

# INVESTIGAÇÃO DA COMPOSIÇÃO VOLÁTIL DOS DEFEITOS INTRÍNSECOS DO CAFÉ EM RELAÇÃO AOS GRÃOS DE BOA QUALIDADE

Aline Theodoro TOCI<sup>1</sup>; Adriana FARAH<sup>1</sup>, E-mail: afarah@iq.ufrj.br; Rosires DELIZA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nutricional e de Química de Alimentos, Instituto de Química da UFRJ, RJ; <sup>2</sup>CTAA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, RJ

## Resumo:

O Brasil é o primeiro produtor e exportador de café do mundo. Ainda assim, no processo de seleção dos grãos crus do café brasileiro, cerca de 20% da produção de café arábica é considerada imprópria em relação ao produto com qualidades técnicas para exportação, gerando um subproduto da indústria de baixo valor comercial. Essa mistura é denominada na indústria de PVA, já que os defeitos pretos, verdes e ardidos são conhecidos como defeitos de importante impacto negativo na bebida do café. Dados sobre a composição volátil desses defeitos na literatura são raros. Este estudo objetivou o conhecimento da composição volátil dos defeitos, em relação aos compostos da amostra arábica de boa qualidade de mesma origem. A mistura de defeitos PVA e os grãos defeituosos de café pretos, preto-verdes, verdes, ardidos, mal granados, côcos, chochos, conchas e cascas, e a amostra de café arábica de qualidade estritamente mole do mesmo lote, foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas. Foram encontrados compostos característicos dos respectivos defeitos e compostos exclusivos do café de boa qualidade, tanto nas amostras verdes como nas torradas.

Palavras-chave: Café, PVA, defeitos do café, compostos voláteis, cromatografia à gás.

## INVESTIGATION OF THE VOLATILE COMPOSITION OF DEFECTIVE COFFEE BEANS COMPARED WITH GOOD CUP QUALITY COFFEE BEANS

### Abstract:

Brazil is the first world producer and exporter. Despite the large production, 20% of the arabica coffee production is considered inappropriate for exportation. This by-product of coffee industry is called PVA due to the presence of black (P), green (V) and sour (A) intrinsically defective beans, which are known to contribute considerably to cup quality decrease. Data on the volatile composition of Brazilian defective coffee beans is scarce. In this study we evaluated the volatile composition of defective coffee beans compared to good quality beans originated from the same lot. We identify compounds which were characteristics the respective defective beans as well as other compounds exclusive of the good quality beans.

Key words: Coffee, PVA, defective coffee beans, volatile compounds, gas chromatography.

### Introdução

A colheita é uma operação muito importante para a produção do café, pois influi grandemente no custo de produção e na qualidade final da bebida do café. A época de colheita é um dos primeiros fatores que devem ser considerados. A maturação do fruto de café no pé acontece na maioria das vezes de forma não uniforme. Este fator dificulta a colheita, tendo em vista a grande produção brasileira de café. Os frutos de café no estágio cereja (maduros) encontram-se no ponto ideal de colheita, chegando ao máximo de seu desenvolvimento. Quando os grãos atingem o ponto de pós-maturação começam a sofrer processos indesejáveis (fermentativos) gerando defeitos como o preto. Além disso, a colheita quando realizada antes do ponto de maturação do grão gera um outro defeito, o verde. O grão ardido é gerado quando grãos cerejas sofrem no período pós-colheita ou beneficiamento, algum tipo de fermentação. Estes são chamados de defeitos intrínsecos do café, pois referem-se a modificações fisiológicas ou genéticas dos grãos. Os defeitos intrínsecos são os principais responsáveis pela queda de qualidade da bebida do café. Os processos de colheita como, por exemplo, derriça no pano, derriça no chão, a dedo ou por meio de equipamentos, podem também gerar defeitos. Embora não sendo de natureza fisiológica ou genética, o processo de beneficiamento, se realizado sem controle, é outro fator que pode provocar a geração de defeitos intrínsecos. Existem outros tipos de defeitos intrínsecos como concha, mal granado, chocho, quebrado e brocado, sendo os três primeiros decorrentes de problemas genéticos e os dois últimos por agentes externos.

No processo de seleção dos grãos crus do café brasileiro, cerca de 20% da produção é considerada imprópria em relação ao produto com qualidades técnicas para exportação, gerando um subproduto da indústria de baixo valor comercial. Dados da composição volátil de defeitos do café são praticamente inexistentes, tornando difícil a comparação dos resultados com dados de referência. O objetivo deste subprojeto foi o conhecimento da composição volátil dos defeitos, em relação aos compostos da amostra arábica de boa qualidade de mesma origem.

## Material e Métodos

**Amostras:** Grãos de café de ótima qualidade (Arábica Tipo 2, bebida estritamente mole) considerado como controle e grãos com defeitos (PVA) provenientes de máquina selecionadora eletrônica da INCOFEX – Armazém Gerais Ltda., Viçosa, MG, safra 2006, foram utilizados neste estudo. Controle e PVA tiveram, portanto, a mesma origem, sendo provenientes do mesmo lote. Foi realizada a separação e a determinação do percentual de cada defeito presente na amostra, seguindo a metodologia descrita pela Classificação Oficial Brasileira (COB), sendo estes os defeitos encontrados: preto, verde, preto-verde, mal granado, ardido, côco, chocho, concha e casca. As amostras de grãos controle e PVA foram torradas em torradores de leito fluidizado do tipo monobloco (Leogap Ind. e Com. de Máquinas Ltda., modelo Copacabana T-10), na Palcanda Com. Ind. e Rep. Ltda., para obtenção do ponto de torra média (Roast Color Classification System, SCAA, USA). A amostra controle foi submetida à temperatura de torra de 225°C por 15 minutos e os grãos com defeitos, à temperatura de torra de 222°C por 12,5 minutos. As amostras foram torradas em distintas temperaturas e tempos devido às diferenças físicas entre os grãos controle e os rejeitos.

**Metodologia de extração e análise por headspace CG-MS:** As condições de extração para o café verde e o torrado foram baseadas no estudo realizado por Sanz et al, 2001. A metodologia de Bicchi et al, 1997, adaptada, foi utilizada para análise cromatográfica.

**Análise por GC-MS:** As análises foram realizadas no cromatógrafo a gás GC-17A da Shimadzu (Japão) e Espectrômetro de Massas GCMS-QP5050, também da Shimadzu. Foram utilizados uma coluna OMEGAWAX™ 320 da Supelco (30m X 0,25 mm X 0,25µm), o modo de injeção *splitless*, com rampa de eluição de 40°C por 5 min. (3°/min. A 150°), 150°C por 15 min. (5°/min a 250°) e Hélio de alta pureza como gás carreador, com fluxo de 1,5 ml/min.

A identificação dos compostos foi realizada através da análise dos espectros de massa pela biblioteca eletrônica NIST(2004) e com auxílio do Índice de Kovats. Devido à grande complexidade e variedade de compostos, a quantificação foi realizada em relação aos outros compostos da mesma amostra, sendo expressa como percentual em relação ao valor da área total dos compostos do cromatograma. Todas as extrações e análises foram realizadas em triplicatas.

## Resultados e Discussões

### *Resultados da amostra boa, do PVA e dos defeitos crus*

Todas as amostras cruas apresentaram uma baixíssima concentração de compostos voláteis, na ordem de ppb (partes por bilhão) ou ppm (partes por milhão). De um modo geral, entre defeitos e amostra de boa qualidade, um total de 24 compostos foram identificados no café verde.

A amostra de café cru de boa qualidade, bebida estritamente mole, apresentou 15 compostos voláteis em seu perfil cromatográfico (Tabela 1). Os **isômeros 2,3-butanodiol** e **1,3-butanodiol** destacaram-se em termos de abundância nesta amostra, representando juntos aproximadamente 45% da área total do cromatograma. O **2,3 butanodiol** é característico do café verde e acredita-se que seja formado por fermentação indesejável do café (Flament, I., 2001). No entanto, este composto foi identificado em outros tipos de cafés crus e não somente decorrente de processos fermentativos. Foi possível identificar também este composto nos defeitos casca, mal granado e côco, não sendo este identificado nos defeitos verde, preto, concha e chocho.

O isômero **1,3-butanodiol** não foi encontrado na literatura investigada, podendo ter sido identificado pela primeira vez neste trabalho. Será providenciada a comparação da amostra com um padrão específico para confirmação deste composto.

De um modo geral, muitos compostos foram comuns a todos os grãos de café crus, tanto os considerados como defeito quanto aqueles de boa qualidade.

No entanto, alguns compostos foram identificados somente nos defeitos ou na mistura PVA: O composto **benzaldeído** foi identificado em vários defeitos (côco, preto, preto-verde, PVA e casca), mas não no café de boa qualidade. O **1-pentanol** foi identificado somente no defeito preto-verde e na mistura de PVA.

Interessantemente, o benzenometanol e a 2-metoxi-3-(2-metilpropil)-pirazina foram somente identificados na mistura de PVA, não sendo identificados isoladamente nos componentes avaliados da mistura. Isso se deve provavelmente a presença de algum outro defeito (por exemplo pau ou brocado), presente na mistura PVA e não analisado no presente estudo. Por outro lado, muitos desses compostos foram identificados somente dos defeitos isolados, não sendo identificados na mistura de PVA, este fato deve-se provavelmente à diluição desses compostos no blend de PVA. Os compostos **3-metilbutanal**, **pentanal** e **4-penteno-2-ol** foram encontrados somente no defeito preto. O composto **2,6-dimetil-3,7-octadieno-2,6-diol** foi característico somente do defeito ardido. O **1-heptanal** foi identificado somente na casca; **metilpirazina**, **2,5-dimetil-pirazina**, **2-furanometanol-acetato**, e **5-metil-2-furanocarboxialdeído** foram compostos identificados somente no defeito verde. A **piridina** foi típica de defeitos (mal granado e verde), não sendo identificado na amostra de boa qualidade.

O **2-heptanol** foi identificado em todas as amostras, exceto nos defeitos chôcho e concha. O percentual de **2-furano metanol** foi de cerca de 1%, no defeito preto-verde e preto, 4% no mal granado e 7% no defeito verde, sendo que os outros defeitos não apresentaram este composto. É interessante notar que embora de acordo com a classificação de defeitos da ABIC (Associação Brasileira das Indústrias do Café) o defeito chocho e o mal-granado se assemelhem, sua composição volátil é bastante diferente.

*Resultados da amostra de café arábica (estritamente mole) e do PVA torrados na torra média*

A torrefação aumentou o número de compostos voláteis de cerca de 25 para 51, considerando conjuntamente a amostra de boa qualidade e o PVA. A amostra de PVA apresentou um maior número de compostos voláteis (47) do que a amostra de bebida estritamente mole (41) (figura 1). Os compostos mais abundantes na amostra de boa qualidade foram **furfural ou 3-furfuraldeído; 5-metil 2-furanocarboxialdeído; 2-furanometanol**, enquanto os mais abundantes na amostra de PVA foram **piridina; metil pirazina; 5-metil 2-furanocarboxialdeído; 2-furanometanol**.

Alguns compostos foram exclusivos da amostra de boa qualidade, enquanto outros foram exclusivos da amostra PVA. Compostos exclusivos da amostra arábica de bebida estritamente mole torrada foram **2,3-pentanodiona, furfural formato, 5-metil, 2-etil furano**. O composto 2,3 –penatanodiona apresenta nota amanteigada e pungente. O 5-metil,2-etil furano é formado pela degradação térmica da glicose, e também pela degradação da cisteína e da xilose.

Os compostos exclusivos da amostra de PVA torrada foram **piridina, pirazina, 1-metil-etnil, pirrol, 2-metil-5-(1-propenil) pirazina, 2-metoxifenol e 4-etil-2-metoxifenol**. Aparentemente, as notas fenólicas podem conferir sabor residual negativo classificado como Rio (Farah et al, 2006).

*Considerações finais:*

No café torrado, a presença dos compostos exclusivos do PVA pode ser útil para a diferenciação entre o café de boa qualidade e o café adicionado de PVA.

Para se interpretar os dados da contribuição dos compostos voláteis para a qualidade da bebida é importante levar em consideração o *threshold* (limite de detecção) de cada composto e sua concentração na amostra. Muitas vezes um composto em baixíssimas concentrações possui poder odorífero muito maior do que outros presentes em grandes concentrações na bebida. Outro fato interessante é que um composto pode conferir notas agradáveis quando em baixíssimas concentrações e notas insuportáveis quando em altas concentrações. Esses fatores devem ser considerados na avaliação final dos resultados

Dada a escassez de dados envolvendo a relação entre a composição química dos defeitos e sua contribuição para a qualidade do café, mais amostras devem ser avaliadas, preferencialmente com a aplicação concomitante da olfatométrica, para que se possa distinguir as contribuições agradáveis e desagradáveis dos compostos voláteis dos defeitos.

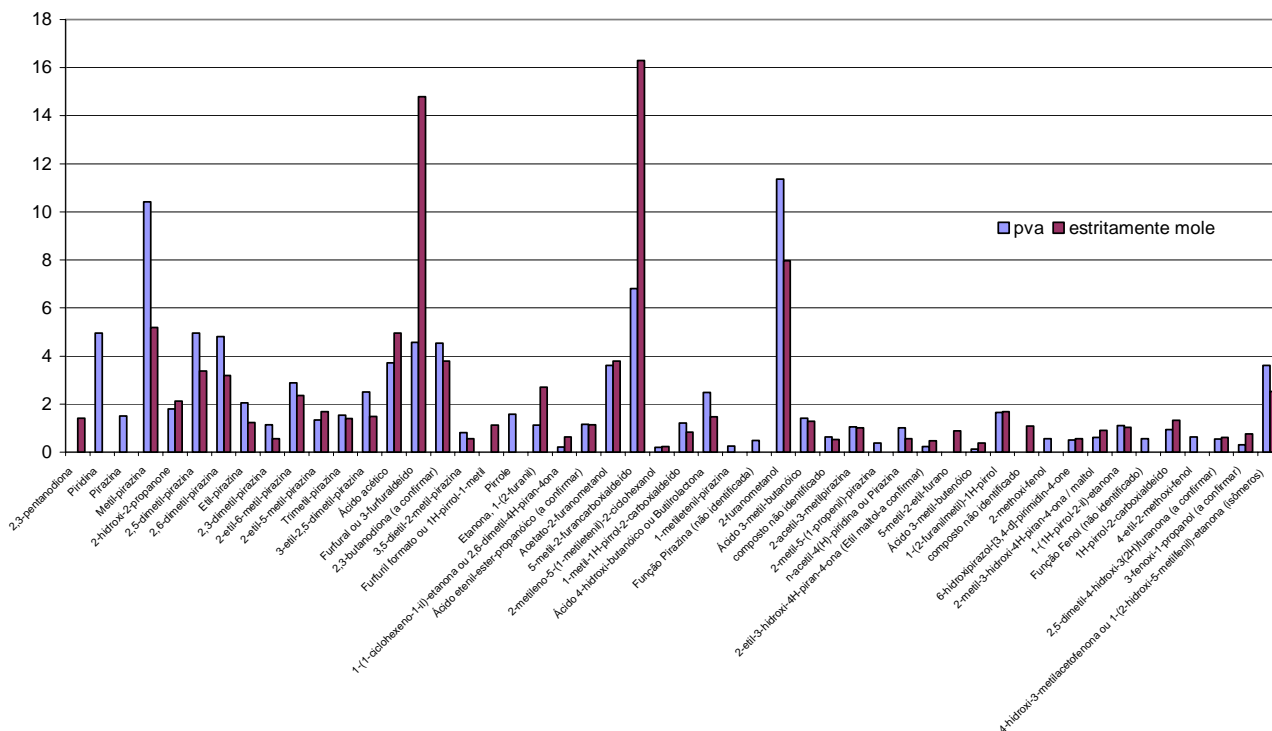


Figura 1 – Comparação do percentual de voláteis nas amostras torradas de café de boa qualidade (estritamente mole) e de PVA.

**Tabela 1: Distribuição percentual dos principais compostos voláteis identificados no conjunto de defeitos crus.**

n°	Nome dos compostos	Normal	PVA	Preto	Verde	Ardido	Preto-verde	Concha	Casca	Chocho	Mal-Granado	Côco
1	2-heptanol	9,8	9,1	8,1	12,2	10,0	9,3	nd	4,0	nd	6,5	nd
2	1-hexanol	7,4	6,4	10,2	4,7	9,2	nd	nd	nd	14,2	6,9	4,5
3	Ácido acético	4,0	4,9	6,6	Nd	1,9	5,6	nd	13,6	nd	5,9	6,0
4	1-hexanol, 2-etil	6,2	nd	7,5	Nd	15,9	4,4	13,1	16,7	38,5	13,6	25,2
5	2,3-butanodiol	19,1	12,8	nd	nd	16,2	17,9	nd	11,6	nd	17,8	11,0
6	7-dimetil 1,6-octadien-3-ol,3,7 (linalol)	2,7	4,1	7,7	3,3	2,3	7,0	3,7	3,2	nd	3,1	3,9
7	1,3-butanodiol	24,2	13,7	9,5	nd	18,9	22,0	38,6	14,1	nd	22,0	13,3
8	2-furanometanol	2,4	nd	1,3	7,0	nd	1,4	nd	nd	nd	3,6	nd
9	Ácido 3-metil butanóico	3,9	1,2	4,4	nd	4,7	4,7	nd	8,7	nd	2,8	nd
10	Ácido 2-hidroxi benzóico	1,3	3,3	8,8	2,4	1,5	4,5	4,9	7,3	nd	2,4	2,8
11	Benzenoetanol	7,4	7,0	6,3	4,9	1,5	6,1	8,1	3,7	nd	4,5	3,5
12	Piridina	nd	nd	nd	32,3	nd	nd	nd	nd	nd	5,4	nd
13	3-metil-butanal	nd	nd	3,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
14	Pentanal	nd	nd	8,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
15	4-penteno-2-ol	nd	nd	7,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16	Benzaldeído	nd	1,9	4,1	nd	nd	3,0	nd	2,8	nd	nd	3,2
17	Metil pirazina	nd	nd	nd	9,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18	2,5-dimetil pirazina	nd	nd	nd	5,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
19	Acetato de 2-furanometanol	nd	nd	nd	6,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20	5 metil 2-furanocarboxialdeído	nd	nd	nd	5,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
21	2,6 dimetil 3,7-octadieno-2,6-diol	nd	nd	nd	nd	5,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd
22	1-Pentanol	nd	3,5	nd	nd	nd	2,2	nd	nd	nd	nd	nd
23	2-metoxi-3-(2-metilpropil) pirazina	nd	2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
24	Benzenometanol	nd	1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
25	Heptanal	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,5	nd	nd	nd

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq/Dcafé-EMBRAPA, Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e Fundação de Amparo a Pesquisa do Rio de Janeiro (FAPERJ).

## **Referências Bibliográficas**

BICCHI, C.P.; PANERO, O.M.; PELLEGRINO, G.M.; VANNI, A. C.; *Characterization of roasted coffee and beverages by solid phase microextraction - gas chromatography and principal component analysis*. J. Agric Food Chem, 1997, 45, 4680 - 4686.

COSTA FREITAS, A.M.; PARREIRA, C.; VILAS-BOAS, L.; *The Use of an Electronic Aroma-sensing Device to Assess Coffee Differentiation-Comparison with SPME Gas Chromatography-Mass Spectrometry Aroma Patterns*; *Journal of Food Composition and Analysis*, 2001, 14, 513-522.

FARAH, A; DE PAULIS, T, TRUGO, LC, MARTIN, PR.; *Effect of roasting on the formation of chlorogenic acids lactones in coffee*; J. Agric. Food Chem., 53 (5):1505-1513, 2005.

FARAH, A; M.C. Monteiro; V. Calado; A.S. Franca; L.C. Trugo; *Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee*; *Food Chemistry*, 98, 2006, 373-380.

FLAMENT, I. with collaboration of Yvonne Bessière - Thomas. *Coffee Flavor Chemistry*. British Library Cataloguing in Publish Data, London, 2002.

RYAN, D.; SHELLIE, R.; TRANCHIDA, P.; CASILLI, A.; MONDELLO, L.; MARRIOTT, P.; *Analysis of roasted coffee bean volatiles by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry*; *Journal of Chromatography A*, 1054, 2004, 57-65.

SANZ, C.; ANSORENA, D.; BELLO, J.; CID, C.; *Optimizing Headspace Temperature and Time Sampling for Identification of Volatile Compounds in Ground Roasted Arabica Coffee*; *J. Agric. Food Chemistry*, 2001, 49, 1364-1369.