

Artigo

Compostos Sulfurados no Aroma do Café: Origem e Degradação

Uekane, T. M.;* Rocha-Leão, M. H. M.; Rezende, C. M.

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (5), 891-911. Data de publicação na Web: 23 de agosto de 2013<http://www.uff.br/rvq>**Sulfur Aroma Compounds in Coffee: Origin and Degradation**

Abstract: Flavor is a physiological sensation with the contribution from many of our senses. Taste and aroma are determinant in food and beverages and can lead consumers to reject or accept a product. The beverage obtained from roasted and ground coffee is one of the most popular in the world. In roasted coffee over 100 sulfur compounds have been identified, and its origin is only partially understood. The attractive aroma of a freshly prepared coffee beverage is not persistent and, in particular, the intensity of the roasted-sulfur aroma decreases rapidly. This loss impacts on beverage consumption and its mechanism is still poorly understood. This article is focused in a compilation of scientific literature, regarding formation and degradation mechanisms proposed for sulfur compounds in coffee beverage, in order to contribute to a better comprehension of the phenomena.

Keywords: Sulfur compounds; coffee; origin and degradation.

Resumo

Flavor é uma sensação fisiológica com a contribuição de vários sentidos humanos. Sabor e aroma são fatores determinantes na qualidade de alimentos e bebidas, e que podem levar à rejeição ou aceitação dos produtos pelos consumidores. A bebida produzida a partir do café torrado e moído é uma das mais populares no mundo. No café torrado mais de 100 compostos sulfurados já foram identificados, e sua origem parcialmente compreendida. O aroma atraente da bebida café recém preparada não é persistente e, em particular, a intensidade do aroma torrado-sulfurado diminui rapidamente. Esta perda impacta no consumo da bebida, e o mecanismo que leva a sua alteração ainda permanece obscuro em vários pontos. Neste trabalho realizou-se uma compilação da literatura científica com relação aos mecanismos de formação e degradação propostos para compostos sulfurados, importantes na bebida café, de modo a colaborar no entendimento destes fenômenos.

Palavras-chave: Compostos sulfurados; café; origem e degradação.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149. Centro de Tecnologia Bloco A - 6º andar - Sala 626A. CEP 21941-909. Cidade Universitária - Rio de Janeiro-RJ, Brasil. Telefone: (21) 2562-7370.

✉ thais.uekane@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20130064](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130064)

Compostos Sulfurados no Aroma do Café: Origem e Degradação

Thais M. Uekane,^{a,*} Maria Helena M. Rocha-Leão,^b Cláudia M. Rezende^a

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149. Centro de Tecnologia Bloco A - 6º andar - Sala 626A. CEP 21941-909. Cidade Universitária - Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Bioquímica. Avenida Athos da Silveira Ramos, 149. Centro de Tecnologia Bloco E - 2º andar - Sala 203. CEP: 21941-909. Cidade Universitária - Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

* thais.uekane@gmail.com

Recebido em 14 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 4 de junho de 2013

1. Introdução

2. Compostos voláteis no café

2.1. Origem dos principais compostos sulfurados no café

3. Degradação dos compostos sulfurados

4. Conclusão

1. Introdução

Flavor é uma sensação fisiológica com a contribuição de todos os nossos sentidos, e é especialmente relacionado ao sabor e odor dos alimentos. O flavor é um dos principais fatores determinantes da qualidade dos alimentos e das bebidas, uma vez que as interações das substâncias aromáticas com receptores envolvidos no olfato e paladar geram respostas que podem levar à rejeição ou aceitação desses produtos pelos consumidores. O odor é geralmente designado como aroma, sendo corriqueiramente utilizados como sinônimos. Existem substâncias de várias classes químicas identificadas como sabores, a exemplo das lactonas, ésteres, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, alcoóis,

compostos nitrogenados (como pirazinas, piridinas, pirróis), fenólicos e compostos sulfurados, entre outras.¹⁻⁴

Na área da perfumaria, a descrição do odor é um parâmetro importante (a exemplo de frutal, floral, verde, madeiroso, etc) e com frequência usado para classificar perfumes comerciais. Outros critérios de performance de um odorante (substância capaz de promover respostas olfativas), como limite de percepção (*threshold*), substantividade, potência, toxicidade e biodegradabilidade são igualmente importantes. Quanto menor o *threshold* de um composto, maior é sua percepção em pequenas quantidades, o que se reflete na força aromática perante a composição do produto. A substantividade se refere ao comportamento do constituinte aplicado em produtos diversos, como para a pele, cabelo, tecidos, entre outros, a exemplo

de sua distribuição nos mesmos ou da quantidade residual remanescente em processos diversos, como na lavanderia, onde aspectos como a lipofilicidade do composto são importantes. A não toxicidade é uma condição essencial para seu uso e a biodegradabilidade deve ser preferencialmente alta.³

Quanto aos aromas, termo técnico mais usado para aditivos na área alimentícia, a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) adota como procedimento para a liberação de uso de aromatizantes em alimentos a informação da estimativa de sua ingestão em um alimento, seu metabolismo e sua toxicidade. São aspectos importantes dos aromas a sua intensidade (potência), pureza, descrição, duração, frequência e, em alguns casos, a ofensividade, parcialmente relacionada ao termo inglês *off-flavor*. Muitos compostos dão contribuição ao aroma de alimentos na concentração de parte por milhão ou parte

por trilhão.⁵⁻⁷

O aroma total percebido em um alimento é o conjunto de compostos voláteis que apresentam descrição, intensidade e concentração diferentes. O aroma mais característico de uma matriz pode ser influenciado pela presença de um número limitado de substâncias, a exemplo do café torrado, onde 2-furfuriltiol (**1**) (FFT), e substâncias do grupo das pirazinas (**2**) e furanonas (**3**), são de grande importância. No aroma de vinhos, destacam-se metanotiol (**4**), dimetil sulfeto (**5**) (DMS) e sulfeto de hidrogênio (**6**), em pequenas quantidades; 3-metilbutanal (**7**), fenilacetaldéido (**8**), 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona (**9**), no cacau torrado; limoneno (**10**) em cítricos; 1-*p*-menteno-8-tiol (**11**) em suco de toranja (*grapefruit*); 2-metil-3-furfuriltiol (**12**), 2-furfuriltiol (**1**), 2-mercapto-3-pentanona (**13**) e 3-mercapto-2-pentanona (**14**) no aroma artificial de carne cozida.^{2,4,8-14}

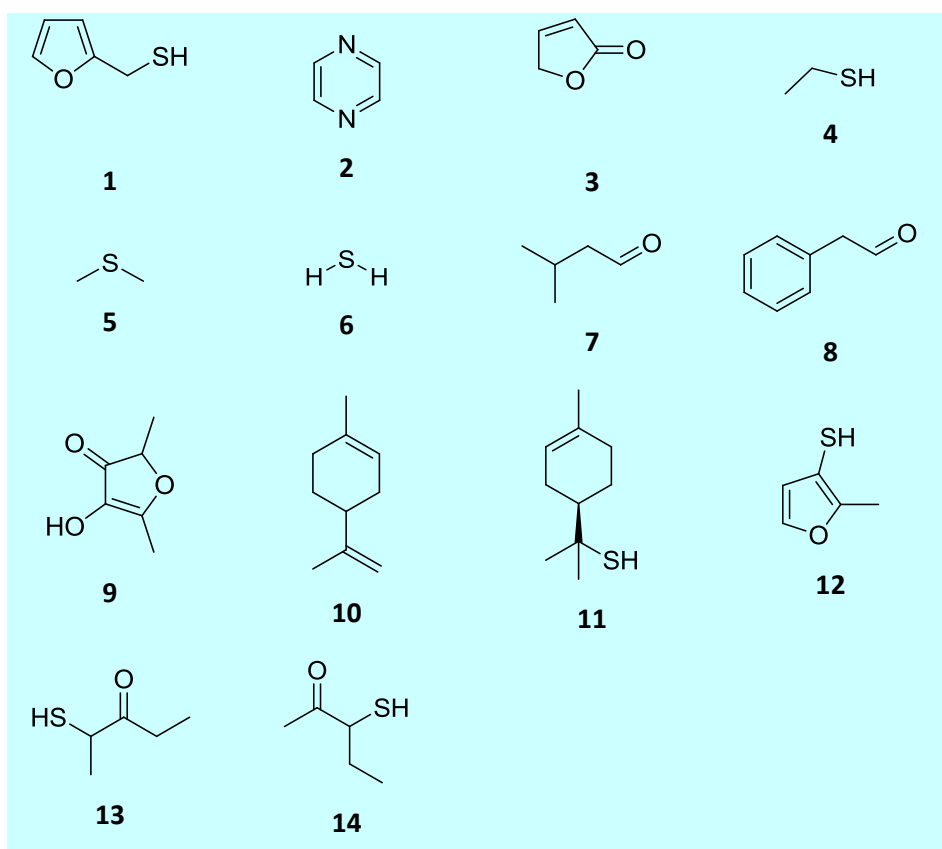


Figura 1. Compostos de aroma encontrados em alimentos

Uma classe importante de compostos voláteis nos alimentos são os que contém, em sua estrutura, o elemento enxofre em diferentes estados de oxidação. Os compostos sulfurados podem ser considerados como flavor de qualidade ou *off-flavor*, dependendo do tipo de alimento e da sua concentração.^{6,7}

Em geral, 10 % dos compostos voláteis detectados em alimentos e bebidas são sulfurados e seu impacto é notável nos diferentes produtos, incluindo queijos, peixes, frangos, carnes e cogumelos, além de bebidas como vinho, cerveja, café, uísque, entre outras.^{2,6,15-17}

Os compostos sulfurados encontrados nos alimentos podem ser classificados de acordo

com seus grupos funcionais, sendo majoritariamente tióis (R-SH), como 2-furfuriltiol (**1**) (FFT), metanotiol (**4**) e 2-metil-3-furfuriltiol (**12**); sulfetos (R-S-R), como dimetil sulfeto (**5**) (DMS) e dissulfetos (R-S-S-R), como o dimetil dissulfeto (**15**) (DMDS). Podem ser classificados também com base em seu ponto de ebulição, como compostos voláteis leves, cujo ponto de ebulição é menor que 90 °C e como compostos voláteis pesados, acima de 90 °C. Os tiazóis (**16**), tiofenos (**17**), tritiolanos, como o 3,3'-dimetil-4-oxo-1,2-ditiolano (**18**), tritianos, como o 1,3,5-tritiano (**19**) e outros compostos sulfurados heterocíclicos, como o caveofurano (**20**), representam importantes classes de sabores de alimentos cozidos (Figura 2).^{2,6,18-21}

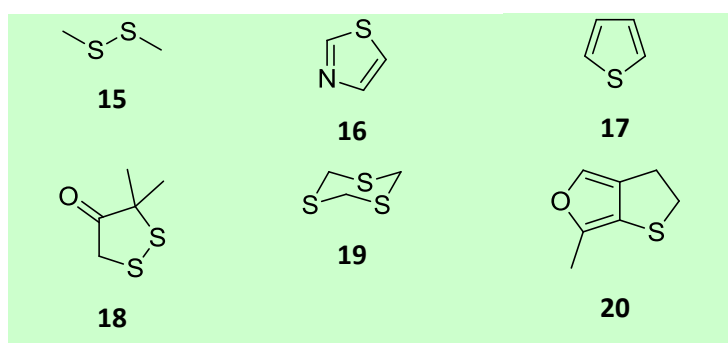


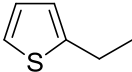
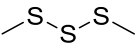
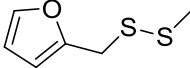

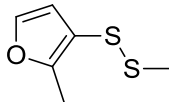

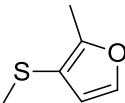
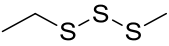
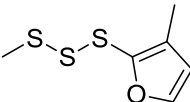

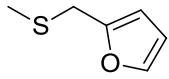
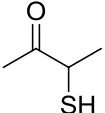
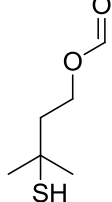
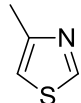
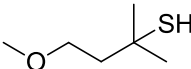

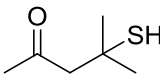
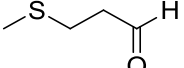
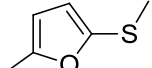
Figura 2. Compostos sulfurados heterocíclicos encontrados em alimentos

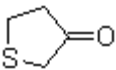
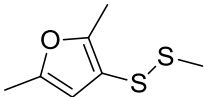
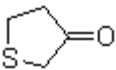
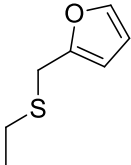
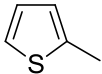
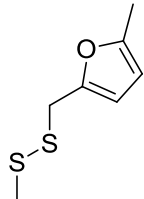
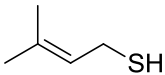
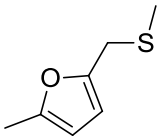
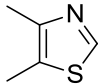
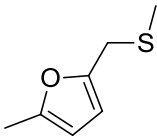
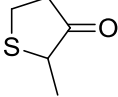
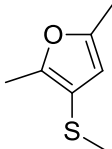
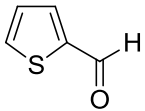
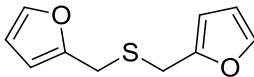
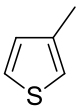
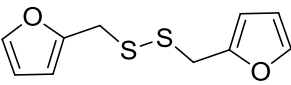
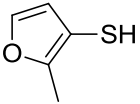
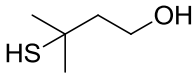
A bebida produzida a partir do grão de café torrado e moído, oriundo de arbustos do gênero *Coffea* (Rubiaceae), é considerada uma das mais populares no mundo. Sua qualidade é caracterizada pelo flavor produzido na torra do grão, etapa crucial na qualidade do café torrado, e é influenciada por fatores desde a origem botânica até a pós-colheita.^{13,22,23}

O mecanismo de formação do aroma do café torrado é complexo e envolve uma grande variedade de interações entre substâncias e rotas químicas que ocorrem ao longo da torra. Observam-se compostos voláteis de diversas classes químicas,

intensidade e concentração diferentes, e mais de 800 constituintes já foram identificados no café torrado.²⁴ Dentre eles, mais de 100 compostos sulfurados já foram observados, destacando-se sulfetos, dissulfetos, tiofenos e tiazóis. Estes compostos apresentam *thresholds* muito baixos, aromas potentes e característicos, tendendo a dominar o aroma total do produto no qual estão presente. Uma busca na literatura científica através da base SciFinder®, utilizando como palavras-chave *coffee* e *sulphur aroma*, permitiu identificar 46 compostos sulfurados voláteis citados no café torrado (Tabela 1).^{13,22,23,25-28}

Tabela 1. Compostos sulfurados voláteis presentes no café torrado, citados na base SciFinder® (até março de 2013)

Compostos sulfurados	
dissulfeto de carbono - CS_2 (21) $\text{S}=\text{C}=\text{S}$	3,3'-dimetil-4-oxo-1,2-ditiolano - $\text{C}_5\text{H}_8\text{OS}_2$ (18)*
metanotiol - CH_4S (4)*	2-mercapto-3-pentanona - $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}$ (13)*
dimetildissulfeto - $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$ (15)*	3-mercapto-2-pentanona - $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}$ (14)*
dimetilsulfeto - $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ (5)*	2-etiltiofeno - $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$ (22) 
trissulfeto de dimetila - $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_3$ (23) 	furfurilmetildissulfeto - $\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}_2$ (24) 
etanotiol - $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ (25) 	2-metil-3-(metilditio)furano - $\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}_2$ (26) 
metiletilsulfeto - $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$ (27) 	2-metil-3-(metiltio)furano - $\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}$ (28) 
metiletiltrissulfeto - $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_3$ (29) 	furfurilmetiltrissulfeto - $\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}_3$ (30) 
tiazol - $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$ (16)* 	sulfeto de furfúril metila - $\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}$ (31) 
3-mercapto-2-butanona - $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ (32) 	formato de 3-mercapto-3-metilbutila - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (33) 
4-metiltiazola - $\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}$ (34) 	4-metoxi-2-metilbutano-2-tiol - $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OS}$ (35) 
tiofeno - $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ (17)* 	4-mercapto-4-metilpentano-2-tiol - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SO}$ (36) 
metional - $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ (37) 	5-(metilfurfúril)mercaptana - $\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}$ (38) 

diidro-4-[5]-metil-3-[2H]-tiofenona - C_4H_6OS (39)	2,5- dimetil-3-metilditiofurano - $C_7H_{10}OS_2$ (40)
	
2-furfuriltiol - C_5H_6OS (1)*	furfuriletilsulfeto - $C_7H_{10}OS$ (41)
	
2- metiltiofeno - C_5H_6S (42)	5-metil-furfurilmetildissulfeto - $C_7H_{10}OS_2$ (43)
	
3-metil-2-buteno-1-tiol - $C_5H_{10}S$ (44)	5-metil-furfurilmetilsulfeto - $C_7H_{10}OS$ (45)
	
4,5-dimetiltiazola - C_5H_7NS (46)	caveofurano - $C_7H_8OS^*$ (20)
	
2-metil-tetraidrotofien-3-ona - C_5H_8OS (47)	2,5-dimetil-3-(metiltio)furano - $C_7H_{10}OS$ (48)
	
tiofeno-2-carboxaldeído - C_5H_4OS (49)	difurfurilsulfeto - $C_{10}H_{10}O_2S$ (50)
	
3-metiltiofeno - C_5H_6S (51)	difurfurildissulfeto - $C_{10}H_{10}O_2S_2$ (52)
	
2-metil-3-furanotiol - C_5H_6OS (53)	3-mercapto-3-metilbutanol - $C_5H_{12}OS$ (54)
	

*figuras apresentadas ao longo do texto.

O 2-furfuriltiol (1)(FFT) é frequentemente destacado no aroma do café torrado, devido ao seu odor “torrado, com notas aromáticas

de café” e ao baixo limite de detecção. O dimetil dissulfeto (15) (DMDS) melhora significativamente o aroma do café torrado.

Tiofenos estão presentes na fração volátil do café torrado, sendo que o tiofeno (**17**) apresenta um odor adocicado semelhante ao benzeno.^{13,16,23,29,30}

A análise de compostos voláteis sulfurados, por sua vez, é um desafio devido à baixa concentração nos alimentos e a reduzida estabilidade química, pois são especialmente sensíveis a oxidação, rearranjo e isomerização sob condições de aquecimento/luz e por efeito da matriz, fornecendo produtos diversos.^{18,19,31}

Com base no levantamento bibliográfico realizado na base de dados SciFinder®, este artigo tem como foco revisar aspectos gerais de constituintes sulfurados presentes no café, em especial o 2-furfuriltiol (**1**) (2-FFT), dimetil sulfeto (**5**) (DMS), dimetil dissulfeto (**15**) (DMDS) e tiofeno (**17**) (TIO), as quatro substâncias mais citadas no aroma do café torrado, incluindo sua formação e degradação.

2. Compostos voláteis no café

Através de modelos artificiais elaborados para o estudo do aroma do café arábica torrado, uma mistura de 27 odorantes importantes foi avaliada por painel sensorial, onde foi observado que a omissão de 2-FFT (**1**), 4-vinilguaicol, algumas alquil pirazinas,

furanonas, acetaldeído, propanal, metil propanal e 2- e 3-metil butanal (**7**) impactou o flavor do café torrado. Quanto à contribuição aromática específica destes constituintes, as alquilpirazinas, furanonas, fenóis, 2-FFT (**1**), metional e formato de 3-mercaptop-3-metilbutila foram considerados os compostos de maior importância olfativa na qualidade da bebida.^{32,33}

2.1. Origem dos principais compostos sulfurados no café

As quatro substâncias sulfuradas mais destacadas no aroma do café torrado, que são o 2-FFT (**1**), DMS (**5**), DMDS (**15**) e TIO (**17**), estão descritas na Tabela 2 com seus dados físico-químicos e aspectos relacionados ao seu odor.

A origem dos compostos sulfurados identificados no grão de café torrado e na bebida do café está geralmente relacionada aos mecanismos de degradação direta de aminoácidos sulfurados, como a cisteína (**55**), cistina (**56**) e metionina (**57**); à interação desses aminoácidos com açúcares redutores e intermediários da reação de Maillard; à degradação de Strecker e às interações entre produtos de decomposição intermediários (Figura 3). Estes mecanismos serão discutidos ao longo desta revisão.^{23,26}

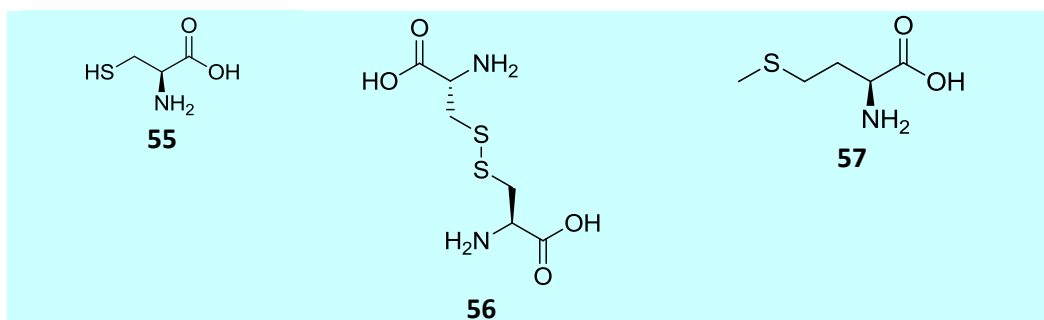
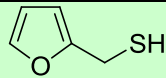

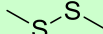



Figura 3. Aminoácidos sulfurados importantes na reação de Maillard

Tabela 2. Características gerais dos principais compostos sulfurados presentes no aroma do café torrado

Composto	Nº de citações (Scifinder, acesso em 03/2013)	Massa e fórmula molecular	Propriedades	CAS	Descrição do odor e <i>threshold</i> em água	Estrutura
2-FFT (furfuriltiol, 1)	158	114,16 C ₅ H ₆ OS	PE 154 - 156 °C a 760 mmHg ^a PV 3,98 mm/Hg a 25 °C ^a	98-02-2	Torrado, café 0,005 ppm ^c	
DMS (dimetilsulfeto, 5)	89	62,13 C ₂ H ₆ S	PE 38 °C ^b PV 402,8 mm/Hg a 20 °C ^b	75-18-3	Sulfurado, alho, podre 0,3 – 1 ppm ^c	
DMDS (dimetildissulfeto, 15)	72	94,19 C ₂ H ₆ S ₂	PE 109°C ^b PV 22 mm/Hg a 20 °C ^b	624-92-0	Alho, cebola 0,16 – 12 ppm ^c	
TIO (tiofeno, 17)	52	84,13 C ₄ H ₄ S	PE 84°C ^b PV 81,6 mm/Hg a 25 °C ^a	110-02-1	Remanescente de benzeno 3 ppm ^d	

PE- ponto de ebulição; PV- pressão de vapor. *SciFinder acesso em 31/03/2013. Fonte: ^a <http://www.thegoodscentscompany.com>, ^b <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry.html>, ^c <http://www.leffingwell.com/odorthre.htm>, ^d <http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---PS0478pdf.aspx>

A Figura 4 apresenta um esquema geral da formação de compostos de flavor pela reação de Maillard. Inicialmente ocorre a condensação entre o açúcar redutor e o grupamento amino do aminoácido, levando a produção de *N*-glicosilaminas e *N*-frutosilaminas, seguido por reações de rearranjo e formação de produtos intermediários. A partir desses ocorre a

liberação do grupamento amino e formação de deoxiosonas, que sofrem reações de desidratação, fragmentação, ciclização e polimerização, gerando novos compostos como furanonas, pirróis e aldeídos variados, entre outros que impactam o aroma dos alimentos submetidos ao tratamento térmico.³⁴

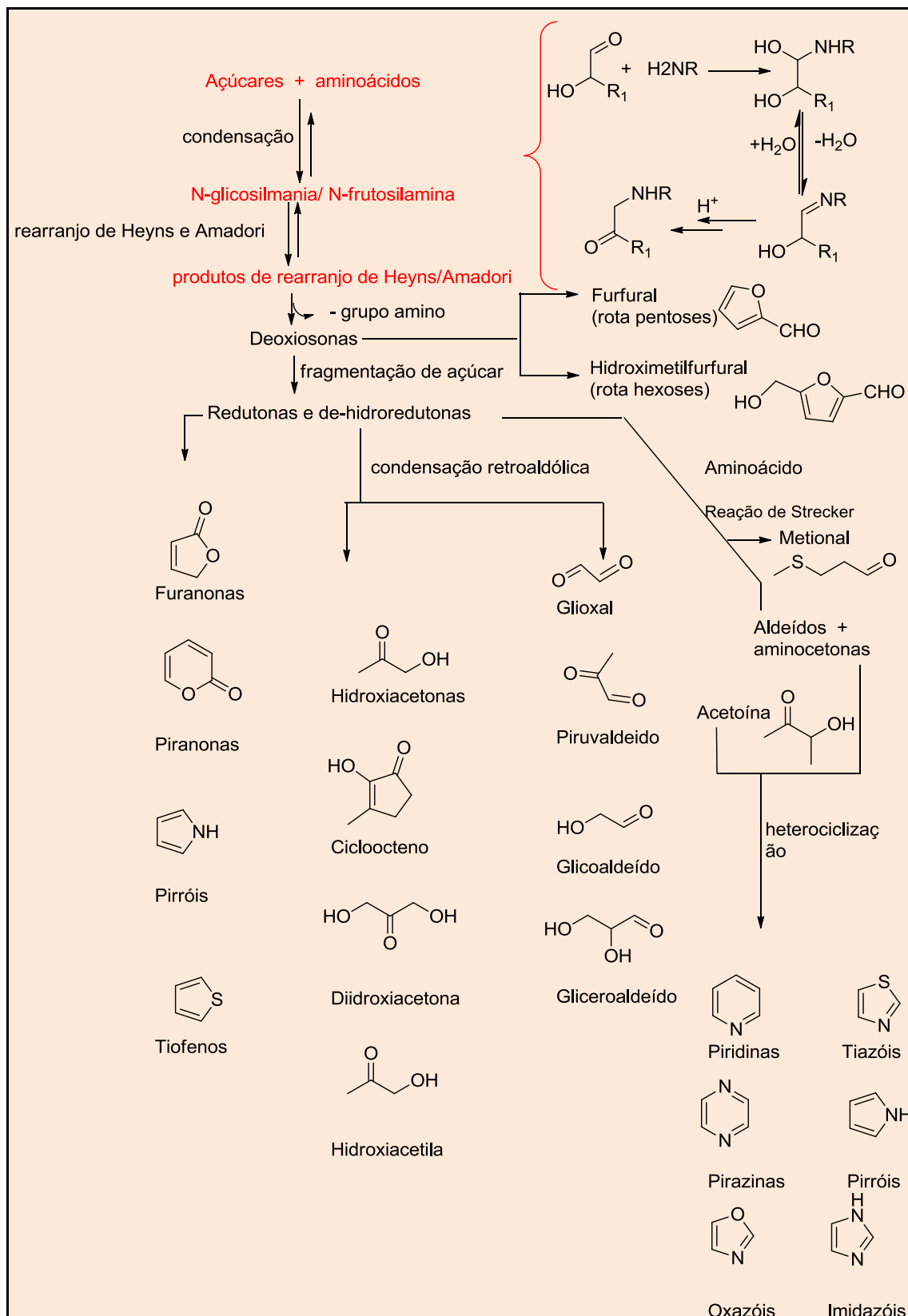


Figura 4. Esquema geral da reação de Maillard (adaptado de *Biotechnology Advances* Vol. 24, Van Boekel, M.A.J.S., Formation of flavour compounds in the Maillard reaction, p. 231, Copyright (2006) com permissão Elsevier)³⁴

A produção destes sabores é influenciada pela natureza do açúcar e aminoácido envolvidos, além das condições da reação como temperatura, pH, tempo e teor de água. Na reação entre glicose/cisteína e rhamnose/cisteína, por exemplo, foram caracterizados como odorantes chave o 2-FFT (1), 2-metil-3-furanotiol (12) e a 2-acetil-2-tiazolina.³⁴⁻³⁶

Os principais precursores de 2-FFT (1) em café são as pentoses ribose (58) e arabinose (59) (Figura 6), em combinação com cisteína (55), cistina (56) e enxofre inorgânico. Na reação entre a cisteína (55) e a ribose (58), foi observada a presença de álcool furfúrico e furfural, sugerindo que estes podem ser intermediários na formação de 2-FFT (1).³⁰

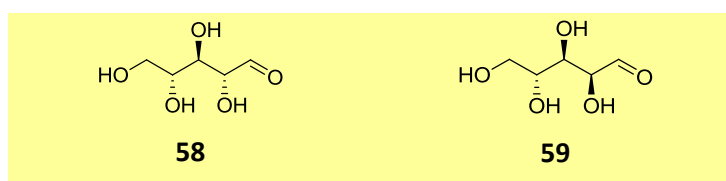


Figura 6. Fonte de pentoses para a reação de Maillard em café

A formação de tiofenos está relacionada à reação entre a cisteína (55) e a ribose (58), à pirólise individual dos aminoácidos e à reação de Strecker. A reação de Strecker é importante na formação de compostos de aroma nos alimentos, onde ocorre a degradação de aminoácidos por compostos dicarbonilados, formados ao longo da reação de Maillard, levando à descarboxilação e desaminação dos aminoácidos e à formação de voláteis sulfurados como metional, tiofenos e ácido sulfídrico.^{13,34}

Os dissulfetos são geralmente originados da de-hidrogenação dos furanotióis,

tiofenotióis e α -mercaptocetonas presentes no café. Podem ainda ser provenientes da reação da tiamina (60), na forma tiol, com outros dissulfetos, gerando dissulfetos mistos.³⁷⁻³⁹ A cisteína (55), cistina (56) e a tiamina (60) (Figuras 3 e 7) podem ser fonte de sulfeto de hidrogênio (6), capaz de agir como intermediário na degradação da pentose para gerar compostos sulfurados de aroma. A degradação da tiamina (60) em reações tipo Maillard produz compostos já identificados como constituintes de café e carne de frango, como 2-metiltiofeno (42), 2-metilfurano e 4,5-dihidro-2-metiltiofeno.³⁴⁻⁴¹

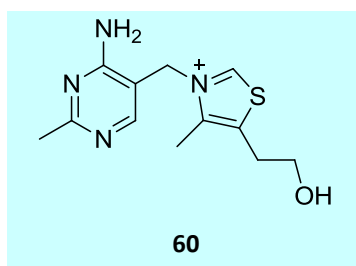


Figura 7. Estrutura da tiamina

As Figuras 8 e 9 exemplificam duas propostas de rota de formação de 3-

tiofenotiol (61), 3-mercapto-2-pentanona (13) e 2-metil-3-furanotiol (12).⁴²

3. Degradação dos compostos sulfurados

O café torrado precisa ser protegido de influências externas por embalagens apropriadas, a fim de manter sua qualidade e consequentemente prolongar a vida de prateleira. O aroma atraente da bebida do café recém preparada não é persistente e, em particular, a intensidade do aroma torrado-sulfurado diminui rapidamente. As principais alterações que ocorrem durante o armazenamento do café torrado são atribuídas à perda de voláteis por evaporação, à degradação de compostos de aroma e à oxidação dos constituintes do óleo de café (como os ácidos graxos), dependendo principalmente da temperatura, umidade e presença de oxigênio.^{43,44}

Os compostos sulfurados possuem baixa estabilidade, e pequenas quantidades de oxidantes, metais ou a incidência de luz podem causar perdas significativas dessas substâncias durante as diferentes etapas de processamento.^{18,19}

Os processos de extração e isolamento dos compostos sulfurados também podem afetar sua estabilidade. Diversos métodos de extração são empregados como, por exemplo, microextração em fase sólida (MEFS), destilação a vácuo, destilação/extração simultânea, evaporação de aroma assistida por solvente, entre outros. Cuidados devem ser tomados para prevenir a formação de artefatos, especialmente observados como consequência da elevação de temperatura

durante a concentração da amostra ou na análise cromatográfica, e neste último caso é recomendado o uso de vidro borossilicato e silanização de sua superfície para desativar os sítios ativos antes da análise cromatográfica por CG.^{18,19,31}

O 2-FFT (**1**) é o principal composto sulfurado do café estudado com relação à degradação. Observou-se que a concentração de 2-FFT (**1**) no grão de café torrado é diferente da encontrada na bebida, devido a fatores como a limitada extração com água, às interações com outros compostos da matriz levando ao seu aprisionamento e mais especificamente à formação de ligações covalentes com melanoidinas, ácidos clorogênicos e seus produtos de degradação térmica.^{44,45}

A presença de oxigênio atmosférico e peróxido de hidrogênio pode iniciar o processo oxidativo na bebida do café, ambos constituintes comuns na mesma. Juntamente com metais de transição com baixo número de oxidação, como o ferro(II) (observado com frequência em grãos alimentícios) o peróxido de hidrogênio produz o radical hidroxila pela reação de Fenton, capaz de atacar indiscriminadamente diversos metabólitos. O ferro(III) gerado produz outras espécies reativas, conforme apresentado na Figura 10. Na solução de café, uma parte do radical hidroxila é eliminada pela cafeína (**62**) com a formação de 8-oxocafeína (**63**) (Figura 11), enquanto outros atacam tióis como o 2-FFT (**1**), metil sulfeto, 3-metil-2-buteno-1-tiol (**44**), 2-metil-3-furfuriltiol (**12**) e formato de 3-metil-3-mercaptopbutila, o que leva à alteração do aroma de café.^{16,44-47}

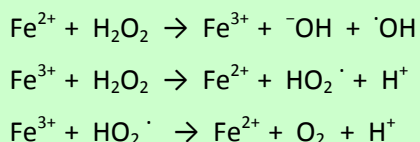


Figura 10. Esquema da reação de Fenton⁴⁵

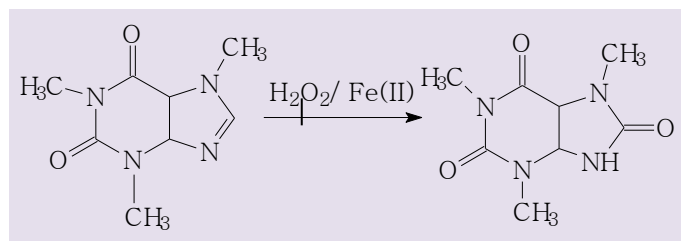


Figura 11. Formação de 8-oxocafeína (**63**) na presença de peróxido de hidrogênio e íons ferro. (Reimpressão com permissão de Stadler, R.H.; e Fay, L.B. Copyright (1995) American Chemical Society)⁴⁷

A perda de tióis no café também pode ocorrer pela transferência de dois elétrons entre nucleófilos e eletrófilos. Tióis são nucleófilos e a matriz do café apresenta sítios eletrofílicos. Os tióis também podem se adicionar a eletrófilos presentes nas melanoidinas do café torrado, polímeros de alta massa molecular oriundos da combinação de açúcares e aminoácidos durante a reação de Maillard, sob elevada temperatura e baixa concentração de água. Estas moléculas não dependem da presença de oxigênio para sua formação.⁴⁵

Utilizando um modelo experimental de bebida do café, Müller e colaboradores observaram o efeito do ácido 5-*O*-cafeoilquínico e seus produtos de degradação térmica na diminuição da concentração 2-FFT (**1**) durante o armazenamento do pó torrado de café, por análise de diluição isotópica. Os produtos de degradação dos fenóis como as quinonas (**64**) foram sugeridos como agentes aprisionadores dos tióis. A hidroxihidroquinona (**65**) é liberada termicamente dos ácidos clorogênicos durante a torra do café. Logo após o preparo da bebida, a hidroxihidroquinona (**65**) é convertida em quinona (**64**), altamente reativa, pela oxidação com oxigênio, mediada por metal de transição. Tióis odorantes como o 2-FFT (**1**), gerados durante a torra, são rapidamente aprisionados por adição à quinona (**64**)

gerando um conjugado do tipo **66**, apresentado na Figura 12. O conjugado **67** foi sugerido através de um segundo acoplamento oxidativo com 2-FFT (**1**). Os conjugados **66** e **67**, instáveis, são convertidos em materiais oligoméricos de estruturas desconhecidas ou podem ser ligados a fenóis que compõem macromoléculas já observadas em cafés (Figura 12).^{44,48,49}

Charles-Bernard e colaboradores propuseram mecanismos de degradação de tióis alifáticos e benzílicos na presença da matriz de café. Na Figura 13 podem ser observados os caminhos propostos pelos autores.

Os autores propuseram que os tióis alifáticos (primários, secundários e terciários) se degradem principalmente pela adição nucleofílica aos compostos presentes na matriz do café. Sob condições mais drásticas, poderiam gerar os correspondentes radicais sulfenila (estrutura **a** da Figura 13). Entretanto, esses radicais são altamente reativos, a abstração de um átomo de hidrogênio da matriz seria cineticamente favorecida e os tióis regenerados (seta em negrito na Figura 13). Estatisticamente, essas espécies estariam presentes na sua forma neutra, R-SH, o que faz com que se degradem principalmente pela adição nucleofílica às espécies oxidadas da matriz.⁴⁵

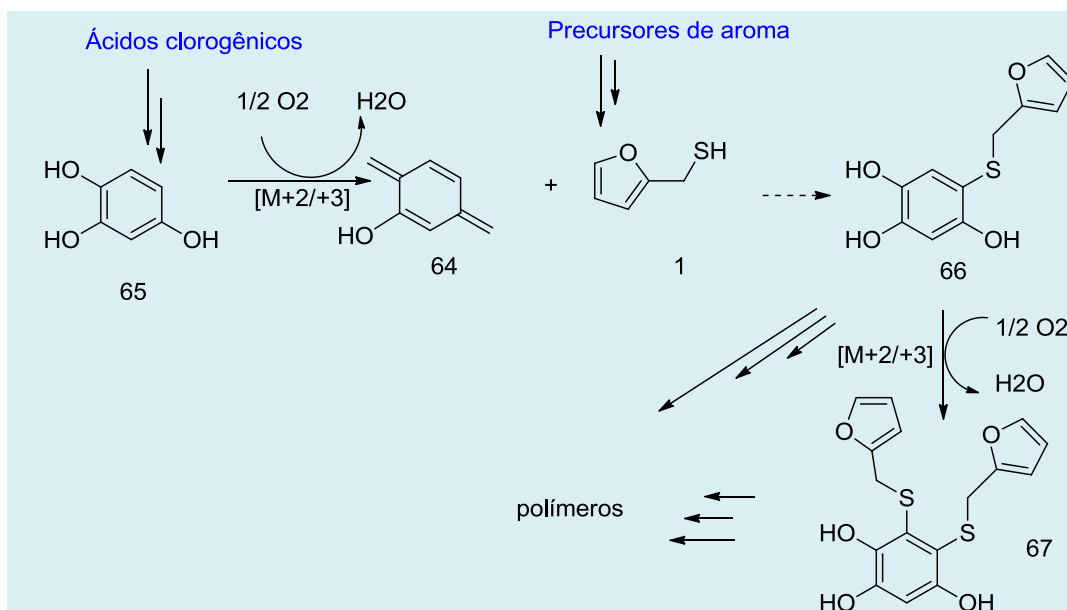


Figura 12. Sequência de reação demonstrando o acoplamento oxidativo de 2-FFT e hidroxi-hidroquinona (65) na bebida do café. (Reimpressão com permissão de Müller, C.; Hemmersbach, S.; Van't Slot, G.; Hofmann, T., Copyright (2007) American Chemical Society)⁴⁸

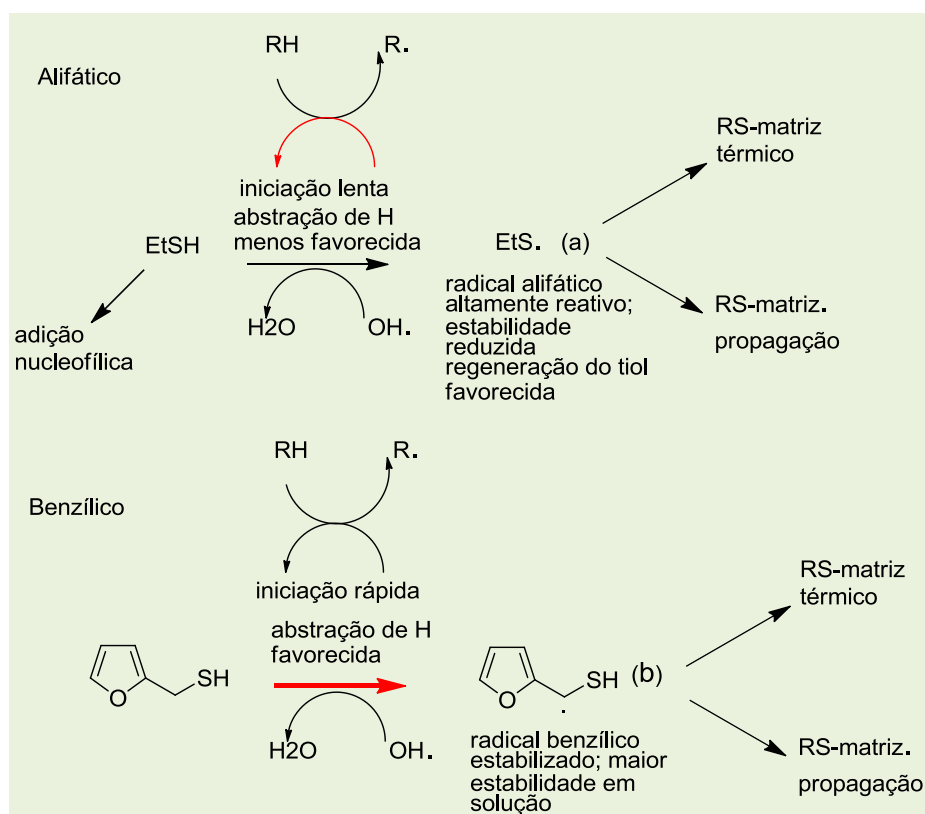


Figura 13. Caminhos propostos para degradação de tióis alifáticos (etanotiol) e benzílicos (2-FFT) (em vermelho, rotas favorecidas). (Reimpressão com permissão de Charles-Bernard, M.; Roberts, D.D.; Kraehenbuehl, K., Copyright (2005) American Chemical Society)⁴⁵

Para os tióis benzílicos, os autores sugeriram que o radical **b** (Figura 13) seja formado e, por ser termodinamicamente favorecido e estabilizado por ressonância, apresente maior tempo de vida. Portanto, sobreviveria ao ambiente do café o tempo suficiente até atingir com uma espécie neutra ou radicalar da matriz, e assim reagiria irreversivelmente em etapa de propagação e terminação.⁴⁵

Em estudo realizado por Blank e colaboradores quanto à estabilidade do 2-FFT (**1**), usando modelo de reação de Fenton, foram observados alguns produtos voláteis de degradação do 2-FFT (**1**), identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) (Figura 14).¹⁶

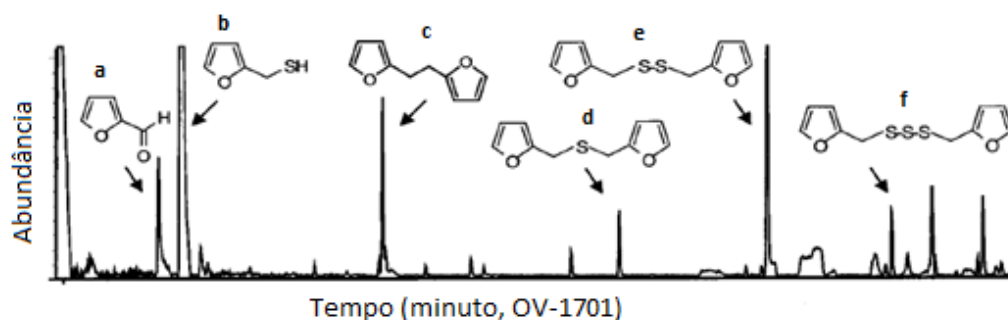


Figura 14. Produtos voláteis de degradação identificados por CG/EM em amostras de 2-FFT (**1**), peróxido de hidrogênio e íons Fe^{+3} . (Reimpressão com permissão de Blank, I.; Pascual, E.C.; Devaud, S.; Fay, L.B.; Stadler, R.H.; Yeretian, C.; Goodman, B.A., Copyright (2002) American Chemical Society)¹⁶

Os compostos apresentados na Figura 14 foram identificados como: (a) 2-furfural (**68**), (b) 2-FFT (**1**), (c) bifurfuril (**69**), (d) difurfuril monossulfeto (**50**), (e) difurfuril dissulfeto (**52**), (f) difurfuril trissulfeto (**70**), sendo o difurfuril dissulfeto (**52**) o principal produto de degradação. As condições da reação influenciaram a distribuição dos produtos voláteis de degradação do 2-FFT (**1**).¹⁶

Na Figura 15 é apresentado o mecanismo proposto por estes autores para a degradação do 2-FFT (**1**), onde a fase inicial envolve o ataque por radicais hidroxila e a abstração de hidrogênio. Isto levaria a

geração de novas espécies radiculares, que não foram totalmente caracterizadas. A formação de difurfuril dissulfeto (**52**), majoritário, acontece muito rapidamente.¹⁶

Furanotióis, dímeros como a mercaptopropanona (**71**) e tiofenotióis, como 3-(metiltio)metiltiofeno (**72**), apresentam aroma de carne em concentrações baixas, especialmente quando há substituinte na posição 3 do anel heterociclo (a exemplo de **72** e **12**). O 2-FFT (**1**) e difurfuril dissulfeto (**52**) já foram identificados em alimentos processados sob aquecimento, como carne cozida e café torrado.^{21,31,50-52}

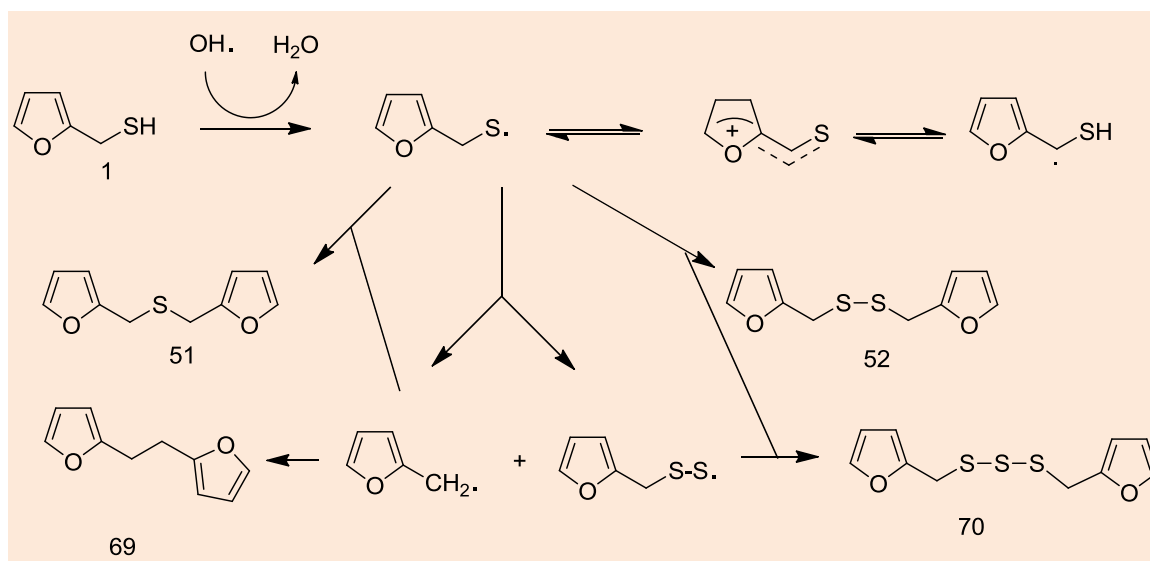


Figura 15. Mecanismo hipotético da degradação do 2-FFT (**1**) sob condições da reação de Fenton e formação de bifurfurila (**69**), difurfuril monossulfeto (**51**), difurfuril dissulfeto (**52**) e difurfuril trissulfeto (**70**). (Reimpressão com permissão de Blank, I.; Pascual, E.C.; Devaud, S.; Fay, L.B.; Stadler, R.H.; Yerezian, C.; Goodman, B.A., Copyright (2002) American Chemical Society)¹⁶

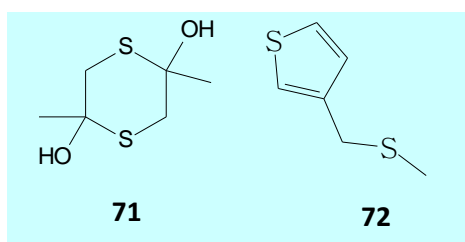


Figura 16. Tiofenotióis com aroma de carne

Os tióis são facilmente oxidados aos respectivos dissulfetos e misturas de diferentes tióis formam dissulfetos mistos. Hofmann e colaboradores compilaram uma lista com quinze dissulfetos (Tabela 3) identificados em aromatizantes de carne comerciais e em modelos de reação de

Maillard, formados a partir da oxidação dos cinco tióis apresentados nas Figuras 1 e 17, sendo eles 2-metil-3-furfuriltiol (**12**), 3-mercaptopentano-2-ona (**14**), 2-FFT (**1**), 2-mercaptopentano-3-ona (**73**) e mercaptoacetona (**74**).⁵³

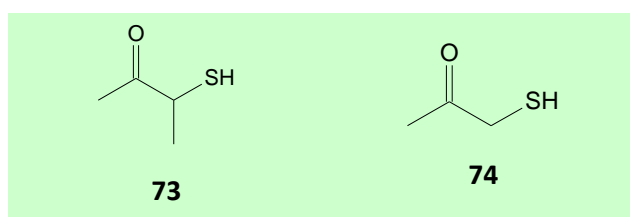
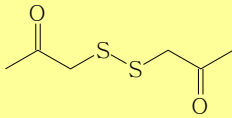
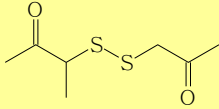
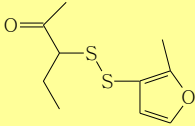
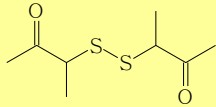
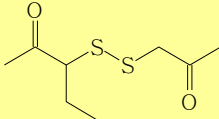
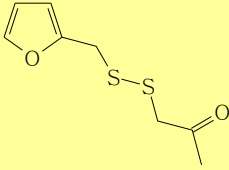
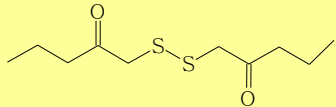
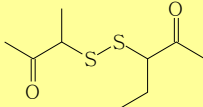
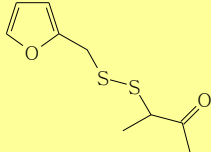
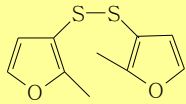
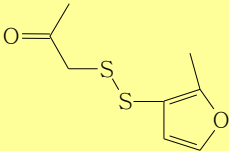
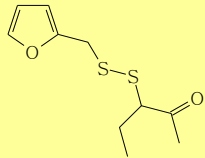
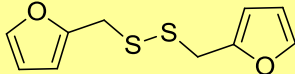
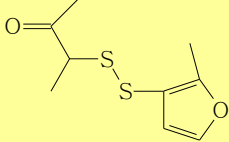
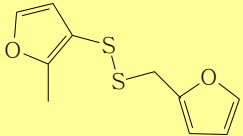


Figura 17. Tióis identificados como precursores de aromatizantes comerciais de carne a partir de modelos de reação de Maillard

Tabela 3. Lista dos dissulfetos simples e mistos formados a partir da oxidação de tióis

Dissulfetos simples	Dissulfetos mistos	
(75) bis(2-oxopropil)dissulfeto 	(76) 2-oxopropil 3-oxo-2-butildissulfeto 	(84) 2-metil-3-furil 2-oxo-3-pentil dissulfeto 
(77) bis(3-oxo-2-butil)dissulfeto 	(78) 2-oxopropil 2-oxo-3-pentildissulfeto 	(85) 2-furfuril 2-oxo-propildissulfeto 
(79) bis(2-oxo-3-pentil)dissulfeto 	(80) 2-oxo-3-pentil 3-oxo-2-butil dissulfeto 	(86) 2-furfuril 3-oxo-2-butildissulfeto 
(81) bis(2-metil-3-furil)dissulfeto 	(82) 2-metil-3-furil 2-oxo-propildissulfeto 	(87) 2-furfuril 2-oxo-3-pentildissulfeto 
(52) difurfurildissulfeto* 	(83) 2-metil-3-furil 3-oxo-2-butildissulfeto 	(88) 2-furfuril 2-metil-3-furildissulfeto 

Fonte: Hofmann, Schieberle, P., Grosch, W., 1996.⁵³ *figuras apresentadas anteriormente

Os autores descreveram que, em solução aquosa e sob ebulição, os dissulfetos são hidrolisados a tióis e detectados com o uso de 4-vinilpiridina, como agente aprisionador de tiol.^{21,53}

Wang e colaboradores avaliaram a degradação fotocatalítica do DMS (5) em reator de fluxo contínuo, com filme de dióxido de titânio (TiO₂), sob iluminação com diodo emissor de luz (LED). O processo de foto-oxidação catalítica heterogênea é capaz

de gerar espécies reativas de oxigênio, como os radicais hidroxila e superóxido, além do peróxido de hidrogênio. A degradação do DMS (**5**) pode ocorrer pela oxidação do enxofre e clivagem da ligação C-S. Os produtos de reação incluem os gases SO_2 e CO_2 , além de dimetilsulfóxido (DMSO) (**89**),

dimetil sulfona (DMSO_2) (**90**), dimetil dissulfeto (DMDS) (**15**), metanotiol (MT) (**4**), bem como compostos carbonilados e íons sulfato. A Figura 18 apresenta os caminhos propostos pelos autores para degradação de DMS (**5**) em condições fotocatalisadas.^{55,56}

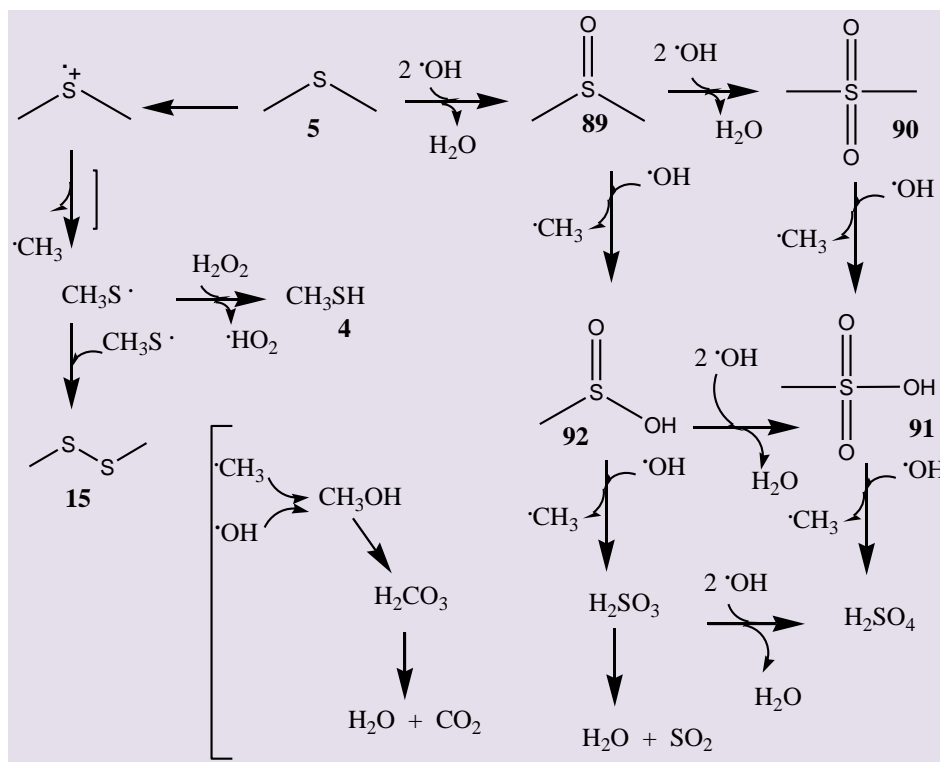


Figura 18. Caminhos propostos para a degradação fotocatalítica de DMS (**5**) em TiO_2 sob irradiação a 350 – 400 nm com LED. Os produtos detectados encontram-se nos retângulos. Possíveis vias de mineralização de carbono nos retângulos tracejados. Abreviações: DMDS= dimetildissulfeto (**15**), DMS= dimetilsulfeto (**5**), DMSO= dimetilsulfóxido (**89**), DMSO_2 = dimetil sulfona (**90**), MSA= ácido metanossulfônico (**91**), MSIA= ácido metanossulfínico (**92**) e MT = metanotiol (**4**). (Reimpressão com permissão de Wang, Z.; Liu, J.; Dai, Y.; Dong, W.; Zhang, S.; Chen, J., Copyright (2011) American Chemical Society)⁵⁵

Krüger e colaboradores avaliaram a oxidação de dimetildissulfeto (DMDS) (**15**) num modelo de reação homogênea de Fenton, com recuperação do íon Fe^{+2} por precipitação alcalina, como proposta alternativa para o controle de odores do processamento de aves. Foi obtido um percentual de degradação maior que 95 % do DMDS (**15**), sendo este dependente da concentração dos íons ferro.⁵⁷

Kallio e colaboradores verificaram a alteração de alguns compostos de aroma do café torrado e moído, armazenado em embalagens impermeáveis sob a atmosfera de gás carbônico e de ar. Foi observado que o DMS (**5**) apresentou um aumento na concentração em 17 %, na embalagem contendo gás carbônico, durante um período de 117 dias, e na embalagem com ar foi observado um decréscimo acentuado. DMDS (**15**) praticamente dobrou a concentração na

embalagem contendo gás carbônico e permaneceu constante na embalagem com ar. Quando o café se encontrava em embalagem convencional, que permite a entrada de ar, foi observado que, num período de 10 dias, o conteúdo total de voláteis decresceu no *headspace*, sendo verificado um decréscimo de 80 % no teor de tiofeno (17).⁵⁸

Mottram e colaboradores estudaram as mudanças redox em compostos de aromas como tióis e dissulfetos, na presença de proteínas de alimentos. A maior perda de dissulfetos e sua conversão aos respectivos tióis ocorreu nos sistemas contendo albumina do ovo. Os autores sugeriram a interação entre os compostos aromatizantes tiol e dissulfeto com os grupos sulfidríla dos aminoácidos cisteína (55) e cistina (56) da proteína, além das possíveis pontes de dissulfeto entre estes compostos.²¹

4. Conclusão

Os compostos sulfurados voláteis mais representativos no café torrado, especialmente do grupo dos tióis, sulfetos e dissulfetos, se degradam por oxidação radicalar ou por reações que envolvem a transferência de pares de elétrons entre diferentes substratos presentes na matriz. A ocorrência destas reações está relacionada à perda do aroma do café torrado e moído ao longo do acondicionamento, bem como na sua bebida. Maiores estudos com relação aos produtos e as rotas de degradação de sulfurados na matriz do café torrado são necessários, visto que a torra influencia sobremaneira a formação de polímeros oriundos do aquecimento do grão e pouco ainda se conhece sobre a estrutura destas substâncias, embora já se saiba que atuam como capturadores de constituintes de aroma. A análise de compostos sulfurados, por sua vez, é um desafio em função da sua baixa estabilidade, além das dificuldades analíticas impostas devido à baixa concentração e pelo fato de que não há

métodos seletivos e eficientes para a captura de compostos sulfurados em matrizes complexas. Os compostos sulfurados são de grande importância, uma vez que podem ser utilizados para aprimorar o aroma de produtos processados.

Referências Bibliográficas

- ¹ Wilkes, J. G.; Conte, E. D.; Kim, Y.; Holcomb, M.; Sutherland, J. B.; Miller, D. W. *J. Chromatogr. A* **2000**, *880*, 3. [CrossRef]
- ² Mestres, M.; Busto, O.; Guasch, J. *J. Chromatogr. A* **2000**, *881*, 569. [CrossRef]
- ³ Fráter, G.; Bajgrowicz, J. A.; Kraft, P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7633. [CrossRef]
- ⁴ Blank, I. Em *Techniques for analyzing food aroma*; Ray Marsili ed., Marcel Dekker: New York, 1996, cap. 10.
- ⁵ Arcella, D.; Leclercq, C. *Food Chem. Toxicol.* **2005**, *43*, 105. [PubMed]
- ⁶ Fang, Y.; Qian, M. C. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1080*, 177. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷ Martin, N.; Neelz, V.; Spinnler, H. E. *Food Qual. Pref.* **2004**, *15*, 247. [CrossRef]
- ⁸ Jabalpurwala, F.; Gurbuz, O.; Rouseff, R. *Food Chem.* **2010**, *120*, 296. [CrossRef]
- ⁹ Siebert, T. E.; Solomon, M. R.; Pollnitz, A. P.; Jefery, D. W. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 9454. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰ Caballero, B.; Finglas, P.; Trugo, L.; *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 2a. ed., Academic Press, 2003.
- ¹¹ Cruz, E. C. P. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009. [Link]
- ¹² Frauendorfer, F.; Schieberle, P. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 10244. [CrossRef] [PubMed]
- ¹³ De Maria, C. A. B.; Moreira, R. F. A.; Trugo, L. C. *Quim. Nova*, **1999**, *22*, 209. [CrossRef]
- ¹⁴ Kerscher, R.; Grosch, W. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 1954. [CrossRef]

- ¹⁵ Jiemin, L.; Ning, L.; Meijuan, W.; Guibin, J. *Microchim. Acta* **2004**, *148*, 43. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Blank, I.; Pascual, E. C.; Devaud, S.; Fay, L. B.; Stadler, R. H.; Yeretian, C.; Goodman, B. A. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 2356. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁷ Mestres, M.; Busto, O.; Guasch, J. J. *Chromatogr. A*, **1997**, *773*, 261. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Jofré, V. P.; Assofa, M. V.; Fanzonea, M. L.; Goicoecheab, H. C.; Martínezb, L. D.; Silva, M. F. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *683*, 126. [[PubMed](#)]
- ¹⁹ López, R.; Lapena, A. C.; Cacho, J.; Ferreira, V. J. *Chromatogr. A* **2007**, *1143*, 8. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Kumazawa, K. *Food Sci. Technol. Res.* **2006**, *12*, 71. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Mottram, D. S.; Szauman-Szumski, C.; Dodson, A. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 2349. [[CrossRef](#)]
- ²² Amstalden, L. C.; Leite, F. I.; Menezes, H. C. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2001**, *21*, 123. [[CrossRef](#)]
- ²³ Moreira, R. F. A.; Trugo, L. C.; de Maria, C. A. B. *Quim. Nova* **2000**, *23*, 195. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Amorim, A. C. L.; Hovell, A. M. C.; Pinto, A. C.; Eberlin, M. N.; Arruda, N. P.; Pereira, E. J.; Bizzo, H. R.; Catharino, R. R.; Morais Filho, Z. B.; Rezende, C. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 313. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Tressl, R.; Silwar, R. *J. Agric. Food Chem.* **1981**, *29*, 1078. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁶ Buffo, R.A.; Cardelli-Freire, C. *Flavour Fragr. J.* **2004**, *19*, 99. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Blank, I.; Sen, A.; Grosch, W. Aroma impact compounds of Arabica and Robusta coffee. Qualitative and quantitative investigations. ASIC, 14th Colloque, São Francisco, 1991. [[Link](#)]
- ²⁸ Makri, E.; Tsimogiannis, D.; Dermesonluoglu, E. K.; Taoukis, P. S. *Procedia Food Sci.* **2011**, *1*, 1111. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Czerny, M.; Grosch, W. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 868. [[PubMed](#)]
- ³⁰ Parliment, T. H.; Stahl, H. D. *Dev. Food Sci.* **1995**, *37*, 805. [[CrossRef](#)]
- ³¹ McGorin, R. J. *Em Volatile Sulfur Compounds in food*; Qian, M. et al.; ACS Symposium Series: Washington, D.C., 2011, cap. 1.
- ³² Mayer, F.; Czerny, M.; Grosch, W. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47*, 695. [[CrossRef](#)]
- ³³ Mayer, F.; Czerny, M.; Grosch, W. *Eur. Food Res. Technol.* **1999**, *209*, 242. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Van Boekel, M. A. J. S. *Biotechnol. Adv.* **2006**, *24*, 230. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁵ Schieberle, P.; Engel, W. *Int. Congress Ser.* **2002**, *1245*, 229. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Hofmann, T.; Schieberle, P. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 898. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Xu, H.; Liu, X.; Zhao, J.; Gao, Y. *Food Res. Int.* **2008**, *41*, 730. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Dwivedi, B. K.; Arnold, R. G. *J. Agric. Food Chem.* **1973**, *21*, 54. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁹ Metzler, D. E. *Em Biochemistry The Chemical Reactions Of Living Cells*; Metzler, D. E., ed.; Elsevier, Academic Press, 2001, cap. 14.
- ⁴⁰ Cerny, C. *LWT* **2007**, *40*, 1309. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Arnold, R. G.; Libbey, L. M.; Lindsay, R. C. J. *J. Agric. Food Chem.* **1969**, *17*, 390. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Cerny, C.; Davidek, T. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 2714. [[PubMed](#)]
- ⁴³ Marin, K.; Pozrl, T.; Zlatic, E.; Plestenjak, A. *Food Technol. Biotechnol.* **2008**, *46*, 442. [[Link](#)]
- ⁴⁴ Müller, C.; Hemmersbach, S.; Van't Slot, G.; Hofmann, T. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 10076. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁵ Charles-Bernard, M.; Roberts, D. D.; Kraehenbuehl, K. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 4426. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁶ Aguiar, A.; Ferraz, A.; Contreras, D.; Rodriguez, J. *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 623. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Stadler, R.H.; Fay, L.B. *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 1332. [[CrossRef](#)]

- ⁴⁸ Müller, C.; Hofmann, T. J. *Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 4095. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁹ Müller, C.; Hofmann, T. J. *Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 2623. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁰ Elberon, I. K.; Wilson, R. A.; Edison; Mussinan, C. J.; Bricktown, N. J. *International Flavor & Fragrances Inc. New York* 135,337 **1971**. (US3713848)
- ⁵¹ Elberon, I. K.; Evers, W. J.; Atlantic Highlands; Sanderson, A. *International Flavor & Fragrances Inc. New York* 162,008 **1971**. (US3773524)
- ⁵² Wilson, R. A.; Wesfield; Giacino, C.; Califon *International Flavor & Fragrances Inc. New York* 354, 304 **1973**. (US3892878)
- ⁵³ Hofmann, T.; Schieberle, P.; Grosch, W. J. *Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 251. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ Guth, H.; Hofmann, T.; Schieberle, P.; Grosch, W. J. *Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 2199. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Wang, Z.; Liu, J.; Dai, Y.; Dong, W.; Zhang, S.; Chen, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 7977. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁶ Berndt. T.; Richters, S. *Atmos. Environ.* **2012**, *47*, 316. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁷ Krüger, R. L.; Dallago, R. M.; Di Luccio, M. J. *Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 443. [[PubMed](#)]
- ⁵⁸ Kallio, H.; Leino, M.; Koullias, K.; Kallio, S.; Kaitaranta, J. *Food Chem.* **1990**, *36*, 135. [[CrossRef](#)]