

ÓLEO DE CAFÉ. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DOS ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS (a)

COFFEE OIL. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF UNSATURATED FATTY ACIDS

MARIA ELISA WOHLERS DE ALMEIDA (b)
CLEMENTINA AMATO (b)

SUMMARY

Spectrophotometric determination of unsaturated fatty acids of coffee oil was carried out according to the American Oil Chemists' Society method. The average results obtained from two samples were: linoleic acid, 39.86-39.38%; linolenic acid, 0.84-1.41%; conjugated diene, 1.08-1.01%; conjugated triene, 0.06-0.08%; oleic acid, 17.03-12.20%; saturated acids, 33.83-34.25%. The presence of linolenic acid among the fatty acids of coffee oil was evidenced. The following chemical and physical characteristics were also determined: refractive index at 40°C, saponification value, iodine value, modified Bellier value, M.P. of fatty acids, S.P. of fatty acids (Titer), unsaponifiable matter and squalene.

O óleo de café vem sendo utilizado, ultimamente, no Brasil, como óleo comestível. Aparece no comércio, principalmente, em mistura com óleo de algodão ou óleo de amendoim. Sua aceitação, por parte do consumidor, é, ainda, restrita mas o seu consumo vem sendo, gradualmente, aumentado.

A percentagem de óleo existente nas sementes, segundo alguns autores, varia de 5 a 10%¹; outros, atribuem valores bem mais altos, de 15%² até 17,9%³; porém, os valores citados com mais frequência estão situados ao redor de 10%^{1,4,5}. O teor de óleo existente nas sementes é ligeiramente mais alto no café torrado do que nas sementes não torradas.

O óleo de café encontrado no comércio é de cor amarela escura, inodoro. Trabalhamos, entretanto, com uma amostra de óleo cru (bruto), de cor verde, não

desodorizada, cujo cheiro lembrava fortemente o da cereja madura do café, recentemente colhida.

MATERIAL E MÉTODOS

Trabalhamos com duas amostras de óleo de café provenientes de sementes cruas, sendo que a amostra bruta foi por nós refinada no laboratório, segundo técnica indicada pela A.O.C.S.⁶, empregando alumina ativada.

Foram determinadas as seguintes características físicas e químicas dos dois óleos, pelos processos usuais⁷: índice de refração a 40°C, índice de saponificação, índice de iodo, índice de Bellier modificado⁸, ponto de fusão dos ácidos graxos, ponto de solidificação dos ácidos graxos (Título), resíduo insaponificável e esqualeno. Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro I.

(a) Trabalho realizado no Instituto Adolfo Lutz.

Apresentado ao 8.º Congresso Latino-Americano de Química, realizado em Buenos Aires, Argentina, de 16 a 23 de setembro de 1962.

(b) Do Instituto Adolfo Lutz.

QUADRO I

Características físicas e químicas do óleo de café

	Amostra A	Amostra B
Índice de refração a 40°C	1,4649	1,4682
Índice de saponificação	192,5	183,4
Índice de iodo	91,90	87,6
Índice de Bellier modificado	28,2	27,5
Ponto de fusão dos ácidos graxos (°C)	40,4	40,5
Ponto de solidificação dos ácidos graxos (Título - °C)	37,5	35,8
Resíduo insaponificável (%)	3,04	7,60
Esqualeno (mg/100g)	20	40

Em geral, estes dados concordam com os encontrados na literatura^{1,9}; apenas o teor de insaponificável de um dos óleos é bem mais baixo do que o citado por outros autores, que apresentavam uma variação de 6,5 até 12,63%^{2,3,4,5,9,10}, com exceção de REWALD¹; aliás, encontramos em GAROGLIO¹¹ um teor de insaponificável de 21%, o que encaramos com muita reserva. A técnica por nós empregada foi a da extração com éter etílico, segundo os métodos da A.O.A.C.⁷.

A segunda parte do trabalho compreende a determinação dos ácidos graxos poli-insaturados pelo processo espectrofotométrico na região ultravioleta.

Ácidos graxos poli-insaturados, quando submetidos a aquecimento, na presença de hidróxido de potássio, como catalizador, sofrem processo de isomerização pelo qual as duplas ligações isoladas passam a ligações conjugadas. Estas ligações conjugadas dão origem a faixas de absorção características e intensas dentro de um intervalo do espectro de 200 a 400 m μ .

MITCHELL *et alii*¹², em 1943, publicaram os primeiros detalhes do processo para a determinação de ácidos linoléico e linolênico. BEADLE *et alii*¹³, em 1944, ampliaram o método para a determinação de ácido araquidônico e desde então vários pesquisadores trabalharam para incluir, no processo, a determinação de ácidos com 5 e 6 duplas ligações.

Na determinação dos ácidos poli-insaturados do óleo de café, seguimos a téc-

nica indicada pelo A.O.C.S.⁶ que, em linhas gerais, é a seguinte:

Os constituintes naturais conjugados são primeiramente determinados pela medida de suas absorções na região ultravioleta, em comprimentos de onda específicos.

Os constituintes poli-insaturados não conjugados são isomerizados a ligações conjugadas e depois seus picos de absorção são determinados da mesma maneira que para os constituintes conjugados preexistentes.

a) *Leitura no espectrofotômetro* (Beckman — Modelo DU) de uma solução do óleo em iso-octana nos seguintes comprimentos de onda: 233 m μ , para ácidos dienóicos; 262, 268 e 274 m μ , para ácidos trienóicos; 308, 315 e 322 m μ , para ácidos tetraenóicos e 346 m μ , para ácidos pentaenóicos. A concentração da solução deve ser de ordem tal que as absorbâncias observadas estejam entre 0,2 e 0,8.

Das leituras, por meio de fórmulas e correções, é calculada a percentagem dos constituintes conjugados preexistentes: dienas e trienas.

b) *Processo de isomerização* nas seguintes condições: Aquecer 0,1 g do óleo em solução de hidróxido de potássio a 6,6% em etileno glicol, a 180°C e manter nessa temperatura, rigorosamente controlada, por 25 minutos exatos. Trabalhar sempre em atmosfera de nitrogênio. Após saponificação, diluir a solução com álcool metílico a concentrações ade-

quadas e fazer novas leituras de absorções no espectrofotômetro, da mesma maneira que para os constituintes conjugados preexistentes.

Calcular, por meio de fórmulas e correções, a percentagem de ácido linoléico

(2 duplas ligações), ácido linolênico (3 duplas ligações), ácido araquidônico etc., de acordo com as absorbâncias encontradas.

Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro II.

QUADRO II

Componentes do óleo de café

	Amostra A	Amostra B
Ácido linoléico (%)	39,86	39,38
Ácido linolênico (%)	0,84	1,41
Dienas conjugadas (%)	1,08	1,01
Trienas conjugadas (%)	0,06	0,08
Ácido oléico (%)	17,03	12,20
Ácidos saturados (%)	33,83	34,25

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os dados encontrados na literatura sobre o teor de ácidos graxos insaturados no óleo de café são bastante contraditórios. Alguns autores atribuem teores aproximadamente iguais para os ácidos linoléico e oléico^{2,3,10}, enquanto que outros até computam ao ácido oléico um teor maior que o do linoléico¹⁴. Concordantes com nossos resultados são os encontrados por SUBRAHMANYAN & ACHAYA¹⁵, que usaram o clássico processo de precipitação com sais de chumbo, seguido da técnica de fracionamento dos ésteres metílicos.

No andamento da análise, antes de o óleo sofrer o processo de isomerização, encontramos um pico de absorção correspondente a um componente com 2 duplas ligações conjugadas, no teor de 1%. Não sabemos, no momento, a que constituinte atribuir tal absorção.

A presença de ácido linolênico entre os ácidos graxos constituintes do óleo de café não fôra, ainda, assinalada por outros autores.

RESUMO

No óleo de café, ultimamente utilizado como óleo comestível, foi determinada a composição dos ácidos graxos poli-insaturados pela medida das absorções na região ultra-violeta, em comprimentos de onda específicos, antes e depois do pro-

cesso de isomerização a ligações conjugadas. Os resultados médios obtidos de duas amostras foram os seguintes: ácido linoléico, 39,86-39,38%; ácido linolênico, 0,84-1,41%; dienas conjugadas preexistentes, 1,08-1,01%; trienas conjugadas preexistentes, 0,06-0,08%; ácido oléico, 17,03-11,58%; ácidos graxos saturados, 33,83-34,25%. Constatamos a presença de ácido linolênico entre os ácidos graxos constituintes do óleo de café, não assinalada por outros autores. Foram também determinadas as seguintes características físicas e químicas: índice de refração a 40°C, índice de saponificação, índice de iodo, índice de Bellier modificado, ponto de fusão e de solidificação dos ácidos graxos, resíduo insaponificável e esqualeno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REWALD, B. — The phosphatides and oil in unroasted and roasted coffee beans. *Oil & Soap* 23(1):19-20, 1946.
2. BENGIS, R. O. — Oxidation of fat fraction of roasted coffee. *Ind. Eng. Chem.* 28:290-293, 1936.
3. SLOTTA, C. H. & SZYSZKA, G. — O café sob o ponto de vista químico. 3. Uso do café no preparo de sabão ou óleo comestível. *Mem. Inst. Butantan* 11: 55-60.
4. ECKEY, E. W. — Vegetable fats and oils, with a chapter by Lawrence P. Miller. New York, Reinhold, 1954. (*Am. Chem. Soc. Monograph Series n. 123*). p. 760.

5. JAMIESON, G.S. — Vegetable fats and oils: their chemistry, production and utilization for edible, medicinal and technical purposes. 2. ed. New York, Reinhold, 1943. (Am. Chem. Soc. Monograph Series n. 58). v. 1:58.
6. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY — Official and tentative methods. 2. ed. Chicago, A.O.C.S., 1946.
7. ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS — Official methods of analysis. 9. ed. Washington, A.O.A.C., 1960.
8. INSTITUTO ADOLFO LUTZ — Métodos de análises bromatológicas. I. Análises químicas. S. Paulo, Rev. Tribs., 1951.
9. SCHWETTE, H.A., COWLEY, M.A. & CHANG, C.Y. — The characteristics and composition of coffee oil. The characteristics and composition of coffee bean oil. J. Am. Chem. Soc. 56: 2085-86, 1934.
10. BENGIS, R.O. & ANDERSON, R.J. — The chemistry of the coffee-bean. 11. Composition of the coffee-bean oil. J. Biol. Chem. 105:139-151, 1934.
11. GAROGLIO, P.G. — Tecnologia de los aceites vegetales con especial referencia al aceite de oliva. Mendoza, Universidad Nacional de Cuyo, 1950. v. 1: 1024.
12. MITCHEL, J.H., Jr., KRAYBILL, H.R. & SZCHEILE, F.P. — Quantitative spectrum analysis of fats. Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 15:1-3, 1943.
13. BEADLE, B.W. & KRAYBILL, H.R. — Spectrophotometric analysis of fats. J. Am. Chem. Soc. 66:1232, 1944.
14. BAUER, K.H. & NEU, R. — Coffee oil. Fette u. Seifen 45:229-232, 1938.
15. SUBRAHMANYAN, V. & ACHAYA, K.T. — Lesser known indian vegetable fats. J. Sci. Food Agr. 8:657-662, 1957.

Recebido para publicação em 13 de junho de 1963