLSCHER e STEINHART (1995) e FLAMENT (2002).

2.8 ANÁLISE E IDENTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES VOLÁTEIS

A qualidade de um método analítico é determinada pela qualidade de suas etapas, função inicial da técnica de amostragem com a qual se seleciona uma fração presumivelmente representativa da amostra primária. Nesta fração deve-se identificar e quantificar analitos, que são os componentes químicos que a definem. Quando se empregam técnicas cromatográficas para análise de tais analitos, quase nunca se recomenda analisar quimicamente matrizes na forma bruta, pois estas costumam apresentar e gerar interferentes, tais como compostos particulados não voláteis, termodegradáveis, água, etc., em quantidades incompatíveis com as colunas cromatográficas e detectores, além de mascarar os valores reais a serem obtidos. Para contornar tais problemas, são empregados procedimentos de preparo de amostra, com os quais se procuram isolar e concentrar os analitos em níveis adequados, além de obter um nível de limpeza da amostra que não comprometa a sua análise química e a integridade dos equipamentos utilizados. Além do objetivo claro em uma análise de alimento, os aspectos ligados à sua composição, presença de aditivos, de contaminantes e de produtos de transformação durante o processamento são importantes na definição das melhores técnicas a empregar (FRANCO, 2003). Basicamente, as etapas para a pesquisa do sabor de alimentos são:

- a) isolamento dos compostos voláteis;

- b) separação por cromatografia gasosa de alta resolução;
- c) análise sensorial;
- d) identificação dos compostos voláteis.

Os voláteis podem ser avaliados em duas fases: (1ª) compreendendo todos os componentes voláteis do alimento (chamada de análise total) e (2ª) na fase gasosa em equilíbrio com o produto alimentício (denominada *headspace*), responsável pelo odor percebido. Entretanto, a fase vapor pode não conter uma quantidade de compostos voláteis suficiente para a análise, sendo essa a principal dificuldade encontrada nas investigações de aromas. As duas abordagens não são excludentes e sim complementares (FRANCO, 2000).

Para isolar e concentrar voláteis de alimentos é importante ressaltar as propriedades características dos odores, conforme o Quadro 2, abaixo.

Quadro 2 - Propriedades gerais características de odores em alimentos

1. A complexidade da mistura de compostos odoríferos presentes na maioria dos produtos alimentícios;
2. As baixas concentrações nas quais esses compostos estão geralmente presentes;
3. A reatividade química e a labilidade térmica desses componentes, a influência do oxigênio;
4. A polaridade dos compostos de aromas;
5. A grande faixa de pontos de ebulição dos componentes e suas volatilidades, a diferença das potenciais odoríferos de componentes diferentes à luz do objetivo específico;
6. As grandes diferenças na quantidade relativa dos componentes individuais e a distribuição de voláteis pelo produto;
7. A presença de grandes quantidades de voláteis que não produzem sensação olfativa (p.ex. água), abrangendo o estado físico e a composição geral do produto.

Fonte: MAARSE et al. (1994).

Com base nessas características, os seguintes parâmetros gerais devem ser considerados para cada caso:

- a) os voláteis devem ser isolados do alimento da forma mais completa possível;
- b) artefatos e contaminantes têm que ser mantidos em nível mínimo. Precauções devem ser tomadas para que voláteis mais lábeis não sofram reações ou se decomponham e nenhum volátil deve ser gerado a partir dos constituintes não voláteis do alimento;
- c) os dados de recuperação de métodos relevantes devem ser verificados, preferivelmente.

Evidentemente, cada tipo de componente de aroma será mais bem analisado empregando-se metodologia apropriada tanto à sua composição química quanto à sua matriz, evitando a formação de artefatos e fornecendo uma aproximação autêntica para a composição do aroma. Por exemplo, métodos de baixo impacto no isolamento de aroma são preferidos para concentração de aromas de frutas e flores. Podem, no entanto, não se adequar para aromas de alimentos que já tenham sido submetidos a tratamento térmico (MAARSE et al., 1994). Em geral, o procedimento empregado na análise e identificação de componentes voláteis segue o fluxo simplificado, apresentado na Figura 3, composto de várias etapas e técnicas adequadas.

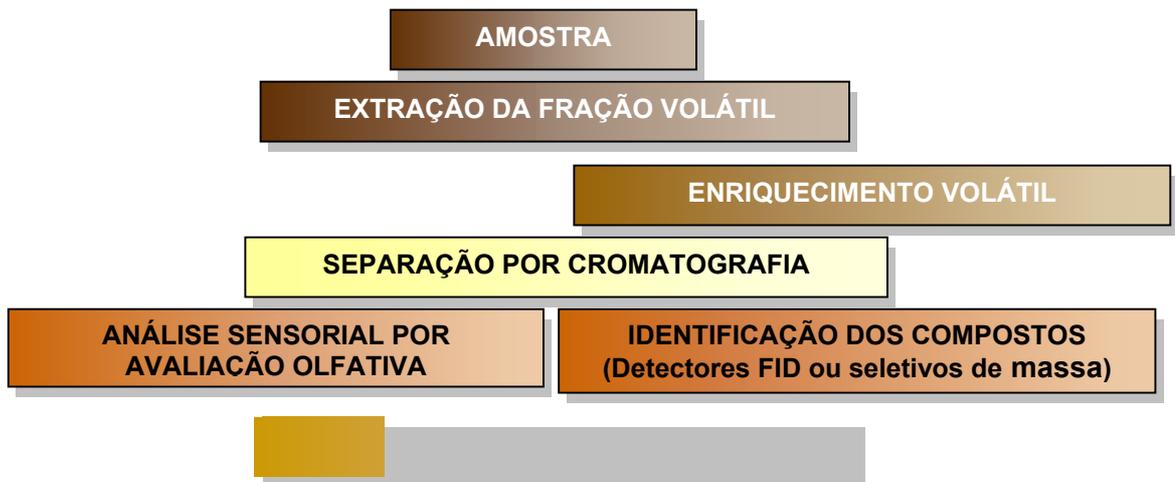


Figura 3 - Fluxo genérico simplificado para análise e identificação de componentes voláteis

Uma revisão metodológica da análise e identificação dos compostos voláteis do aroma de cafés verde e torrado pode ser encontrada em BLANK, SEN e GROSCH (1992).

2.8.1 Metodologias de Isolamento dos Componentes Voláteis

Inúmeras técnicas vêm sendo aplicadas na extração de compostos e componentes voláteis de alimentos, com o intuito de permitir sua análise. Dependendo do método usado para a coleta e concentração do aroma, os resultados podem variar significativamente em termos da composição final e da mistura dos componentes obtidos. Essencialmente, dispõe-se de duas alternativas

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)