

# IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DO CAFÉ IRRIGADO DO TRIÂNGULO MINEIRO POR CG-MS E ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

NASCIMENTO, E.A.<sup>1</sup>; AQUINO, F.J.T.<sup>2</sup> e CASTRO, C.F.S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Prof. Dr.- Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, Campus Santa Mônica Uberlândia-MG, <eanascimento@ufu.br>; <sup>2</sup>Prof. Dr.-Instituto de Saúde–Centro Universitário do Triângulo- Rua Rafael Marino Neto, CEP 38400-600-Uberlândia-MG, <fjaquino@uai.com.br>; <sup>3</sup>Prof. Dr.– Departamento de Química – Universidade Católica de Brasília-Q.S. 07 - Lote 01-EPCT–Águas Claras/Taguatinga - DF - CEP: 72030-170, <fred@ucb.br>

**RESUMO:** Este trabalho estuda a dependência da bebida do café duro com o tipo de irrigação e o tipo de grãos obtidos na colheita. Vinte e quatro amostras de café foram obtidas de diversas colheitas (oito cerejas, oito bóias e oito varrição) e sob diversos tipos de tratamentos de irrigação. As amostras de café duro (bebida aceitável) foram submetidas à análise dos constituintes voláteis por meio da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Cada análise realizada por cromatografia gasosa indica dezenas de compostos presentes, pois sabe-se que o café produz uma mistura química extremamente complexa. Nas amostras analisadas foram encontrados cerca de 170 compostos, sendo furfural, álcool furfurílico, 5-metil-furfural, 2-metil, 2-etil e 2,5-dimetil pirazinas, amil etil éter e piridina os principais componentes. A análise por componentes principais dos cromatogramas e uma classificação hierárquica por análise de ‘clusters’ mostraram que não há distinções entre os diversos cafés e os tipos de irrigação usados.

**Palavras-chave:** café irrigado, voláteis, análise por componentes principais.

## IDENTIFICATION OF THE VOLATILE CONSTITUENTS OF IRRIGATED COFFEE FROM TRIANGULO MINEIRO BY GC-MS AND ANALYSIS OF MAIN COMPOUNDS

**ABSTRACT:** Principal component analysis and hierarchical clustering methods were used to differentiate coffees from six different irrigation methods and three different harvest. The analysis were applied to 173 peaks tentatively identified by CG-MS. The flavor dependence of roasted coffee with irrigation and harvesting, was studied for twenty four samples of milled roasted coffee ‘duro’ beans (8 ‘cerejas’, 8 ‘bóias’, and 8 ‘varrição’) extracted with steam. After condensation, isolation and drying, the resulting volatile fraction was injected into a gas chromatograph/mass spectrometer. The identification of the oil

components was based on a library of mass spectra and on Kovat indexes. Furfuryl alcohol, 5-methylfurfural, 2-methyl, 2-ethyl, 2,5-dimethyl-pyrazines, amyl-ethyl-ether, and pyridine were the most abundant compounds. No correlation between the volatile composition and irrigation nor coffee beans harvest was observed by principal component analysis.

**Key words:** irrigated coffee culture, volatiles, principal component analysis (PCA).

## INTRODUÇÃO

Os cafés brasileiros são classificados de acordo com a qualidade das bebidas obtidas após a torração de suas sementes. O conhecimento dos constituintes químicos que dão aroma e sabor ao café torrado<sup>1-3</sup> é importante para auxiliar as classificações feitas, historicamente, através da prova de xícara. Minas Gerais é o estado brasileiro que detém a maior área plantada de café (aproximadamente 46% do total cultivado no Brasil), graças à introdução da cultura cafeeira na área do cerrado, em agricultura irrigada, que propicia maior produtividade. Em estudo realizado por nosso grupo foram identificados cerca de 173 componentes no aroma do café de 24 amostras de café duro irrigado. A análise de suas concentrações indicou que não há nenhuma variação na composição química dos óleos essenciais em função dos diversos tipos de sistemas de irrigação e de grãos colhidos, mas houve variação na concentração de cada constituinte nas diferentes amostras<sup>4</sup>.

A metodologia que usa a análise dos componentes principais (PCA) em cafés de diferentes origens e plantação tem constituído excelente ferramenta para avaliação da qualidade de cafés através da sua composição de voláteis e da bebida do tipo 'blend'<sup>5</sup>. Este trabalho analisa os principais componentes voláteis presentes no café duro (bebida aceitável) através de uma classificação hierárquica.

## MATERIAL E MÉTODOS

### *Delineamento experimental do cafezal<sup>4</sup>*

O experimento foi conduzido numa área de 12 ha, utilizando-se de um cafezal de 8 anos da variedade Mundo Novo com espaçamento de 4,0 x 1,0 m, totalizando 2.500 plantas por hectare. Esta área está localizada no município de Araguari-MG, uma importante região cafeeira e que representa bem o tipo de exploração predominante na região do Triângulo Mineiro.

*Irrigação*<sup>4</sup>

As irrigações foram feitas com três sistemas - gotejamento (lâmina d'água de 60, 80, 100 mm/mês), tripa (80, 100, 120 mm/mês) e pivô central (100 mm/mês) - e o monitoramento foi realizado através de pluviômetros convencionais. A Tabela 1 apresenta as vinte e quatro amostras de café analisadas.

**Quadro 1** - Tipo de colheita e de irrigação das amostras de café

Amostra n°	Colheita			Irrigação						Teste- munho
	cereja	bóia	varrição	gotejamento (mm/mes)			tripa (mm/mes) pivô			
				60	80	100	80	100	120	
1	X			X						
2	X			X						
3		X		X						
4		X		X						
5	X			X						
6	X			X						
7		X					X			
8	X						X			
9	X						X			
10		X					X			
11	X						X			
12	X						X			
13		X				X				
14	X					X				
15	X					X				
16		X						X		
17	X							X		
18	X							X		
19		X				X				
20	X					X				
21	X					X				
22		X								X
23	X									X
24	X									X

*Identificação dos componentes voláteis*<sup>4</sup>

Foram avaliadas 24 amostras (8 de cerejas, 8 bóias, 8 varrição) torradas de café duro. Cada amostra (50 g) foi moída mecanicamente em moinho caseiro e submetida a um processo de extração com arraste de vapor d'água em um aparelho de Clevenger por duas horas. O óleo essencial que se separou da água no frasco coletor foi extraído com éter etílico, secado com sulfato de sódio anidro e injetado num

cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (Shimadzu-QP 5000) equipado com uma biblioteca Wiley de 140.000 espectros de massas. As condições operacionais usadas na cromatografia foram: coluna DB-5 de 30 m, 0,25  $\mu$  de espessura de revestimento interno e 0,25 mm d.i.; programa de temperatura de 50°-- 250 °C (8 °C/min), 250°C (25 min); e temperatura do injetor e do detector de 250 °C. A identificação dos compostos foi baseada na biblioteca de espectros de massas e em índices de Kovat<sup>6</sup>.

### Processamento dos dados

As análises estatísticas e as separações em grupos foram realizadas pelo programa SPSS for Windows<sup>TM</sup>, versão 10.0, usando um computador pessoal IBM PC 700 MHz. Cento e setenta e três picos nos cromatogramas de CG-EM foram submetidos à análise de componentes principais (PCA). As áreas dos picos foram processadas em um equipamento Shimadzu CR3A e manualmente introduzidos num computador pessoal para as análises estatísticas. O Quadro 2 apresenta os 12 compostos mais presentes nas amostras de café duro analisado.

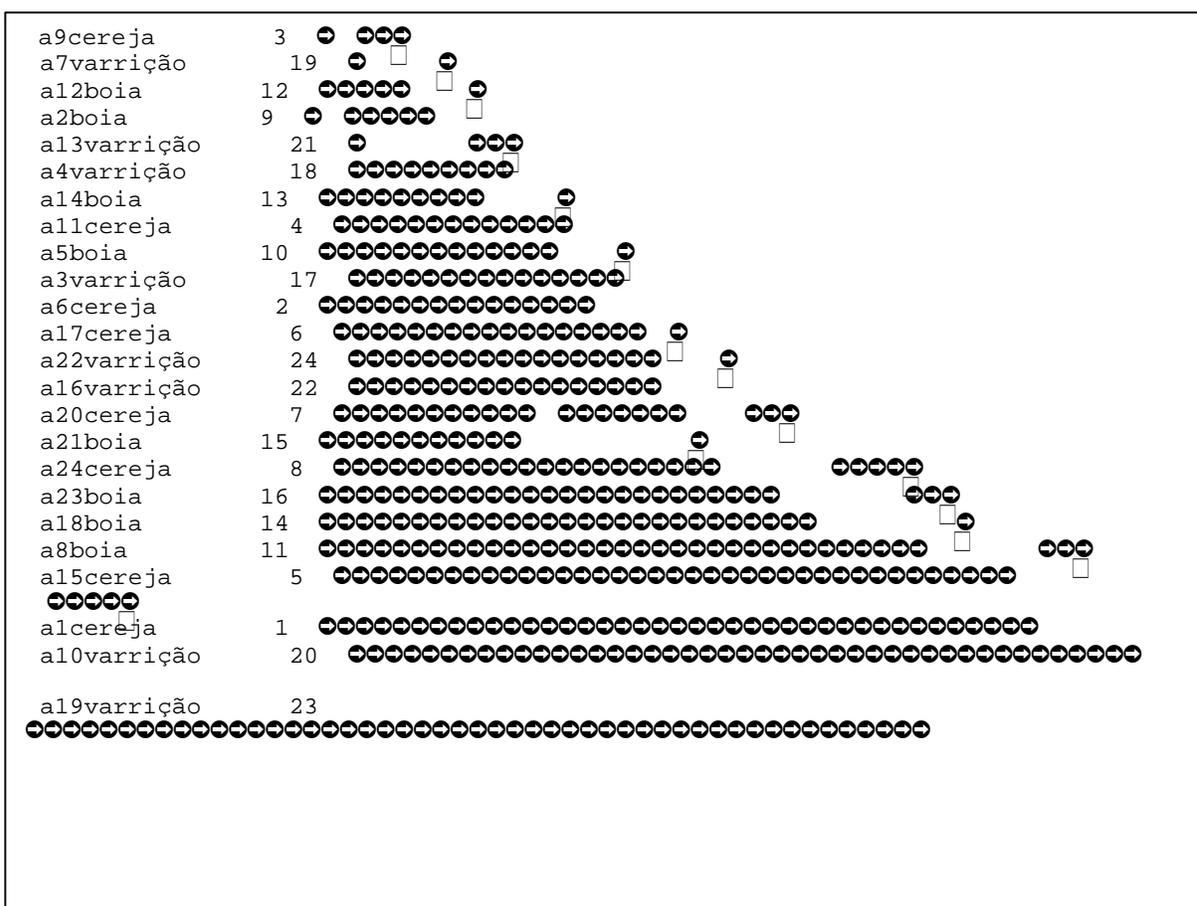
**Quadro 2 - Compostos voláteis mais presentes nas amostras de café**

Composto	Abundância (em porcentagem de área nas amostras)																							
	Cereja								Bóia								Varrição							
	1	6	9	11	15	17	20	24	2	5	8	12	14	18	21	23	3	4	7	10	13	16	19	22
piridina	1,9	13,9	3,1		2,0	1,7			3,9		3,5	15,5		3,0							3,2	2,7	1,1	
3-metil-2-pentanona	2,5				2,9						7,2	33,3								5,2		5,3	6,3	
pirrol		5,1	7,2							6,1							9,3		7,0					
amil etil éter		3,2	3,7	26,3	11,9	14,1	3,8		2,8	3,0	5,9	19,1	7,7	7,1		2,2			4,3	3,5	5,0	3,3	3,2	5,4
2-metil-pirazina	8,1	5,5	6,7		6,4	7,3	5,9	14,0	6,0	6,3	4,7		7,0	5,7		8,9	10,0	8,9	7,1		4,9	5,8	6,3	9,9
furfural	9,5	11,3	23,0		8,2	11,0	12,0	20,0	13,0	20,0	18,0	12,9	1,6	12,0	16,0	23,5	30,0	20,0	25,0	2,4	12,0	14,7	14,9	19,0
álcool furfurílico	19,8	27,0	28,5	15,8	3,6	16,4	12,0	21,0	50,0		14,0	10,1	25,3	15,9	10,0	21,8	37,4		28,7	1,9	16,7	15,0	25,0	23,4
2,6-dimetil-pirazina					2,1								2,5			5,4						3,5	4,9	
2,5-dimetil-pirazina	6,6					3,1	4,2	7,2	5,1		2,9			2,7					1,6		4,1			1,9
2-etil pirazina		3,1			1,7	1,7	3,6	3,6	1,7	1,9	1,7			1,9							3,9	2,5	3,2	
5-metil-furfural	5,7	14,7	19,5		4,9	5,8	9,3	12,4	8,3	18,0	9,2		7,5	4,8		14,1		6,2	13,0		9,2	9,6	3,1	13,0
hidroquinona					10,5		25,2													6,7	9,6	3,1	2,6	
dodecano					3,2									2,3						2,3	4,3	1,1	3,2	

..

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram submetidas a uma análise de ‘clusters’ através de uma classificação hierárquica, na qual as amostras são agrupadas por semelhança e representadas por um gráfico em forma de uma árvore. A metodologia escolhida calcula o índice de similaridade através do coeficiente de correlação de Pearson, ou seja, para amostras idênticas o coeficiente é unitário. Inicialmente, as áreas de cada composto foram padronizadas de maneira a resultar uma média nula e variância unitária, a fim de evitar interferências devido a diferentes ordens de grandeza entre as medidas.



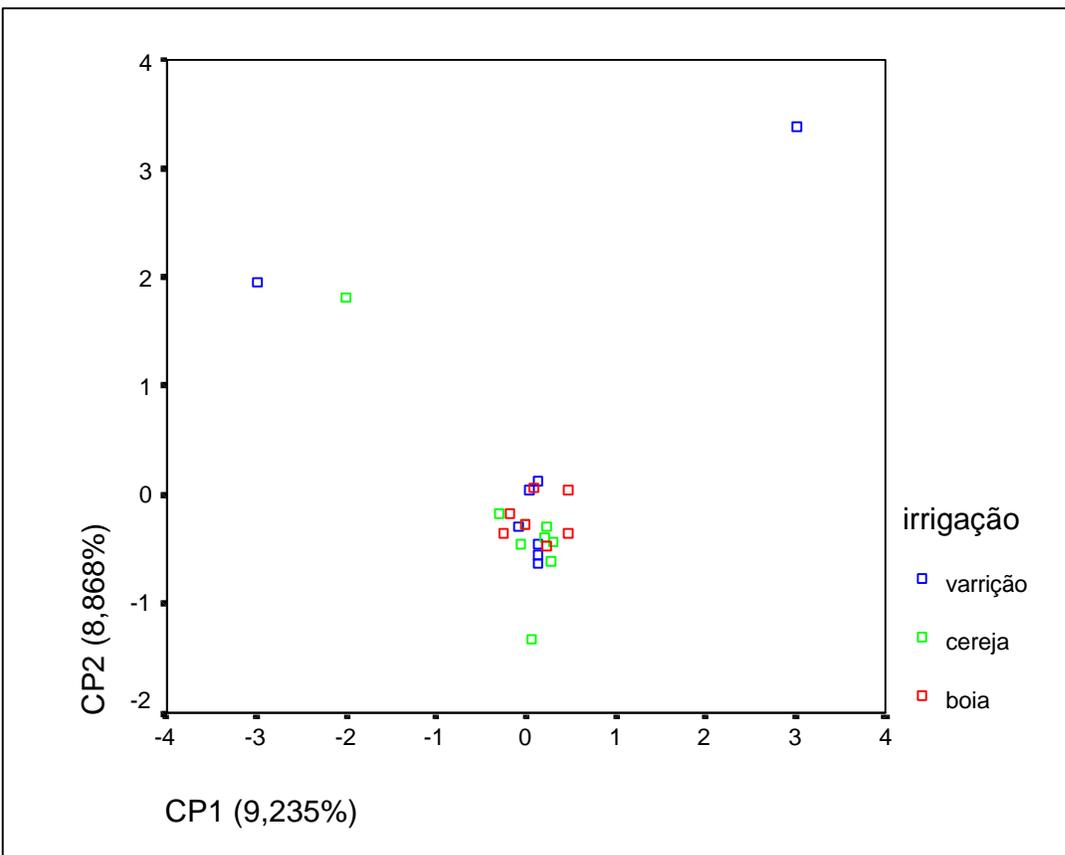
**Figura 1** - Dendrograma resultante da classificação hierárquica das 24 amostras de café duro.

Pelo dendrograma apresentado (Figura 1), nota-se que não existe qualquer tipo de padrão ou grupo referente aos diversos tipos de irrigação: cereja, bóia e varrição. As amostras distribuem-se aleatoriamente, separando-se individualmente, e sem seguir qualquer tipo de ordenamento.

Para confirmar a análise de ‘clusters’, realizou-se uma análise por componentes principais. O objetivo de uma análise de componentes principais é o reconhecimento de padrões e grupos ordenados em um conjunto de dados. Geralmente, faz-se isso de forma visual, através da construção de gráficos em duas dimensões ou em três dimensões. Contudo, muitas vezes trabalha-se com mais de três variáveis.

Como se pode expressar tais gráficos? Uma das soluções é a utilização da análise por componentes principais. Ela constrói novas variáveis por meio de combinações lineares das variáveis originais, mas conservando o máximo de variância, isto é, garantindo que não ocorra perda de informação. Dessa maneira, para uma amostra de café analisada, é preciso indicar 132 dados, já que são 132 compostos presentes. No entanto, através dos componentes principais, os 132 dados serão combinados de forma linear em uma ou mais novas variáveis, que conterão o máximo da informação anterior.

Assim, aplicou-se a análise de componentes principais aos dados e foram obtidas as novas variáveis. Na Figura 2 são representados somente os dois primeiros componentes, pois são os que contêm a maior informação do conjunto. No primeiro componente, PC1, tem-se 9,235% da variância total e, no segundo, PC2, tem-se 8,868%. Logo, no gráfico dos dois componentes tem-se 18,103% da variância total representada.



**Figura 2** - Distribuição dos componentes principais das 24 amostras de cafés analisadas.

Nota-se que as amostras aglomeram-se em um único ponto, com exceção de quatro amostras, não ocorrendo nenhum tipo de padrão de separação ou ordem agrupamento.

## CONCLUSÃO

Através da análise de ‘clusters’ por classificação hierárquica e pela análise por componentes principais, foi observado que não existe nenhum tipo de diferenciação entre as 24 amostras de café duro analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

As técnicas quimiométricas de análise de “clusters” e componentes principais permitem uma visualização rápida das similaridades e dos ordenamentos das amostras consideradas, sendo de extrema utilidade na avaliação de amostras multivariadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> EMURA, M.; NOHARA, I.; TOYODA, T.; KANISAWA, T. **Flavor and Fragrance J.**, 1997, 12, 9.
- <sup>2</sup> TRUGO, L. C.; DONANGELO, C.M.; DUARTE, Y. A , TAVARES, C.L. **Food Chemistry**, 1993, 47, 391.
- <sup>3</sup> MOREIRA, R. F. A; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B. **Química Nova**, 1997, 20 (1), 5.
- <sup>4</sup> NASCIMENTO, E. A.; AQUINO, F. J. T.; SILVA, E.A.; SANTOS, C.M.; MELO, B. DE; TEODORO, R.E.F. Anais da 23<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, PN 010, Poços de Caldas-MG, 2000.
- <sup>5</sup> COSTA FREITAS, A.M.C., MOSCA, A.I. **Food Research International**, 1999, 32, 565-573
- <sup>6</sup> ADAMS, P. S. Identification of Essential Oil Components by Ion Trap Mass Spectroscopy. Allured Publishing Corp., Illinois-USA, 1995.