

Óleo de café torrado (*Coffea arabica*): Caracterização dos ácidos graxos, qualificação dos compostos aromáticos e quantificação do teor de cafeína

Roasted coffee oil (*Coffea arabica*): Characterization of fatty acids, qualification of aromatic compounds and quantification of caffeine content

Aceite de café tostado (*Coffea arabica*): Caracterización de ácidos grasos, calificación de compuestos aromáticos y cuantificación del contenido de cafeína

Recebido: 25/11/2020 | Revisado: 27/11/2020 | Aceito: 29/11/2020 | Publicado: 03/12/2020

Marcelo Zuchi Sanches

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0884-8201>

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil

E-mail: marcelozsanches@hotmail.com

Ermelindo de Souza Silva Neto

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9637-2241>

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil

E-mail: ermelindo@alunos.utfpr.edu.br

Claudio Takeo Ueno

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8833-810X>

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil

E-mail: takeo@utfpr.edu.br

Marianne Ayumi Shirai

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0795-6358>

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil

E-mail: marianneshirai@utfpr.edu.br

Lyssa Setsuko Sakanaka

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3480-6593>

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil

E-mail: lyssa@utfpr.edu.br

Resumo

A vida útil de um óleo vegetal depende de algumas variáveis que envolvem desde o cultivo, extração, transporte e, principalmente, o armazenamento dos grãos. Os processos de oxidação

são responsáveis pela redução da vida útil das matérias-primas lipídicas. Dentre os processos de oxidação, a rancidez é a principal alteração que ocorre, resultando em modificações consideráveis na qualidade final e sensorial dos óleos vegetais e determinando, de uma forma direta, a vida útil do mesmo. A auto oxidação, a polimerização térmica ou a oxidação térmica também são alterações químicas que ocorrem nos óleos vegetais, sendo essas reações aceleradas pelo mal armazenamento e também pelo calor. O óleo de café torrado é um produto de altíssimo valor agregado, uma vez que seu valor de mercado é muito maior que a matéria-prima principal, o café. Assim sendo, o objetivo deste estudo foi qualificar e quantificar os ácidos graxos presentes por meio de cromatografia gasosa, qualificar os compostos aromáticos e quantificar e monitorar o teor de cafeína presente no óleo durante 12 meses em diferentes temperaturas de armazenamento. Na análise dos compostos aromáticos foi possível identificar vários compostos responsáveis pelo aroma de café e não foi identificado o composto malonaldeído, responsável pelo aroma de ranço em óleos durante o armazenamento. Os principais ácidos graxos presentes no óleo de café são o Linoléico, Palmítico, Esteárico e o Oléico. O óleo apresentou uma quantidade de cafeína, que se manteve constante ao longo de 12 meses e em ambas temperaturas de armazenamento.

Palavras-chave: *Coffea arábica*; Malonaldeído; Vida útil.

Abstract

The shelf life of a vegetable oil depends on some variables which includes cultivation, extraction, transport and, mainly, the storage of the grains. Oxidation processes are responsible for reducing the shelf life of lipids from raw materials. Among oxidation processes, rancidity is the main alteration that occurs, resulting in considerable changes in the final and sensory quality of vegetable oils and directly determines its shelf life. Auto-oxidation, thermal polymerization or thermal oxidation are also chemical changes that occur in vegetable oils, and these reactions are accelerated by poor storage conditions and heating. Roasted coffee oil is a product with extremely high added value, since its market value is much higher than the main raw material, coffee. Therefore, the objective of this study was to qualify and quantify the fatty acids present in coffee oil through gas chromatography, qualify the aromatic compounds and quantify and monitor the caffeine content during 12 months at different storage temperatures. In the analysis of aromatic compounds, it was possible to identify several compounds responsible for the aroma of coffee and the malonaldehyde compound, which is responsible for the rancid aroma in oils during storage, was not identified. The main fatty acids present in coffee oil are Linoleic, Palmitic, Stearic and Oleic

acid. The oil showed an amount of caffeine, which remained constant over 12 months at both storage temperatures.

Keywords: *Coffea arabica*; Malonaldehyde; Shelf life.

Resumen

La vida útil de un aceite vegetal depende de algunas variables que involucran desde el cultivo, extracción, transporte y, principalmente, el almacenamiento de los granos. Los procesos de oxidación son responsables por reducir la vida útil de las materias primas lipídicas. Dentre los procesos de oxidación, la rancidez es el principal cambio que se produce, resultando en cambios considerables en la calidad final y sensorial de los aceites vegetales y determinando directamente su vida útil. La autooxidación, la polimerización térmica u oxidación térmica también son cambios químicos que ocurren en los aceites vegetales, y estas reacciones se aceleran por un mal almacenamiento y también por el calor. El aceite de café tostado es un producto de muy alto valor agregado, ya que su valor de mercado es muy superior al de la principal materia prima, el café. Por lo tanto, el objetivo de este estudio fue calificar y cuantificar los ácidos grasos presentes mediante cromatografía de gases, calificar los compuestos aromáticos y cuantificar y monitorear el contenido de cafeína presente en el aceite durante 12 meses a diferentes temperaturas de almacenamiento. En el análisis de compuestos aromáticos se logró identificar varios compuestos responsables del aroma del café y el compuesto malonaldehído, responsable por el aroma de rancio no se identificó durante el almacenamiento. Los principales ácidos grasos presentes en el aceite de café son Linoleico, Palmítico, Esteárico y Oleico. El aceite mostró una cantidad de cafeína, que se mantuvo constante durante 12 meses y a ambas temperaturas de almacenamiento.

Palabras clave: *Coffea arábica*; Malonaldehído; Vida útil.

1. Introdução

A vida útil de um óleo vegetal depende de algumas variáveis que envolvem desde o cultivo, extração, transporte e, principalmente, o armazenamento dos grãos de café. Os processos de oxidação são responsáveis pela redução da vida útil das matérias-primas lipídicas. Nos processos de oxidação, a rancidez é a principal alteração que ocorre, resultando em modificações consideráveis na qualidade final e sensorial dos óleos vegetais, e determinando, de uma forma direta, a vida útil do mesmo. A auto oxidação, a polimerização térmica ou a oxidação térmica, também são alterações químicas que ocorrem nos óleos

vegetais, sendo essas reações aceleradas pelo mal armazenamento e também pelo calor (Filho et al., 2014).

A oxidação dos lipídios em café inicia-se desde seu processamento e provoca perda de qualidade do produto e derivados, com o aparecimento de sabores indesejáveis (Pádua et al., 2002). Turatti (2001) relata a similaridade entre a composição dos ácidos graxos do óleo de café torrado, com os dos óleos vegetais comestíveis; no entanto, o óleo de café, mesmo quando extraído de grãos de boa qualidade, não é utilizado como óleo comestível, devido à grande dificuldade de refino. Esta dificuldade de refino pode estar associada à presença de grandes quantidades de matéria insaponificável, monoésteres de cafestol e caveol, podendo variar entre 12% a 14%, dependendo do tipo de processamento a que os grãos são submetidos (Lago e Antoniassi, 2000).

O óleo de café é composto, em sua maior parte, por triglicerídeos, que podem ser extraídos por meio de solventes químicos ou por meios mecânicos com a eliminação quase que total do teor de umidade durante o processo de torra (Wagemaker, 2009).

Uma das características mais marcantes do óleo de café torrado é o potencial aromático; Oliveira et al. (2005), utilizando a técnica de cromatografia gasosa, identificaram muitos hidrocarbonetos aromáticos e outros como: pirazinas, furanos e cetonas.

O teor de óleo presente nos cafés cru e torrado (*Coffea arabica*) são, respectivamente, 11,4% e 15,4%. O óleo de café torrado possui em sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados (linoleico 40,3%; oleico 10,2% e linolênico 1,1%) enquanto que saturados representam cerca de 48,4% (Palmítico 34,5%; Esteárico 8,9%; Araquídico 4,0%; Eicosenóico 0,3% e Behêmico 0,7%). A composição de ácidos graxos encontrados no óleo de café torrado não apresenta variações consideráveis, quando comparado ao óleo de café cru (Turatti, 2001).

O óleo de café torrado é rico em pigmentos marrons escuros, decorrentes das transformações bioquímicas ocorridas durante a torrefação (Oliveira et al., 2005), o que pode dificultar a visualização do ponto de viragem em algumas análises físico-químicas. Outro aspecto importante que deve ser levado em conta, são os compostos voláteis presentes no café, sendo que, em torno de 800 compostos já foram citados na literatura, e alguns compostos heterocíclicos têm sido considerados de alto impacto para o aroma do café, dentre estes, destacam-se o 2-furil-metanotiol, ocaveofurano, o N-furil-2-metil-pirrol, o 2- etilfurano, o N-etil-2-formil-pirrol, a tiobutirolactona e o 2-acetil-3-metil-tiofeno (Oliveira, 2001; Oliveira et al., 2005).

O óleo de café vem sendo muito utilizado para enriquecer a qualidade aromática do

café solúvel liofilizado, e também pode minimizar a incidência de pó fino, quando adicionado ao café solúvel *spray dried*. Outra utilização de óleo de café é a adição nas formulações de balas, gomas, doces e bolos, não sendo muito comum no Brasil, pelo alto valor de comercialização desta matéria-prima (Cia Iguaçu de café solúvel, 2000).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi qualificar e quantificar os ácidos graxos presentes através de cromatografia gasosa, qualificar os compostos aromáticos e quantificar e monitorar o teor de cafeína presente no óleo durante 12 meses em diferentes temperaturas de armazenamento.

2. Metodologia

O óleo de café foi extraído da espécie *Coffea arabica* classificado com 120 defeitos, produzido no estado de Minas Gerais, colhido em 2014 e submetido à torrefação do tipo Branda. A extração do óleo foi feita por meio de prensagem a frio e filtração. Esse processo foi realizado dentro de uma empresa do norte do estado do Paraná. O óleo foi separado em frascos plásticos. Três frascos foram armazenados em temperatura de refrigeração ($6\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) e outros três frascos armazenados em temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$). As análises foram realizadas nos tempos inicial (0), 6 (T6) e 12 (T12) meses.

Os métodos utilizados neste trabalho foram baseados em metodologias oficiais conforme descrito em cada etapa. Para a análise cromatográfica foram realizadas análises quantitativas e qualitativas, para a análise de determinação dos compostos voláteis a metodologia foi qualitativa e para a determinação do teor de cafeína foi utilizado metodologia quantitativa.

Transesterificação dos triglicerídeos

Para este procedimento pesou-se aproximadamente 1,000 g de óleo em um tubo, adicionados 10,0 mL de n-heptano (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) e agitando-se em *vortex* por 1 minuto. Em seguida foram adicionados 0,50 mL de solução de NaOH 2,0 mols L⁻¹ em metanol e agitado por 20 segundos. Após separação das fases, o sobrenadante foi coletado em *Eppendorf* e armazenados sob refrigeração ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) para posterior análise no cromatógrafo a gás (Iso, 1978).

Cromatografia dos ésteres metílicos de ácidos graxos

As amostras de ácidos graxos esterificados foram analisadas em cromatógrafo gasoso (*Agilent*, 7890A, USA) equipado com injetor *Split/splitless*, detector de ionização de chamas (DIC) e controlado pelo software *EZcrom SI*, a separação dos ácidos graxos ocorre em coluna *Supelco* (*Supelco*, 0,25 mm x 100 metros, 0,2 µm espessura de filme, SPTM 2560, USA). Injetou-se 1 microlitro empregando-se seringa (*Hemilton*, 10 µL, USA).

A melhor condição cromatográfica de separação dos ácidos graxos esterificados foi determinada pelas rampas de temperatura, pela injeção de 1 microlitro de uma mistura de ácidos graxos FAME – C4-C24 (*Supelco* 18919-1, AMP lote LC4276 válido até janeiro de 2017).

O cromatógrafo foi programado com a temperatura do injetor em 180 °C, com injeção no modo *Split* na razão de 70:1 (v/v), vazão constante de 49 mL min⁻¹ e fluxo total de 52,7 mL min⁻¹. A vazão na coluna manteve-se constante a 0,7 mL min⁻¹. A rampa de temperatura no forno foi inicialmente de 110 °C por dez minutos, a razão de subida da temperatura para a primeira rampa foi de 15 °C min⁻¹ até a temperatura final de 150 °C, permanecendo por dez minutos, a segunda rampa foi de 10 °C min⁻¹ até a temperatura final de 170 °C, permanecendo por vinte minutos, a terceira rampa foi de 8 °C min⁻¹ até a temperatura final de 190 °C, permanecendo por treze minutos, e por fim uma rampa com elevação de temperatura a 5 °C min⁻¹ até 200 °C com tempo de quarenta minutos, o tempo total da corrida foi de 93 minutos. O detector de ionização de chama foi programado com temperatura de 250 °C, com fluxo de hidrogênio em 30 mL min⁻¹ e ar sintético de 350 mL min⁻¹ apresentando um sinal base de 10,6 mV (Adams, 1995). Esta análise teve como referência 37 padrões de ácidos graxos previamente analisados.

Determinação de compostos aromáticos do óleo de café torrado

A determinação dos compostos aromáticos foi feita a partir de cromatografia gasosa (CG) acoplada à espectrometria de massas. Foi usado uma coluna capilar DB-5 de 30 m, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de filme. O programa de temperatura foi de 60-240°C (3°C min⁻¹), e 240°C (20 min). A energia de impacto foi de 70 eV e foram captados os fragmentos de 40 a 650 u. Um mL de amostra, dissolvida em diclorometano (*Sigma-Aldrich*, St. Louis, EUA), foi injetado. A identificação dos compostos foi feita por meio das bibliotecas de espectros de massas da *Willey* (140, 229 e 275) e por índices de *Kovats* (Adams, 1995). Os resultados

expressam a média de três injeções.

Determinação de cafeína

Para esta análise foi utilizado um erlenmeyer de 500 mL vazio devidamente higienizado e seco, e somado a esta massa 102,500 gramas (100,000 g de água + 2,000 g de óxido de magnésio + 0,500 g de óleo de café) e anotou-se o valor obtido. Após a pesagem do erlenmeyer foi adicionada a amostra, o óxido de magnésio e 110 mL de água destilada, levando a chapa de aquecimento para ebulição durante 15 minutos, após a ebulição aguardou-se o resfriamento até temperatura ambiente e completou-se com água destilada até o valor da massa obtido na primeira etapa. Homogeneizou-se e filtrou-se em papel filtro branco, para separação do óxido de magnésio, retirou-se a solução filtrada com auxílio de uma seringa de 5 mL e *holder* com filtro, e transferiu-se para um frasco de 4 mL. Injetou-se o frasco no cromatógrafo gasoso pré-programado para análise de cafeína (Adams, 1995). O resultado foi expresso em porcentagem.

3. Resultados e Discussão

Cromatografia dos ésteres metílicos de ácidos graxos

Para melhor entendimento dos resultados obtidos nesta análise, na tabela 1 verificam-se os valores médios do perfil dos ácidos graxos em % de área obtidos no tempo inicial (T0) do óleo de café torrado da variedade *Coffea arabica*, e também os valores encontrados na literatura por diversos autores. Os valores médios encontrados coincidem com os valores citados na literatura.

O óleo de café torrado apresentou no resultado final cromatográfica um total de aproximadamente 45% de ácidos graxos saturados e 55% de insaturados, sendo o ácido graxo saturado de maior concentração o ácido palmítico (C16:0) com 32,94% seguido do ácido esteárico (C18:0), enquanto nos ácidos graxos insaturados o ácido Linoléico apresentou 43,71% em relação ao total quantificado (Tabela1).

Turatti (2001), comparando o óleo de café torrado com o óleo de café verde, ambos não apresentam diferença significativa, indicando que o processo de torrefação não interfere na composição final do óleo, e o ácido Linoléico com cerca de 40% foi o ácido graxo predominante nas amostras, enquanto o ácido graxo saturado predominante foi o ácido palmítico com cerca de 34%.

Tabela 1. Composição de ácidos graxos em porcentagem de área, das amostras de óleo de café torrado *Coffea arabica* no tempo 0 e dados de literatura.

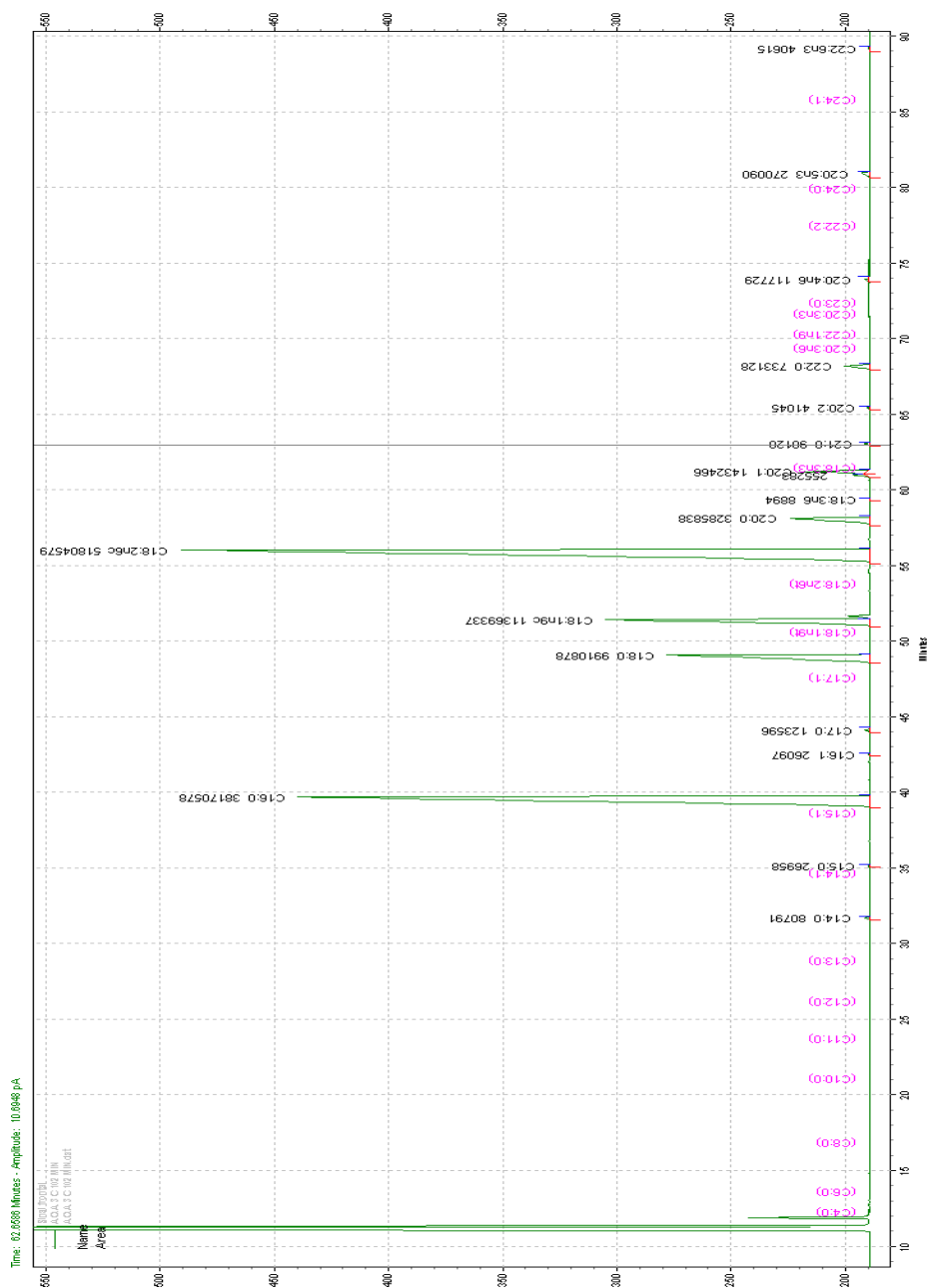
NOMENCLATURA	ÁCIDO GRAXO (*)	RESULTADO (%)	FOSTAR, 1977 (%)	LEAL E SCHNEIDERMAN, 1984 (%)	LERCKER et al, 1995 (%)	TURATIL, 2001 (%)
C4:0	Butírico	-	-	-	-	-
C6:0	Capróico	-	-	-	-	-
C8:0	Caprílico	-	-	-	-	-
C10:0	Cáprico	-	-	-	-	-
C11:0	Undecanóico	-	-	-	-	-
C12:0	Láurico	-	-	-	-	-
C13:0	Tridecanóico	-	-	-	-	-
C14:0	Mirístico	0,0737	Traço	-	-	-
C14:1	Meristoléico	0,0077	-	-	-	-
C15:0	Pentadecanóico	0,0198	-	-	-	-
C15:1	Pentadecenóico	-	-	-	-	-
C16:0	Palmítico	32,9481	31,1	28,4-29,3	32,1-33,2	34,5
C16:1	Palmitoléico	0,0224	-	-	-	-
C17:0	Margárico	0,108	-	-	-	-
C17:1	Heptadecenóico	-	-	-	-	-
C18:0	Esteárico	8,3345	9,6	10,4-11,0	7,5-8,2	8,9
C18:1n9t	Elaídico	-	-	-	-	-
C18:1n9c	Oléico	9,5761	9,6	11,0-11,8	8,2-12,5	10,2
C18:2n6t	Linolelaídico	-	-	-	-	-
C18:2n6c	Linoléico	43,7113	43,1	43,2-43,9	42,6-46,2	40,3
C20:0	Araquídico	2,7272	4,1	5,2-6,3	2,6-3,3	4,0
C18:3n6	Gama Linolênico	0,0042	-	-	-	-
C20:1	Eicosenóico	0,2037	-	-	0,1-0,4	0,3
C18:3n3	Linolênico	1,2066	1,6	-	0,9-1,4	1,1
C21:0	Henecosanóico	0,0731	9,6	-	-	-
C20:2	Eicosadienóico	0,0364	-	-	-	-
C22:0	Behénico	0,6087	0,9	-	0,5-0,7	0,7
C20:3n6	Ácido eicosatrienóico	-	-	-	-	-
C22:1n9	Erúico	-	-	-	-	-
C20:3n3	Ácido eicosatrienóico	-	-	-	-	-
C23:0	Tricosanóico	0,0027	-	-	-	-
C20:4n6	Araquidônico	0,0962	-	-	-	-
C22:2	Docosadienóico	-	-	-	-	-
C24:0	Lignocérico	-	-	-	-	-
C20:5n3	Eicosapentaenóico	0,218	-	-	-	-
C24:1	Nervônico	-	-	-	-	-
C22:6n3	Docosahexaenóico	0,0115	-	-	-	-

*: médias obtidas de 3 repetições. Fonte: Autores.

É importante ressaltar que os ácidos graxos quantificados na Tabela 1 são validados e comparados por três literaturas diferentes de períodos distintos, sendo que os que apresentaram valores acima de 1% demonstraram similaridades em relação à literatura.

Para ilustrar melhor como os resultados foram quantificados e qualificados, na Figura 1, é apresentada o cromatograma obtido no tempo inicial (T0), sendo os picos representados na cor verde os ácidos graxos identificados e quantificados na Tabela 1.

Figura 1. Exemplo de cromatograma obtido na análise do óleo de café torrado *Coffea arabica*, no tempo inicial (0 dias).



Fonte: Autores.

No cromatograma apresentado na Figura 1 é possível identificar os ácidos graxos que resultaram nos maiores percentuais, sendo identificados pelos picos na cor verde, sendo respectivamente: C16:0 (Palmítico), C18:0 (Esteárico), C18:1n9c (Oléico), C18:2n6c (Linoléico) e o C:20 (Araquídico).

Corsini et al. (2008), ao avaliar o perfil de ácidos graxos de diferentes óleos, descreve em seu trabalho que o óleo de algodão e girassol apresentaram em torno de 28% e 27% de ácidos graxos saturados, respectivamente, enquanto que, para o óleo de palma, encontraram aproximadamente 48% de ácidos graxos saturados, sendo neste muito próximo à quantidade encontrada no óleo de café torrado.

Qualificação dos compostos aromáticos

Na Tabela 2 encontram-se os resultados obtidos na identificação dos compostos aromáticos dos óleos no tempo inicial (T0), obtido logo após a sua extração.

A injeção direta utilizada também qualificou outros compostos como ácidos graxos e cafeína, mas os compostos mais identificados foram os hidrocarbonetos. No entanto não foi identificado o malonaldeído, composto responsável pelo aroma de ranço nos óleos.

Oliveira et al. (2005), analisando a fração aromática do óleo de café torrado através de injeção direta, identificaram muitos hidrocarbonetos aromáticos e outros, como pirazinas (pirazina, metilo; pirazina, 2-etil-3-metil; pirazina, 3-etil,2,6-dimetil), furanos (2-vinil-2,3-dihidrobenzofurano; 2,3-dimetilbenzofurano; 2-furanmetanol; acetato de furfurilo) e cetonas (4-fenilo; etanona, 1(4-etilfenil)).

Tabela 2. Compostos voláteis identificados nas amostras de óleo de café torrado *Coffea arabica* no tempo inicial (0 dias).

COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS	TEMPO 0 (INÍCIO)
(2-hidroxifenil) ureia	Não detectado
(S) -2- (N- (N-Benzilprolil) amino (benzofenona))	Detectado
1,1,1,5,7,7,7-Heptametil-3,3-bis (trimetilsiloxi) tetrasiloxano	Detectado
1,2,3 – Benzenotriol	Detectado
1,2-Etanodiol, 1,2-di-4-piridinil	Detectado
1,3,5,7,9,11-Hexaetil Biciclo (5.5.1) hexa siloxano	Detectado
1,4,7,10,13,16-Hex Oxabiciclo Octadecano	Não detectado
1,4,7,10,13,16-Penta Ciclopentadieno, 3-fenil	Detectado
1,4-benzenodiol, 2,3,5-trimetil	Detectado
1-Etanona, 1 (4- (4-fluorofenil) metoxi) -3-metoxifenil	Detectado

1H-pirrol, 1- (2-furanilmetil)	Detectado
1H-pirrol, 1-metil	Não detectado
1H-pirrol, 2-carboxaldeído, 1-metil	Não detectado
2 (1H) -piridinona, 3-metil	Detectado
2-(2-(2-(2-(2-(2-(2-(2-Hidroxi) etoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etanol	Detectado
2,4,6-Cicloheptatrien-1-ona, 3,5-bis-trimetilsilil	Detectado
2,5-furandiona, 3,4-dimetil	Não detectado
2-furancarboxaldeído, 5-metil	Detectado
2-furanmetanol, acetato	Detectado
2H- 1,4-Benzodiazepin-2-ona, 7 cloro-1,3-di-hidro-5-fenil-1-(trimetilsilil) -3 - ((trimetilsilil) oxi)	Não detectado
2-piridinamina, 3-metil	Detectado
2-piridinocarboxaldeído	Não detectado
2-piridinametanol, alfa-4-pentenil	Não detectado
3-buten-2-ona, 4- (2-furanil)	Detectado
3-furaldeído	Não detectado
3-furanmetanol	Detectado
3-furanol, tetrahydro	Não detectado
3-isopropoxi-1,1,1,7,7,7-hexametil-3,5,5-tris (trimetilsiloxi) tetrasiloxano	Detectado
Ácido 3-piridinocarboxílico, 4-hidroxi	Detectado
3-piridinol	Não detectado
4 (1H) – Piridona	Não detectado
5-Metil-3-o-tolil-1,2,4-oxadiazol	Não detectado
Ácido acético	Detectado
Benzenamina, 2-etoxi	Detectado
Benzeno (2.2.1) heptan-2-ol, 2- (1-ciclopenten-1-il)	Detectado
Benzeno, (2- (metiltio) etil) - (E)	Não detectado
Ácido benzenoacético, alfa, 3,4-tris (trimetilsilil) oxi, trimetilsilil éster	Detectado
Biciclo (2.2) heptan-2-ol, 2- (1-ciclopenten-1-il)	Detectado
Bicyclo (3.3.0)oct-2-em-6-one, 3-methyl	Detectado
Caffeine	Detectado
ácido cis-13-octadecenoico	Não detectado
Ciclobuta (1,2-b) bis tiopirano, deca-hidro-1,1,8,8-tetraóxido	Não detectado
Ciclohexasiloxano, dodecametil	Não detectado
Ciclopentasiloxano, decametil	Não detectado
Ciclotetrasiloxano, 5-metil-2- (1-metiletilideno)	Detectado
Ciclotetrasiloxano, octametil	Detectado
Etanona, 1- (1H-pirazol-4-il)	Detectado
Etanona, 1- (1H-pirrol-2-il)	Detectado
Etanona, 1- (2,5-dihidroxifenil)	Não detectado
Etanona, 1- (2-furanil)	Não detectado
Etanona, 1- (2-hidroxi-5-metilfenil)	Não detectado
Etanona, 1- (2-hidroxifenil)	Não detectado
Furazan-3-carboxamida, oxima, 4-amino-N, N-dimetil	Detectado
Indano-1,3-diona, 2- (4-clorofenil) -2- (2-fluorobenzil)	Não detectado

Maltol	Detectado
m-aminofenil acetileno	Detectado
Metanona (3,3-di (trifluorometil) -2-azabiciclo (2.2.1) hept-5-em-2-il) (2-furil)	Não detectado
Metanona, ciclobutil-1H-imidazol-4-il	Não detectado
2-furoato de metila	Detectado
Metilpirazina-2-carboxilato	Não detectado
Naftaleno, 2- (1,1-dimetiletil) -1,2,3,4-tetrahidro	Não detectado
ácido n-hexadecanoico	Não detectado
Ácido octadecanóico	Não detectado
p-Deciloxi Anilina	Não detectado
Pentasiloxano, dodecametil	Não detectado
Fenol, 2-metoxi	Detectado
Pirazina, 3-etil 6-metil	Não detectado
Pirazina, metil	Detectado
Pirazol, 1,4-dimetil	Detectado
Pirazol, 3,5-dimetil	Não detectado
Piridina	Detectado
Pirimidina, 4,5-dimetil	Não detectado
Pirrolo (3,4-c) pirazol-4,6 (3H, 5H) -diona, 5- (2-fluorofenil) -3a, 6a, di-hidro-6a-metil	Detectado
Silano, ((4- (1,2-bis ((trimetilsilil) oxil) etil) -1,2-fenileno) bis (oxil) bis (trimetil)	Não detectado
Tetrasiloxano, decametil	Não detectado

Fonte: Autores.

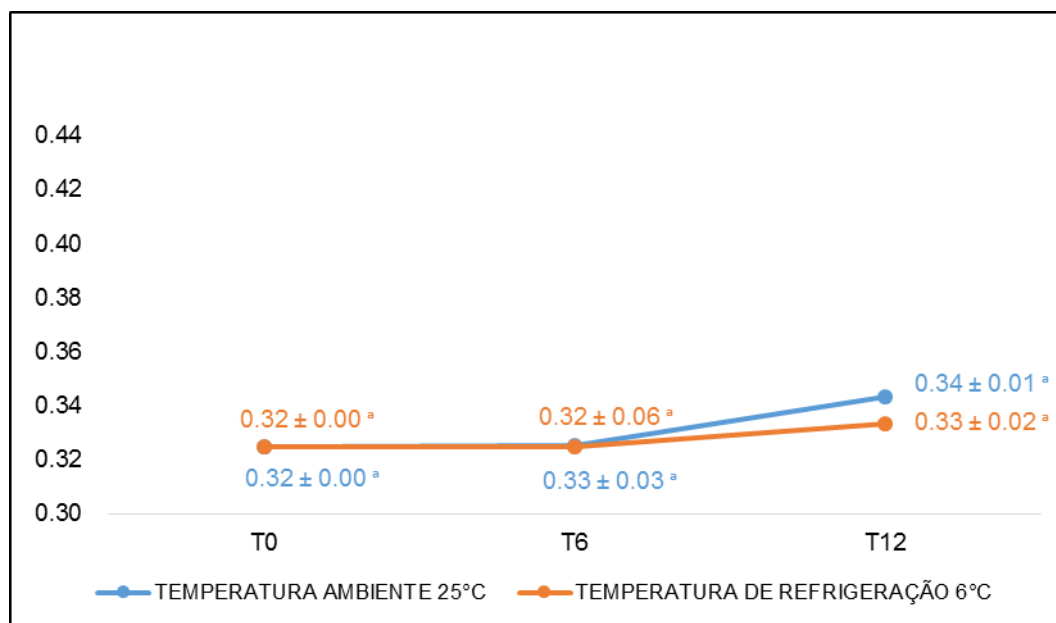
Foram identificados um total de 39 compostos aromáticos no óleo de café torrado. Bandeira et al. (2009) quantificando grãos crus e torrados do café determinaram um total de 15 compostos aromáticos para o grão cru e 34 compostos para o grão torrado, demonstrando que o processo de torra é o responsável pela formação dos compostos voláteis encontrados, não só nos grãos como no óleo do café torrado, como evidenciado neste trabalho (Tabela 2). Vale mencionar que, devido à complexidade da fração aromática do café, algumas variáveis deverão interferir diretamente na composição destes compostos, como: o tipo de técnicas agrícolas, cultivo, altitude e região.

Quantificação do teor de cafeína

A cafeína já havia sido identificada em amostras de óleo por Oliveira et al. (2005), no entanto, não quantificada. Na Figura 2 estão apresentados os resultados do teor de cafeína nas duas temperaturas e nos tempos inicial (T0), após 6 meses (T6) e 12 meses (T12) de armazenamento. Observa-se que não houve diferença significativa entre as amostras,

demonstrando a capacidade de estabilidade da molécula de cafeína, independente da temperatura de armazenamento.

Figura 2. Teor de cafeína* (%) dos óleos de café torrado *Coffea arabica* armazenados durante 12 meses nas temperaturas de refrigeração (6°C) e ambiente (25°C).



*: Médias e erro padrão seguidas da mesma letra em minúsculo, na linha, são iguais entre si, pelo teste de *Tukey* ao nível de 5% de significância. Médias obtidas de 3 repetições para cada temperatura de armazenamento.

Fonte: Autores.

Quanto ao teor de cafeína este trabalho encontrou valores entre 0,32% e 0,33%. Silva et al. (2018) observaram quantidades variáveis de cafeína em diferentes matrizes de extração, sendo que na forma solúvel, o café apresentou a maior quantidade de cafeína (0,486%) comparada com grãos inteiros (0,466%), e grãos de café em pó (0,360%).

A cafeína presente no óleo do café torrado além de ser apreciada na bebida de café e ser motivo de muitas discussões sobre seus benefícios, atualmente tem sua relação muito forte com fármacos, estando na composição de várias especialidades analgésicas, antigripais e antipiréticas, associado a outros fármacos atua no combate enxaquecas e quando aplicada isoladamente pode ser usada como sonolítico (Sawynok, 1995).

4. Considerações Finais

No óleo de café foram identificados os ácidos graxos e os principais foram os ácidos

graxos palmítico, esteárico, linoleico e oleico.

O óleo torrado apresenta uma quantidade grande de compostos voláteis, no entanto, não foi identificado o composto malonaldeído, responsável pelo aroma de ranço, em nenhuma das amostras e tratamentos.

Há uma pequena quantidade de cafeína presente no óleo, e este apresentou-se estável durante 12 meses, independente da temperatura de armazenamento.

Com base nos resultados obtidos e a caracterização lipídica do óleo de café torrado é possível que próximos trabalhos possam verificar a viabilidade de aplicação desta matéria prima no desenvolvimento de novos alimentos ou ingredientes alimentícios.

Referências

Adams, R. P. (1995). Identification of essential oil components by gas chromatography/ mass spectrometry. Carol Stream: Allured. 469.

Bandeira, R. D. C. C., Toci, A. T., Trugo, L. C., Farah, A. (2009). Composição volátil dos defeitos intrínsecos do café por CG/EM-headspace. *Quim. Nova*, 32(2), 309-314, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, 21949-900 Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

Cia. Iguacú de café solúvel (2016). High quality products: Coffee oil. Recuperado de <http://www.iguacu.com.br/nossos-produtos/a-granel/oleo-de-cafe/> Acesso em: março/2016.

Corsini, M. S., Jorge, N., Miguel, A. M. R. O., Vicente, E. (2008). Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. *Quím. Nova*. 31(5), São Paulo.

Filho, S. T., et al. (2014). Deterioração de óleos vegetais expostos a diferentes condições de armazenamento. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGETE-ISSN 2236 1170*. 18, 07-13

ISO - International Organization for Standardization (1978). Animal and vegetable fats and oils – Preparation of methyl esters of fatty acids. (ISO 5509).

Lago, R. C. A., Antoniassi, R. (2000). Composição de esteróis em óleos de café por cromatografia gasosa de alta resolução. In: Simpósio de pesquisa dos cafés do Brasil, 2000, Poço de Caldas. Resumos expandidos. Poços de Caldas: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2, 744-747.

Oliveira, A. L. (2001). Extração supercrítica de óleo aromático de Café torrado. Tese. Faculdade de Engenharia de Alimentos, 142f., Universidade Estadual de Campinas. Brasil.

Oliveira, A. L., Cruz, P. M., Eberlin, M. N., Cabral, F. A. (2005). Óleo de café torrado obtido por prensagem dos Grãos: Análise da Composição por GC-MS. Ciênc. Tecnol. Aliment. 25(4).

Pádua, F. R. M., Pereira, R. G. F. A., Lopes, L. M. V., Melo, W. C., Morais, A. R. Avaliação sensorial e da composição química, durante o armazenamento, do café torrado e moído. Revista Brasileira de Armazenamento, Especial Café, Viçosa, 5, 15-21.

Sawynok, J. (1995). Pharmacological Rationale for the Clinical Use of Caffeine. Drugs. 49. 37-50. 10.2165/00003495-199549010-00004.

Silva, C. J. R. S., Benjamim, C. J. R., Carvalho, L. B., Rocha, E. M. B., Mori, E. (2018). Determinação do teor de cafeína em diferentes tipos de cafés. Demetra; 13(2), 477-484.

Turatti, J. M. (2001). Extração e caracterização de óleo de café. In: Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Vitória, 2001. Resumos expandidos. Brasília: EMBRAPA Café, 1533-1539.

Wagemaker, T. A. L. (2009). Variabilidade do teor de óleo, de seu fator de proteção solar e de outros componentes da fração lipídica do gênero *Coffea* visando usos alternativos aos grãos. Dissertação de Mestrado. Instituto agrônomo. Campinas.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Marcelo Zuchi Sanches – 30%

Ermelindo de Souza Silva Neto – 15%

Claudio Takeo Ueno – 15%

Marianne Ayumi Shirai – 15%

Lyssa Setsuko Sakanaka – 25%