



RELACIONAR A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS GRÃOS DE CAFÉ VERDE COM A QUALIDADE SENSORIAL DAS INFUSÕES DE CAFÉ

Palavras-Chave: CAFÉ, MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA, CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE

Autores:

FELIPE LUCENA DOS SANTOS, IQ – UNICAMP

VICTOR GUSTAVO KELIS CARDOSO, IQ – UNICAMP e OpenScience

GUILHERME POST SABIN, IQ – UNICAMP e OpenScience

LEANDRO WANG HANTAO, IQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Com seu aroma e sabor distintos, o café é cada vez mais apreciado por pessoas de todo o mundo. O processo de formação do sabor do café tem início na própria planta, onde são formados os compostos precursores, cuja composição dos grãos verdes está estritamente relacionada aos constituintes químicos dos grãos torrados. A composição química, por sua vez, afeta diretamente a qualidade da bebida, que é avaliada pela análise sensorial [1].

A análise sensorial é uma técnica importante para avaliar a qualidade do café e determinar suas características distintas. Esse processo baseia-se em uma sequência de métodos para coletar respostas a partir das propriedades organolépticas do café usando os cinco sentidos humanos [2]. Embora existam protocolos bem estabelecidos como o da Classificação Oficial Brasileira (COB), o protocolo usado para definir a qualidade do café no Brasil, a análise sensorial é feita por pessoas e, apesar dos testes realizados para minimizar influências externas, ainda é um processo subjetivo que pode levar a resultados inconsistentes e pouco imparciais, dependendo de fatores físicos e fisiológicos dos avaliadores [3]. De forma alternativa à análise sensorial, técnicas instrumentais têm sido aplicadas para estimar parâmetros sensoriais do café, como a microextração em fase sólida (SPME) acompanhada da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC), sendo o foco deste projeto.

A SPME é uma técnica de extração e pré concentração livre de solventes. Envolve a utilização de uma fibra revestida com um material sorvente (fase sólida/adsorção, fase polimérica/absorção), que é exposta ao headspace (HS) para captura dos compostos voláteis e semivoláteis. A técnica de HS-SPME é ideal para métodos de cromatografia a gás (GC). Entretanto, amostras complexas que exibem centenas de compostos podem superar a capacidade média de pico dos métodos convencionais de GC

(1D-GC), resultando em picos sobrepostos [4]. A grande vantagem da GC×GC é a grande capacidade de pico da técnica, permitindo uma separação ainda maior dos compostos na amostra [5].

O estudo da composição química do café permite maior compreensão dos aspectos associados à sua qualidade, buscando atuar junto à análise sensorial para uma maior robustez da metodologia determinação da qualidade e precificação do produto. Dessa forma, este projeto visa entender o perfil químico dos cafés arábica verde e torrado de alta e baixa qualidade classificados pelo protocolo da COB por meio de análises de GC×GC e métodos de quimiometria.

METODOLOGIA:

Amostras

Amostras de café verde e torrado foram obtidas de fazendas de São Paulo e Minas Gerais através de uma cooperativa de café situada em Minas Gerais. A própria cooperativa torrou os cafés e forneceu os resultados da análise sensorial pelo protocolo da COB, foram acomodados em tubos de 10 mL e congelados a -20 °C para preservação das amostras.

Para otimização das condições de extração por HS-SPME, foram selecionadas 20 amostras verdes e 20 torradas para preparo de 70 g de uma mistura técnica. Para as análises por GC×GC, foram selecionadas 48 amostras de café verde e 30 de café torrado, distribuídas entre as classes sensoriais apenas mole (APM, alta qualidade), rio (RIO, baixa qualidade) e duro fermentado (DFE, café com características de fermentação).

Instrumentação

As análises por GC×GC foram realizadas usando o cromatógrafo Trace 1310 acoplado ao espectrômetro de massas Q Exactive™ FT-Orbitrap™ juntamente com um amostrador automático TriPlus RSH (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Foi usada uma rampa de temperatura de 50 a 140°C a 3°C min⁻¹, depois até 250°C a 20°C min⁻¹. Foi utilizada uma coluna DB-1 30m × 0,25mm-ID × 0,25µm e outra coluna DB-17 2m × 0,25mm-ID × 0,25µm. Foi usado um período de modulação de 6s, usando o modulador térmico ZX2 da Zoex Corporation.

Planejamento experimental: HS-SPME

A mistura técnica entre amostras de café verde e torrado foi transferida para vials de 20 mL em alíquotas de 2,0 ± 0,1 g. O planejamento composto central em dois níveis e duas variáveis, sendo elas o tempo (15 e 45°C) e temperatura de extração (35 e 65°C), com triplicata no ponto central e duplicata nos demais pontos, totalizando dezenove experimentos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Otimização da temperatura e do tempo de extração

A área total do cromatograma é um importante parâmetro de saída, visto que uma maior área está relacionada com uma maior intensidade dos sinais e número de picos. Dessa forma, os picos dos cromatogramas foram integrados para a obtenção desse parâmetro apresentado na Tabela 1, que permitiu a obtenção das superfícies de resposta para o planejamento composto central, que são apresentadas na Figura 1. Esse resultado indicou que os valores de temperatura e tempo de extração que resultaram em uma maior área total do cromatograma foram 30 °C e 30 minutos, respectivamente.

Selecionou-se, como variáveis independentes, a temperatura e o tempo. A temperatura favorece de forma direta a cinética da extração, reduzindo a viscosidade dos meios. Além disso, a temperatura auxilia o processo de vaporização dos compostos do café, que é um processo endotérmico, aumentando a constante de distribuição entre as fases *headspace* e matriz da amostra. Por outro lado, a sorção dos analitos através do revestimento da fibra é um processo exotérmico, no qual ocorre uma diminuição nos coeficientes de partição com o aumento da temperatura, isto é, temperaturas elevadas estimulam a reduzir a captura de analitos pela fibra [6,7].

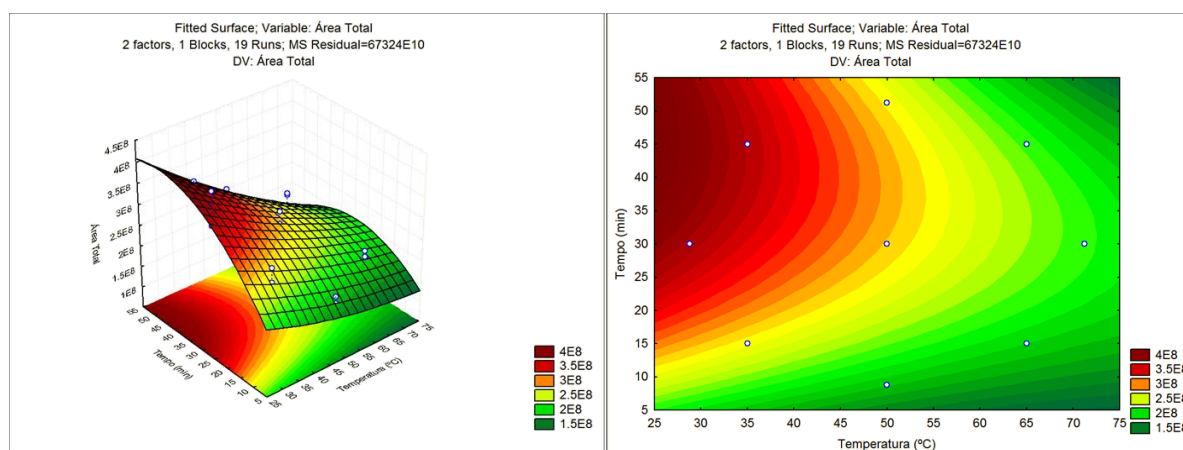


Figura 1 – Superfície de resposta obtida pelo modelo do planejamento composto central em três dimensões (esquerda) e duas dimensões (direita).

Com base no planejamento experimental, é possível confirmar através do gráfico de Pareto (Figura 2) que a temperatura exerce a maior influência no resultado, sendo inversamente proporcional ao aumento na área total do cromatograma. O fenômeno observado é justificado pelo processo exotérmico da fibra na sorção dos analitos. Além disso, o tempo de extração é outro parâmetro crítico na técnica de SPME. Ele deve ser ajustado para assegurar uma extração eficiente e abrangente dos analitos. Um tempo de extração muito curto pode não ser suficiente para extrair todos os analitos, enquanto um tempo de extração muito longo pode levar à saturação da fibra, diminuindo a eficiência da extração. Pelo gráfico de Pareto (Figura 2), o tempo de extração de fato exerceu uma forte influência no planejamento composto central desenvolvido nos termos linear e quadrático, sugerindo que um aumento no tempo de extração pode favorecer o aumento da área total do cromatograma devido a uma maior adsorção dos analitos. A combinação de uma temperatura mais amena com um maior tempo de extração pode favorecer a resposta do SPME nas amostras estudadas.

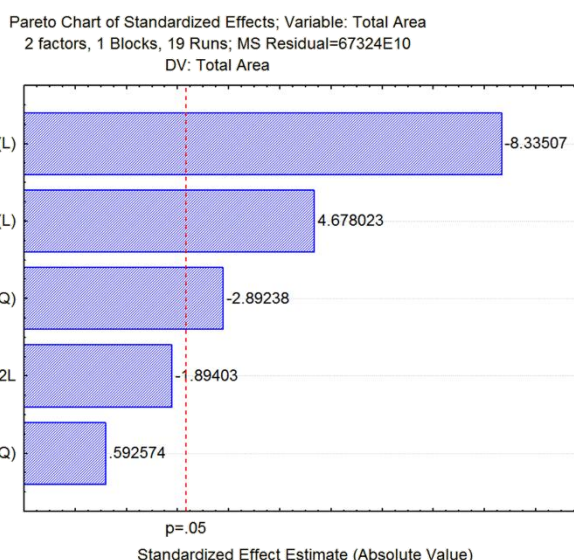


Figura 2 – Gráfico de Pareto obtido a partir do modelo do planejamento composto central

Análises por cromatografia gasosa bidimensional abrangente

Os perfis de extração de compostos de café verde e café torrado são distintos devido às diferentes transformações químicas e físicas que ocorrem no café durante o processo de torrefação. Nas Figuras 4 A e B é possível observar o perfil cromatográfico de um café verde e torrado, respectivamente.

Os compostos formados na torrefação são diretamente responsáveis por uma série de atributos sensoriais que diferenciam o café torrado do café verde. Alguns dos compostos voláteis apresentam propriedades organolépticas, conferindo ao café torrado os seus diversos perfumes, como notas de chocolate, nozes, caramelo, frutas, entre outros. Essas substâncias contribuem significativamente para a complexidade do aroma do café, tornando-o mais atraente para os sentidos.

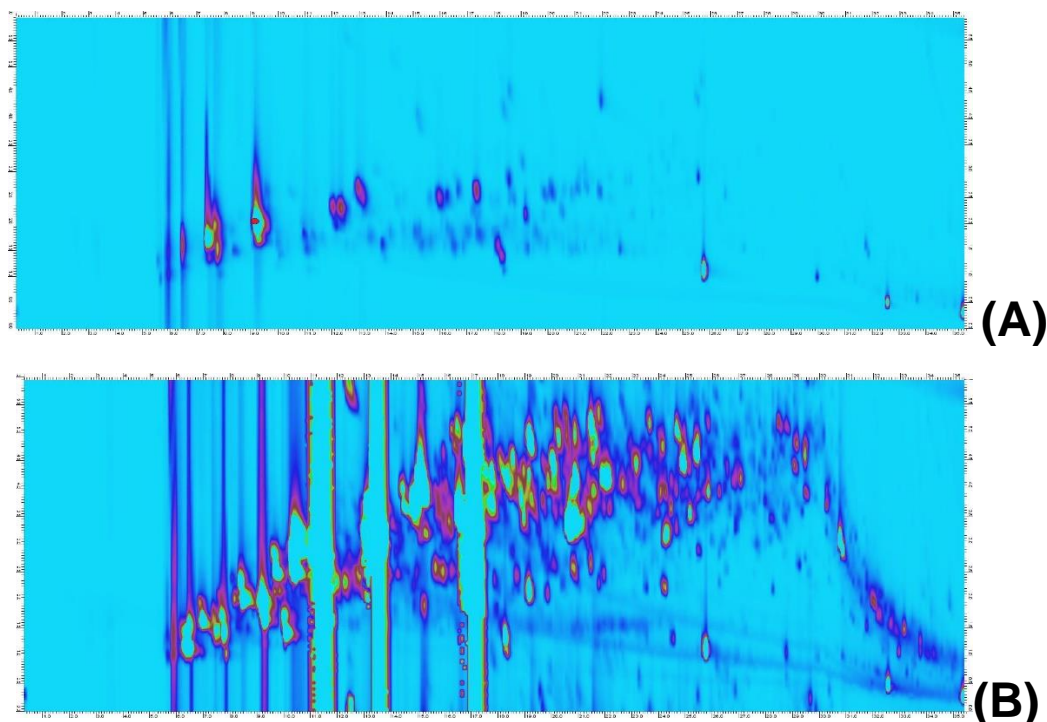


Figura 4 – Comparação entre os perfis de extração de compostos de grãos de café verde (A) e grãos de café torrado (B).

Tabela 1 – Compostos mais intensos identificados nas amostras de café por GCxGC- FT-Orbitrap e seus atributos sensoriais

	Composto	Tempo de retenção (t _R , min)	Similaridade espectral	Atributo sensorial
Café verde	Álcool benzílico	14,60	780	Floral, rosa e frutado
	3-metil-butanal	6,80	841	Frutado, chocolate e nozes
	Fencheno	19,10	817	Canforado
	Álcool feniletílico	21,90	910	Floral, rosas e mel
	Estireno	12,90	889	Balsamo, amêndoas e flor
Café torrado	Piridina	8,20	794	Azedo, peixe e amoniacal
	Guaiacol	29,40	880	Fenólico e amadeirado
	Pirazina	17,00	849	Nozes, doce e milho
	Acetato de furfurila	16,40	814	Frutado, doce e banana
	Alfa-ocimeno	19,70	789	Frutado e floral

CONCLUSÕES:

O estudo indicou a presença de muitos compostos voláteis no café através das análises por HS-SPME e GCxGC FT-Orbitrap. Temperaturas mais baixas favoreceram a extração de cafés verdes e torrados por HS-SPME. Diferenças expressivas são identificadas no perfil cromatográfico antes e depois da torra, onde diversos compostos foram identificados.

BIBLIOGRAFIA

1. Ribeiro, J; Ferreira, M; Salva T. Talanta, 2011, 1352-1358, 83(5) (<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.001>).
2. Yu, P.; Low, M. Y.; Zhou, W. Trends Food Sci. Technol., 2018, 71, pp 202–215 (<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.11.013>).
3. Liu, P.; Zhu, X.; Hu, X.; Xiong, A.; Wen, J.; Li, H.; Ai, S.; Wu, R. Vib. Spectrosc., 2019, 103, 102923 (<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.05.005>).
4. McNair HM, Miller JM (2009) Basic gas chromatography. Wiley, New York.
5. Pedroso, M; Godoy, L; Fidélis, C; Ferreira, E; Poppi, R; Augusto, F. Química Nova, 2009, 422-430, 32(2) (<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200029>).
6. Risticvic S, Vuckovic D, Lord HL, Pawliszyn J (2012) Solid-Phase Microextraction. In: Pawliszyn J (ed) Comprehensive Sampling and Sample Preparation. Elsevier Inc., Amsterdam, p 438
7. Paiva AC, Crucello J, de Aguiar Porto N, Hantao LW (2021) Fundamentals of and recent advances in sorbent-based headspace extractions. TrAC Trends Anal Chem 139:116252. (<https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116252>).