

EFEITO DO PROCESSO DE DESCAFEINAÇÃO COM DICLOROMETANO SOBRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CAFÉS ARÁBICA E ROBUSTA ANTES E APÓS A TORRAÇÃO

Aline Toci, Adriana Farah* e Luiz Carlos Trugo†

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, 21949-900 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebidos em 2/8/05; aceito em 27/1/06; publicado na web em 6/7/06

EFFECT OF DECAFFEINATION USING DICHLOROMETHANE ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF ARABICA AND ROBUSTA RAW AND ROASTED COFFEES. The decaffeinated coffee market has been expanding increasingly in the last years. During decaffeination, aroma precursors and bioactive compounds may be extracted. In the present study we evaluate the changes in the chemical composition of *C. arabica* and *C. canephora* produced by decaffeination using dichloromethane. A significant change in the chemical composition of both *C. arabica* and *C. canephora* species was observed, with differences between species and degrees of roasting. Major changes were observed in sucrose, protein and trigonelline contents after decaffeination. Changes in the levels of total chlorogenic acids and in their isomers distribution were also observed. Lipids and total carbohydrates were not affected as much. The sensory and biological implications of these changes need to be investigated.

Keywords: coffee; decaffeination; bioactive compounds.

INTRODUÇÃO

A cafeína é uma das substâncias psicoativas mais consumidas no mundo. Durante as últimas cinco décadas, seu consumo mundial *per capita* dobrou, através do consumo de água cafeinada, de bebidas energéticas e, principalmente, do café^{1,2}. Por este motivo, muitos trabalhos têm sido realizados sobre os efeitos fisiológicos desta substância, resultando, até os dias de hoje, na impossibilidade de se chegar a um consenso sobre seus efeitos positivos e negativos. Enquanto alguns estudos sugerem uma possível associação entre consumo de café (integral) e doenças coronarianas³ e incidência de câncer⁴, outros estudos correlacionam seu consumo à diminuição do risco de suicídios⁵ e da incidência de cirroses⁶, ao aumento do estado de alerta, à diminuição da fadiga e à melhora do estado de espírito⁷⁻¹⁰. Tal dicotomia acaba por acarretar aumento do consumo de café descafeinado, muitas vezes por aconselhamento médico.

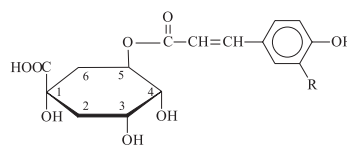
Em estudo recente, Shlonsky e colaboradores¹¹ traçaram o perfil dos consumidores de café descafeinado. As análises dos dados revelaram que as pessoas que consomem café descafeinado o fazem devido a algum tipo de doença, principalmente cardiovascular, ou simplesmente porque procuram um estilo de vida mais saudável, com baixa incidência de tabagismo, baixo consumo de bebidas alcoólicas e cafeinadas e aumento do consumo de medicamentos para prevenir doenças.

A composição química do café cru depende da espécie e da variedade em questão, e também de outros fatores como práticas agrícolas, grau de maturação do fruto do café, processamento primário e condições de estocagem¹². Durante a torrefação, ocorrem consideráveis mudanças químicas responsáveis pelo aroma e sabor final da bebida, sendo o café um dos produtos mais modificados durante o processamento. Dependendo do mercado consumidor, varia-se o grau de torrefação, produzindo-se cafés de colorações mais claras, apreciados nos Estados Unidos, até colorações mais

intensas, apreciados na Europa. No Brasil, as torras média e moderadamente escura são mais utilizadas.

Considerando a relevante importância que os compostos gerados durante a torrefação têm para o sabor da bebida, estudos envolvendo seus precursores nos ajudarão a compreender sua relação com a qualidade final da bebida, sem contar o fato de grande parte desses precursores serem considerados como compostos bioativos em humanos.

Os ácidos clorogênicos (Figura 1) são uma família de compostos oriunda da esterificação do ácido quínico com derivados do ácido cinâmico como os ácidos cafeico, ferúlico e *p*-cumárico, sendo os principais subgrupos de isômeros os ácidos cafeoilquínicos (ACQ), feruloilquínicos (AFQ) e dicafeoilquínicos (AdiCQ) e, minoritariamente, os ácidos *p*-cumaroilquínicos (*p*-ACoQ)^{13,14}. Estes compostos geram durante a torrefação uma série de compostos fenólicos de baixa massa molar como, por ex., fenol, 1,2,3-triidroxibenzeno (pirogalol), 1,2-diidroxibenzeno (catecol), 4-vinilbenzeno-1,2-diol (4-vinilcatecol), entre outros, que apresentam características sensoriais bem variadas, como odores de matéria queimada, especiarias, cravo, fumo e, também, sensação de amargor e adstringência¹⁵. Além da importância para a formação de aroma e “flavor”, os ácidos clorogênicos possuem também bioatividade. Robinson e colaboradores¹⁶ demonstraram que o ácido 3,5-dicafeoilquínico é um potente inibidor da integrase do vírus da imunodeficiência humana (HIV-1), uma enzima requerida para a infecção das células. O ácido 5-cafeoilquínico, o ácido cafeico e toda família destes ácidos mostraram-se potentes antioxidantes em eritrócitos humanos¹⁷.



R = H ácido 5-*p*-cumaroilquínico
R = OH ácido 5-cafeoilquínico
R = OCH₃, ácido 5-feruloilquínico

Figura 1. Estrutura química dos ácidos clorogênicos

*e-mail: afarah@iq.ufrj.br

†In memoriam

A trigonelina (Figura 2) é um alcalóide, como a cafeína, de grande importância no café, gerando com sua degradação térmica uma importante classe de compostos, os pirróis, que são de relevante importância para o aroma do café e conferem desde notas de pão e caramelo à de carne bovina¹⁸. Além disso, a trigonelina é precursora da niacina, produzida durante o processo de torrefação, o que faz do café um dos únicos alimentos que aumenta seu valor nutricional após o processamento térmico¹⁸⁻²⁰.

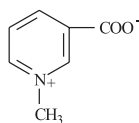


Figura 2. Estrutura química da trigonelina

A sacarose é o açúcar de baixo peso molecular mais abundante no café. A natureza e o conteúdo deste açúcar são de primordial importância para o “flavor” do café, para a formação de pigmentos e outros compostos de alto peso molecular, formados pela condensação e caramelização durante o processo de torrefação^{18,21}. Não somente a sacarose como também outros glicídios e polissacarídeos são de importância para o aroma do café. A principal família de compostos voláteis gerada por estes açúcares são os furanos, que contribuem consideravelmente para as características sensoriais do café torrado¹⁸.

Durante a torração, as proteínas são desnaturadas e degradadas em moléculas menores. Algumas proteínas também reagem com carboidratos (reação de Maillard) ou com compostos fenólicos. Os aminoácidos livres podem ser degradados durante a torrefação, ou combinados com outros componentes, gerando uma mistura de complexos voláteis e não voláteis. Muitos destes voláteis são de grande importância para o aroma²² e, conseqüentemente, a qualidade do café torrado.

Com o processo de torrefação, os lipídios sofrem uma degradação oxidativa, gerando, dentre os componentes voláteis do café, aldeídos e álcoois alifáticos e aromáticos. Entre os álcoois, destacam-se o metanol e o etanol^{18,23,24}.

A descafeinação é realizada nos grãos crus inteiros, antes do processo de torrefação. A maioria dos métodos de descafeinação existentes utiliza solventes para extração da cafeína, como diclorometano, clorofórmio, álcool, acetona, água e outros²⁵, sendo o diclorometano mais utilizado no Brasil. Existem dois métodos básicos para a produção de café descafeinado usando solventes. O primeiro utiliza a extração direta dos grãos pelo solvente, o segundo, a água seguida do uso de um solvente para extração da cafeína. Uma das funções da água é separar a cafeína associada ao ácido clorogênico e permitir que o solvente tenha acesso à cafeína, além de facilitar sua saída pela parede celular do grão²⁶.

Durante a extração da cafeína, a perda de outros componentes é muito provável. No entanto, embora existam vários estudos sobre a composição química do café integral, pouco se sabe sobre a composição do café descafeinado. Sendo assim, este estudo objetivou investigar o efeito do processo de descafeinação sobre a composição de compostos bioativos e precursores de “flavor” das espécies de café mais comercializadas no Brasil e no mundo, *C. arabica* e *C. canephora*, antes e após a torrefação.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIAIS E MÉTODOS

Matéria-prima

Uma amostra de café arábica (*Coffea arabica*) e uma amostra

de café Conillon (*Coffea canephora* cv. Conillon), da mesma espécie do café Robusta - e por isso internacionalmente conhecida como Robusta - plantados no Brasil, foram analisadas antes e após descafeinação industrial com diclorometano, por extração direta. As amostras foram obtidas através da ABIC (Associação Brasileira das Indústrias do Café). 220 g de cada amostra de café foram torradas em um torrador elétrico (Cael Ltda., Brasil), com variação de temperatura de 170-230 °C (temperatura média de 190 °C), por 6, 8, 10 e 20 min, resultando em torras classificadas de acordo com o sistema colorimétrico “Roast Color Classification System” (AGTRON – SCAA, USA, 1995) como moderadamente clara #75, média #55, moderadamente escura #45 e escura #35. As amostras foram moídas em granulometria fina de 0,75 mm.

Composição centesimal

Umidade

Todos os resultados foram expressos em matéria seca. Para tal, os teores de umidade do café cru e torrado foram determinados de acordo com a metodologia estabelecida pela AOAC (nº 15031)²⁷.

Lipídios e proteínas totais

Os teores de lipídios e proteínas das amostras cruas e torradas foram determinados de acordo com metodologias estabelecidas pela AOAC, nºs 15028 e 15057, respectivamente, com algumas modificações²⁷.

Glicídios totais

Os teores de glicídios totais foram obtidos utilizando-se o método descrito por Dubois e colaboradores²⁸, com algumas modificações. Em um erlenmeyer de 125 mL foram pesados 0,5 g das amostras torradas e moídas. Adicionou-se 20 mL de ácido sulfúrico a 74% para a hidrólise e o erlenmeyer permaneceu em banho de água sob agitação por 30 min à 50 °C. O material foi transferido para balão volumétrico de 250 mL, onde acrescentou-se 0,5 mL de solução de Carrez I e 0,5 mL de solução de Carrez II¹⁴. Para a determinação colorimétrica, um volume de 0,5 mL de amostra foi utilizado juntamente com 0,5 mL de água, adicionando-se 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, rapidamente. A mistura foi agitada em vortex por cerca de 10-20 s. O mesmo procedimento foi utilizado para construção da curva padrão. As amostras foram resfriadas em banho-maria e a leitura da absorbância realizada a 490 nm em espectrofotômetro (Bechman-EUA, modelo DU650).

Determinação dos teores de sacarose, trigonelina, cafeína e ácidos clorogênicos

Extrações

Para as análises de sacarose, as amostras foram extraídas com água milli-Q à 80 °C e clarificadas com carvão ativo³¹. As extrações de cafeína e trigonelina foram realizadas com água milli-Q à 90 °C, com utilização de acetato de chumbo básico para clarificação^{29,30}. Para extração dos ácidos clorogênicos, utilizou-se solução aquosa de metanol a 40%, sendo a clarificação realizada com reagentes Carrez¹⁴. Todas as extrações foram realizadas em triplicata.

Análises em CLAE

Ácidos clorogênicos

Foi utilizado um sistema isocrático de fase reversa com coluna Rexchrom S 5-100 ODS (Regis, USA) (5 µ) (25 cm x 4,6 mm), injetor Rheodyne (EUA) com “loop” de 20 µL, detector de UV,

(Varian 2050, EUA), com comprimento de onda ajustado a 325 nm, e integrador Shimadzu C-R6A Cromatopac (Japão). A fase móvel foi uma solução tampão de citrato trissódico 0,01 M: metanol (68: 32 v/v), com pH ajustado em 2,5, conforme descrito por Trugo e Macrae¹⁴ com algumas modificações. A identificação dos picos foi realizada com auxílio de misturas de isômeros e de padrões sintéticos não comerciais¹⁴. A quantificação dos ACG foi feita através da comparação das áreas dos picos desconhecidos com as áreas obtidas para o padrão de ácido 5-cafeoilquinico (Sigma-Aldrich, USA), com ajustes por intermédio do uso dos coeficientes de extinção molar dos respectivos isômeros^{14,31}.

Cafeína e trigonelina

Foi utilizado um sistema isocrático de fase reversa, coluna Hichrom H5 ODS- 6.200 (25 cm x 4,6 mm), com bomba Knauer 64 (Alemanha), fluxo de 1 mL/min, injetor Rheodyne (EUA) com “loop” de 20 µL, detector de UV, Knauer (Alemanha), com comprimento de onda ajustado a 272 nm para a cafeína e a 265 nm para trigonelina e integrador HP 3390A (EUA). As fases móveis utilizadas foram soluções metanólicas a 40 e 5%, respectivamente, para cafeína e trigonelina^{29,30}.

Sacarose

Foi utilizado um sistema isocrático de fase normal, coluna de sílica-amino (NH₂) LiChrosorb 5 µm (25 cm x 4,6 mm), com bomba Knauer 64 (Alemanha), em fluxo 1 mL min⁻¹ com injetor Rheodyne (EUA), “loop” 20 µL, detector de índice de refração Waters 410 (EUA), com sensibilidade de 64 unidades e registrador Pharmacia LKB- REC 102 (Suíça). A fase móvel utilizada foi uma solução de acetonitrila:água (80:20 v/v), conforme Trugo *et al.*³³.

Análises estatísticas

Foi realizada a análise de variância (ANOVA) no STATISTICA, versão 5.5 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, EUA, 2002), sendo consideradas significativas as diferenças quando $p < 0,05$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cafeína

A amostra crua de *C. canephora* apresentou um teor mais alto de cafeína (2,15 g%) que a de *C. arabica* (0,98 g%) (Figura 3). Estes valores estão em concordância com os valores relatados na literatura para grãos crus de café – de 0,9 a 1,3 g% para *C. arabica* e de 1,2 a 2,4 g% para *C. canephora*³³⁻³⁵. Os teores de cafeína das amostras cruas descafeinadas (0,02 e 0,07 g% para *C. arabica* e *C. canephora*, respectivamente) encontram-se de acordo com a legislação brasileira, que define um patamar de 0,1% de cafeína em café descafeinado.

Durante o processo de torrefação, observou-se a estabilidade da cafeína em ambas espécies de café integral (Figura 3). Sabe-se que pequenas perdas de cafeína podem ocorrer por sublimação a 178 °C. Como o processo de torrefação a temperaturas no interior do torrador variaram em torno de 170-230 °C, perdas dessa substância foram observadas em torras acentuadas. Porém, tais perdas foram observadas somente em torras acentuadas (Figura 3). As razões para este fato são bastante complexas, sendo os dois fatores principais o aumento do ponto de sublimação da cafeína, como resultado do aumento da pressão interna gerada pela produção de CO₂ e uma baixa difusão do vapor produzido através das camadas mais externas do grão¹⁵. Além disso, a perda de compostos termolábeis durante a torrefação ocasiona um aumento percentual relativo nos teores de cafeína.

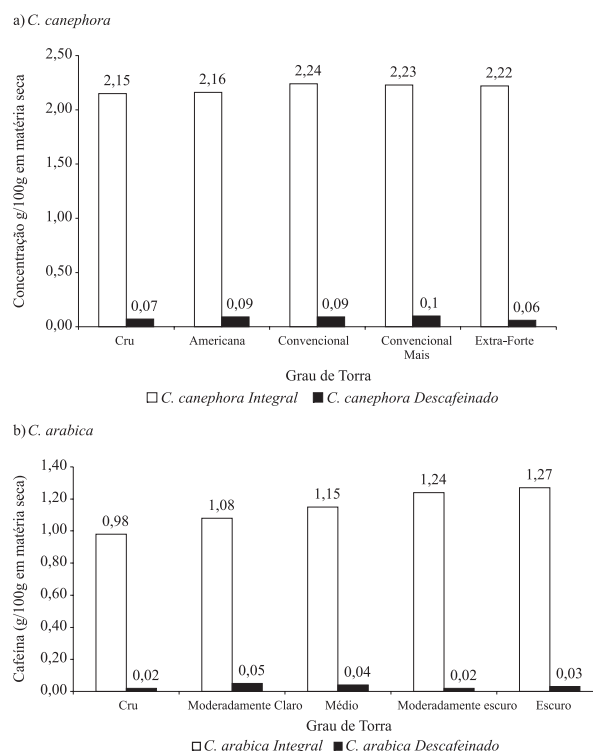


Figura 3. Teores de cafeína em amostras de café integral e descafeinado, antes e após a torrefação

Embora o diclorometano seja bastante seletivo para a cafeína, outros compostos são solúveis no mesmo, o que acaba por acarretar uma perda de massa no café após o processo de descafeinação³⁶.

Ácidos clorogênicos

Sete isômeros dos ácidos clorogênicos foram identificados, três isômeros de ACQ, um de AFQ, sabendo-se que houve coeluição dos isômeros 4- e 5-AFQ na cromatografia, e três isômeros de AdicQ (Tabela 1). Os teores de ácidos clorogênicos totais encontrados nas amostras cruas de *C. arabica* (6,73 g%) e de *C. canephora* (7,88 g%) estão de acordo com a literatura^{14,32}. Cerca de 84 e 76% dos ácidos clorogênicos das amostras cruas integrais, das amostras de *C. arabica* e *C. canephora*, respectivamente, utilizadas em nosso estudo foram constituídos pelos ACQ, 4 e 9% pelos AFQ e 12 e 15% pelos AdicQ, respectivamente (Tabela 1), o que está em concordância com dados da literatura³⁶. O processo de descafeinação ocasionou perdas totais de ácidos clorogênicos de 16 e 11% nas amostras cruas de *C. arabica* e *C. Canephora*, respectivamente (Tabela 1).

A nível de ACQ o processo de descafeinação ocasionou uma diminuição no teor de 5-ACQ de 42% em *C. arabica* e de 30% em *C. canephora*, acompanhada por um aumento de 61 e 47%, respectivamente, no teor de 3-ACQ e de 60 e 37%, respectivamente, nos teores de 4-ACQ. A perda de 5-ACQ poderia ter ocorrido, em parte, devido à complexação entre cafeína e 5-ACQ descrita na literatura^{37,38}, mas tendo em vista o baixo teor de 5-ACQ complexado à cafeína no café, outras causas devem ser consideradas. O aumento percentual e absoluto nos teores dos isômeros 3- e 4-ACQ acompanhando a diminuição do teor de 5-ACQ nas amostras de café descafeinado deve ter ocorrido, em sua maior parte, devido à isomerização do 5-ACQ quando em contato com altas temperaturas para evaporação do solvente e secagem dos grãos. Esse fenômeno de isomerização pode ser observado nas amostras integrais torradas na torra moderadamente clara, em comparação com as amostras cruas (Tabela 1). Além da isomerização do

Tabela 1. Teores de ácidos clorogênicos em amostras de *C. arabica* e *C. canephora* integrais e descafeinadas, antes e após a torrefação

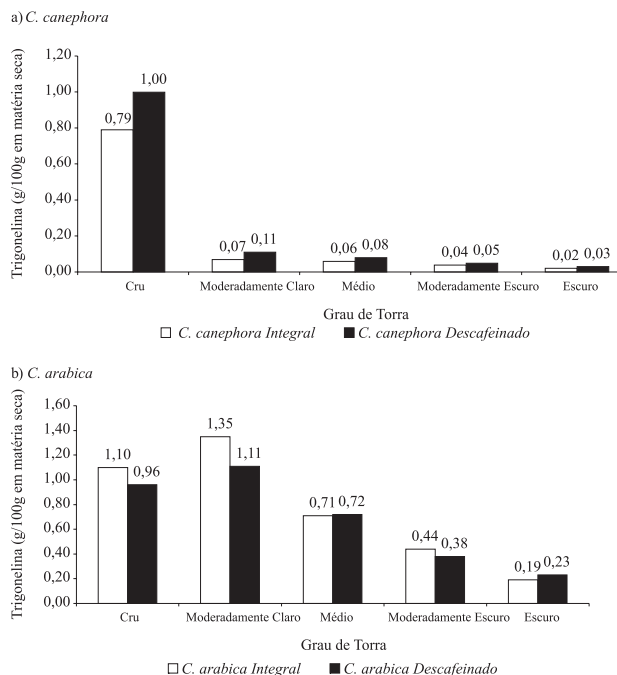
| Amostras e Graus de Torra | Ácidos Clorogênicos (ACG) (g%) | | | | | | | Total ACG |
|----------------------------------|--------------------------------|-------|-------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 3-ACQ | 4-ACQ | 5-ACQ | 4+5-AFQ | 3,4-AdiCQ | 3,5-AdiCQ | 4,5-AdiCQ | |
| <i>C. arabica</i> Integral | | | | | | | | |
| Cru | 0,83 | 0,84 | 3,98 | 0,25 | 0,26 | 0,30 | 0,23 | 6,69 |
| Moder. Claro | 1,13 | 1,20 | 2,79 | 0,13 | 0,16 | 0,12 | 0,16 | 5,71 |
| Médio | 0,35 | 0,44 | 0,70 | 0,09 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 1,67 |
| Moder. Escuro | 0,23 | 0,32 | 0,41 | 0,07 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 1,08 |
| Escuro | 0,12 | 0,19 | 0,19 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,55 |
| <i>C. arabica</i> Descafeinado | | | | | | | | |
| Cru | 1,34 | 1,34 | 2,29 | 0,13 | 0,19 | 0,14 | 0,16 | 5,59 |
| Moder. Claro | 0,88 | 0,89 | 1,37 | 0,15 | 0,10 | 0,07 | 0,08 | 3,55 |
| Médio | 0,40 | 0,51 | 0,79 | 0,11 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 1,92 |
| Moder. Escuro | 0,16 | 0,28 | 0,30 | 0,07 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,86 |
| Escuro | 0,11 | 0,22 | 0,21 | 0,06 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,62 |
| <i>C. canephora</i> Integral | | | | | | | | |
| Cru | 1,23 | 1,45 | 3,18 | 0,72 | 0,49 | 0,49 | 0,18 | 7,74 |
| Moder. Claro | 1,41 | 1,69 | 2,59 | 0,41 | 0,25 | 0,26 | 0,13 | 6,75 |
| Médio | 0,73 | 1,04 | 1,43 | 0,28 | 0,11 | 0,11 | 0,08 | 3,78 |
| Moder. Escuro | 0,30 | 0,55 | 0,55 | 0,17 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 1,66 |
| Escuro | 0,15 | 0,30 | 0,26 | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,81 |
| <i>C. canephora</i> Descafeinado | | | | | | | | |
| Cru | 1,81 | 1,98 | 2,23 | 0,29 | 0,26 | 0,27 | 0,07 | 6,90 |
| Moder. Claro | 1,16 | 1,31 | 1,81 | 0,31 | 0,14 | 0,15 | 0,17 | 5,06 |
| Médio | 1,51 | 0,78 | 0,96 | 0,21 | 0,08 | 0,08 | 0,03 | 2,65 |
| Moder. Escuro | 0,19 | 0,38 | 0,34 | 0,11 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 1,10 |
| Escuro | 0,10 | 0,20 | 0,19 | 0,07 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,57 |

ácido 5-ACQ, ocorre também, no início do processo de torrefação, hidrólise dos dicafeoilquímicos a monoésteres e ácido cafeico, sendo este último logo degradado^{39,40}. Na torra média, os teores de 3-e 4-ACQ diminuem em decorrência não só da hidrólise e degradação desses compostos a compostos de baixa massa molar, mas também devido à perda pela formação de lactonas - através de uma ligação intramolecular - que alcançam seus níveis máximos entre as torras moderadamente clara e média⁴⁰. Na torra moderadamente escura, a diminuição nos níveis de ACQ totais foi de 91 e 89% nas amostras de *C. arabica* e *C. canephora*, respectivamente.

Os isômeros 4- e 5-AFQ, que coeluiram na cromatografia, e três isômeros dos AdiCQ também foram extraídos no processo de descafeinação, com perdas de 48 e 60% dos AFQ e de 32 e 48% dos diACQ, nas amostras de *C. arabica* e *C. canephora*, respectivamente. A torrefação produziu uma perda total dos diACQ na torra mais intensa, a torra moderadamente escura, tanto no café integral quanto no café descafeinado.

Trigonelina

Os teores de trigonelina observados nos cafés crus integrais foram de 0,79 e 1,10 g% para *C. canephora* e *C. arabica*, respectivamente (Figura 4), valores estes em concordância com a literatura⁴¹, que relata 1,0 e 0,7 g%, respectivamente. A amostra descafeinada de *C. arabica* (0,96 g%) apresentou uma redução de 13% no teor de trigonelina em relação à amostra integral (1,10 g%). Já a amostra de *C. canephora* apresentou um aumento percentual de trigonelina de 27%. Considerando que esta espécie apresenta maiores teores de cafeína e de outros compostos (como os ácidos clorogênicos), e baixos teores de trigonelina, perdas de outros compostos mais solúveis em diclorometano por lixiviação podem ter ocasionado um aumento relativo nos níveis de trigonelina.

**Figura 4.** Teores de trigonelina em amostras de café integral e descafeinado, antes e após a torrefação

Grandes perdas foram observadas nos teores de trigonelina de ambas espécies durante o processo de torrefação (Figura 4), com perda total máxima de 83 e 97%, nas amostras de *C. arabica* e *C. canephora*, respectivamente, na torra moderadamente escura, como era de se esperar, de acordo com relatos da literatura^{29,32}. De acor-

do com Clifford³³, a degradação da trigonelina é fortemente dependente do tempo e da temperatura de torra. As perdas de trigonelina podem variar de 50 a 100%, de acordo com o grau de torra. Em 1984, Trugo e Macrae¹⁴ mostraram a relação de degradação da trigonelina relacionando-a com a geração de niacina em função do tempo de torra. Como se observa na Figura 4a, a degradação de trigonelina na amostra de *C. canephora* foi muito mais acentuada que na de *C. arabica* (Figura 4b). Nesta última, a degradação se processou de forma bem gradual. Provavelmente, tal comportamento deve-se a características físico-químicas peculiares dos grãos de cada espécie de café. No estudo realizado por Fisher e colaboradores⁴² foram analisados os polissacarídeos contidos na parede celular dos grãos de *C. canephora* e *C. arabica*. A análise dos dados revelou que a amostra de *C. canephora* apresentava uma quantidade maior do polissacarídeo arabinogalactana, mais solúvel, com maior número de pontos de ramificações e com ligações cruzadas mais extensas, em relação ao *C. arabica*. O estudo concluiu que esta matriz de arabinogalactana com ligações cruzadas mais extensas pode produzir uma parede celular com propriedades físico-químicas diferentes, como por ex. uma matriz mais aberta. Com tais indícios de que a parede celular do *C. canephora* seja mais aberta, podemos sugerir que a troca de calor dos grãos de café com o meio, durante o processo de torrefação, seja maior, tornando a trigonelina mais susceptível à degradação.

As perdas de trigonelina nas amostras de *C. arabica* descafeinadas cruas foram refletidas nas amostras torradas, tanto nas torras claras como nas mais acentuadas, em ambas espécies (Figura 4). Esta perda deve se refletir tanto no aspecto sensorial quanto no valor nutricional do café descafeinado, sabendo-se que a degradação térmica da trigonelina gera a vitamina niacina (ácido nicotínico).

Sacarose

Os teores de sacarose encontrados nas amostras de *C. canephora* e *C. arabica* integrais foram de 3,53 e 9,65 g%, respectivamente (Figura 5). Enquanto os valores obtidos para *C. canephora* estão de acordo com aqueles observados anteriormente por Trugo e Macrae⁴³ (3,4 g%), os valores obtidos para a amostra de *C. arabica* encontram-se maiores que aqueles observados pelos mesmos autores (6,1 g%). Ao mesmo tempo, os teores de ambas as espécies estão abaixo dos apresentados por Campa e colaboradores⁴⁴. Todavia, muitos são os fatores que influenciam estes teores, principalmente as peculiaridades de cada cultivar, que foram diferentes nos três estudos.

Pode-se observar que o processo de descafeinação ocasionou perdas consideráveis de sacarose nas amostras de café verde (20 e 60% para o *C. canephora* e *C. arabica*, respectivamente) (Figura 5). A menor perda observada na espécie *C. canephora* pode provavelmente ser atribuída a um menor teor de sacarose¹⁹, aliado a um menor teor de carboidratos livres em relação à espécie de *C. arabica*.

O comportamento de ambas as espécies foi semelhante em relação à degradação da sacarose durante o processamento térmico, ou seja, a perda de sacarose decorrente deste processo para *C. canephora* integral foi de 53%, enquanto que para a amostra de *C. arabica* integral foi de 56%. Nos cafés descafeinados as perdas foram de 77% em *C. canephora* e de 82% em *C. arabica*. Nas amostras analisadas, a partir da torra média, não foram encontrados níveis mensuráveis de sacarose, o que era esperado, já que a sacarose é degradada muito rapidamente durante o processamento térmico do café, e dependendo do grau de torrefação pode chegar a níveis inferiores ao limite de detecção do método empregada na análise²¹.

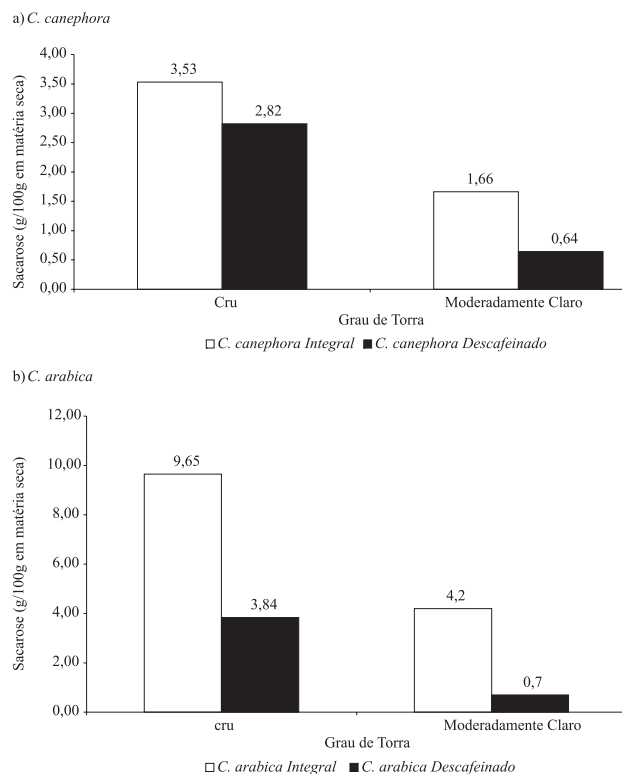


Figura 5. Teores de sacarose em amostras de café integral e descafeinado, antes e após a torrefação

Glicídios totais

A amostra de *C. arabica* apresentou cerca de 66,65 g% de glicídios totais, enquanto a amostra de *C. canephora*, 57,45 g% (Figura 6). Estes resultados estão em concordância com relatos de

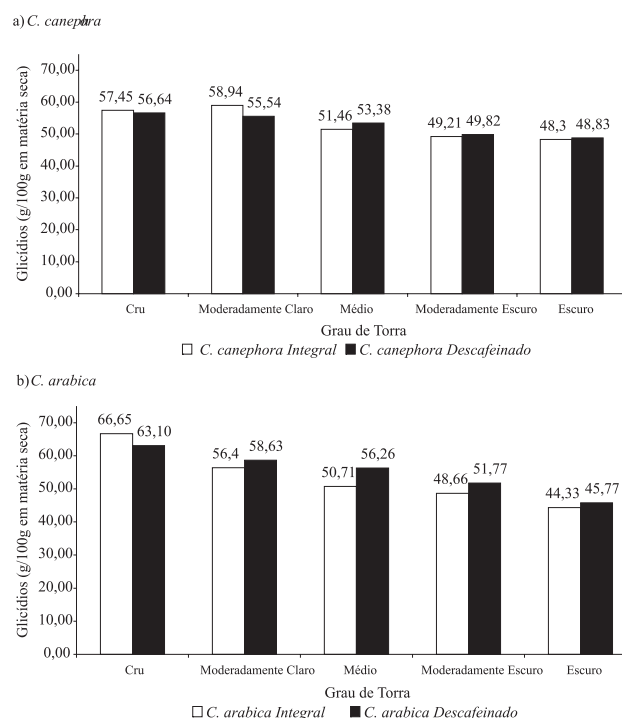


Figura 6. Teores de glicídios em amostras de café integral e descafeinado, antes e após a torrefação

que os polissacarídeos contribuem com mais de 50% da matéria seca dos grãos de café⁴².

Pode-se dizer que o processo de descafeinação com diclorometano aparentemente não afeta a composição de outros glicídios (excetuando a sacarose) pois as perdas dos glicídios totais corresponderam às de sacarose.

Após o processamento térmico, foram observadas perdas nos teores de glicídios totais decorrentes da perda de alguns glicídios como, por ex., a sacarose. A holocelulose é outro polissacarídeo que também sofre grandes perdas durante o processamento térmico, porém, não chegando a níveis tão drásticos como os da sacarose. Segundo Trugo²¹ o café cru possui aproximadamente 32% de holocelulose, que após um processamento drástico de torra chega a 16%, ou seja, uma redução de 50%.

Proteínas

Os teores de proteínas totais dos cafés crus integrais foram 9,07 g% em *C. arabica* e 8,58 g% em *C. canephora* (Figura 7), em concordância com dados apresentados na literatura (8,7 a 9,7 g%, para ambas espécies²³).

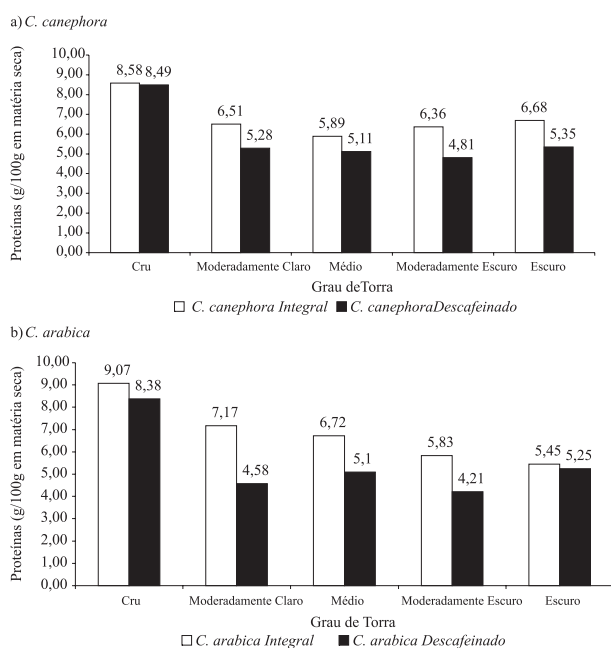


Figura 7. Teores de proteínas em amostras de café integral e descafeinado, antes e após a torrefação

Em ambas espécies, observa-se que o processo de descafeinação extrai proteínas, com perdas de 1% em *C. arabica* e 8% em *C. canephora*. Constata-se também que após o processamento térmico tais níveis foram reduzidos em ambas espécies, em conformidade com Clarke e Macrae, que encontraram perdas de 10% na torra moderadamente clara e de 20% na torra média. No presente trabalho, estes níveis encontram-se um pouco superiores na primeira torra, variando de 24 a 21% para *C. canephora* e *C. arabica*, respectivamente. Os teores subsequentes nas torras mais acentuadas mantêm o mesmo grau de perda em relação ao café cru. Na amostra de *C. arabica*, pode-se notar uma pequena elevação na porcentagem de perda, chegando a 30%.

Lipídios

Os teores de lipídios totais nas amostras de *C. arabica* e *C.*

canephora cruas integrais (12,8 e 6,7 g%, respectivamente) estão de acordo com os dados apresentados na literatura^{45,46}, que relataram valores de 11,4 e 6,1 g%, respectivamente, para amostras cruas integrais (Figura 8).

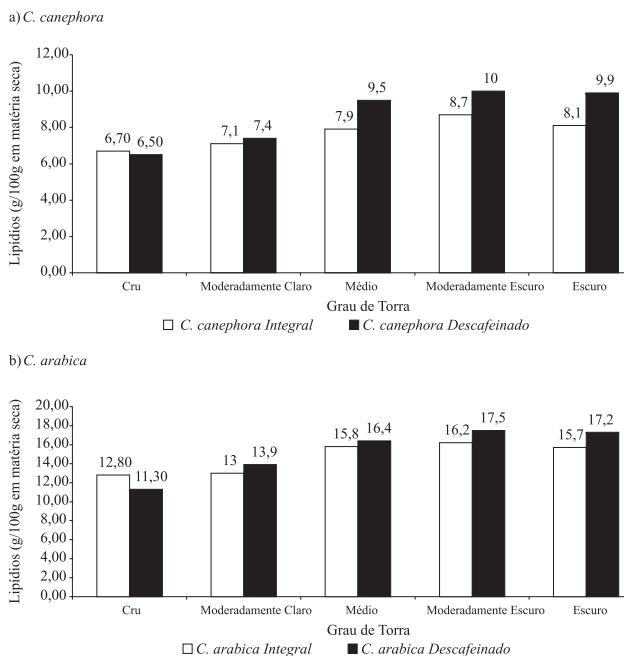


Figura 8. Teores de lipídios em amostras de café integral e descafeinado, antes e após a torrefação

O processo de descafeinação ocasionou perdas de 11,8 e 3% de lipídios totais nas amostras cruas de *C. arabica* e *C. canephora*, respectivamente, enquanto Lercker e colaboradores⁴⁵ obtiveram perdas de 8,8 e 7%, respectivamente. Entre os motivos que levam a esta discrepância de resultados, pode estar a diferença nos processos de descafeinação utilizados. Todavia, tal hipótese não pode ser discutida, pois o método utilizado para descafeinação das amostras de Lercker e colaboradores⁴⁵ não foi informado.

Tanto nas análises do presente trabalho, como nas realizadas por Lercker e colaboradores⁴⁵, verifica-se que as perdas na amostra de *C. canephora* foram menores que as de *C. arabica*. Segundo Clifford e Wilson¹⁹, existem lipídios livres e lipídios associados a proteínas. Na amostras de *C. canephora*, o teor de lipídios é menor, enquanto que o teor de proteínas é semelhante ao da espécie *C. arabica*. Provavelmente, tais evidências levam a uma menor quantidade de lipídios livres nos grãos da espécie *C. canephora*, fazendo com que a extração com solvente ocasione perdas inferiores em relação à espécie Arábica. Outra hipótese pode estar relacionada a uma parede celular mais aberta nos grãos de *C. canephora*, devido à presença do polissacarídeo arabinogalactana com ligações cruzadas mais alongadas⁴². Isso permite que, no momento da extração da caféina com diclorometano, outras interações de partição ocorram. É interessante ter em mente que tais lipídios estão mais associados às proteínas, ocasionando complexos com polaridade maiores e que, conseqüentemente, terão menos afinidade físico-química com o solvente.

Outra característica observada em ambas espécies, e também confirmada por Lercker e colaboradores⁴⁵, é o aumento do teor de lipídios com o processamento térmico, tanto nas amostras integrais quanto nas descafeinadas, com variação de 4 a 22%. Isto se deve à perda de massa ocasionada pela decomposição, lixiviação e volatilização de outras substâncias, e à estabilidade térmica desses

lipídios no café, ou seja, a composição relativa de lipídios (massa seca) acaba aumentando. Sabendo-se que a amostra de *C. canephora* possui o dobro de cafeína em relação à de *C. arabica*, esta hipótese é reafirmada pelo fato de que na amostra descafeinada de *C. canephora* tais teores se elevaram mais que no *C. arabica* descafeinado.

CONCLUSÕES

O processo de descafeinação com diclorometano ocasionou a modificação da composição química das espécies *C. arabica* e *C. canephora*. O teor de sacarose foi reduzido no processo de descafeinação por diclorometano, em ambas as espécies.

Os teores de ácidos clorogênicos totais também foram reduzidos, sendo maiores as perdas observadas no ácido 5-cafeoilquínico, o principal deles. Na amostra de *C. canephora*, o processo de descafeinação não ocasionou perdas de trigonelina, chegando estes teores a aumentarem relativamente em relação aos grãos integrais. Todavia, na amostra de *C. arabica*, o processo de descafeinação levou a perdas em relação ao integral, acompanhadas de uma degradação mais acentuada durante a torrefação. Os teores de lipídios e glicídios totais foram pouco afetados pelo processo de descafeinação, em ambas as espécies. Porém, o teor de proteínas sofreu maior influência da descafeinação, que se refletiu nas amostras torradas. A extração de diferentes compostos do café através do método de descafeinação mostrou particularidades no que se refere às propriedades físico-químicas de cada espécie, tanto nas amostras cruas quanto nas torradas. Tais modificações químicas podem acarretar não somente em modificações nas características sensoriais da bebida, como também em termos fisiológicos, que merecem investigação posterior.

A realização de um estudo comparativo, considerando modificações nas características químicas e sensoriais decorrentes da utilização de diferentes solventes será importante para que se possa identificar as menores perdas de compostos bioativos e precursores do "flavor" e, portanto, os produtos com melhor sabor e potencial atividade biofarmacológica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem e dedicam este trabalho ao querido Prof. L. C. Trugo, não só por sua orientação, mas pelas sementes de amor e sabedoria plantadas em cada um dos que tiveram o privilégio de conhecê-lo. Os autores agradecem também a M. C. Pinto da ABIC, pelo fornecimento das amostras e pelos parâmetros colorimétricos utilizados na indústria de café brasileira, à FAPERJ, ao CNPq e ao Consórcio Brasileiro de Pesquisa do Café – EMBRAPA, pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Durrant, K. L.; *J. Am. Pharm. Assoc.* **2002**, *42*, 625.
- Gilbert, R. M.; *Prog. Clin. Biol. Res.* **1984**, *158*, 1.
- Kawachi, I.; Colditz, G. A.; Stone, C. B.; *Br. Heart J.* **1994**, *72*, 269.
- D'Avanzo, B.; Santoro, L.; Nobill, A.; La Vecchia, C.; *Prev. Med.* **1993**, *22*, 219.
- Klatsky A.L.; Armstrong M.A.; *Am. J. Epidemiol.* **1992**, *136*, 1248.
- Klatsky, A. L.; Armstrong, M. A.; Freedman, G. D.; *Ann. Epidemiol.* **1993**, *3*, 375.
- Smith, A. P.; Kendrick, A. M.; Maben, A. L.; *Neuropsychobiology* **1992**, *26*, 198.
- Lieberman, H. R.; Wurtman, R. J.; Emde, G. G.; Roberts, C.; Covielle, I. L.G.; *Psychopharmacology* **1987**, *92*, 308.
- Roache, J. O.; Griffiths, R. R.; *Pharmacol. Biochem. Behav.* **1987**, *26*, 801.
- Nehlig, A.; *Neurosci. Biobehav. Rev.* **1999**, *23*, 563.
- Sholonsky, A. K.; Klatsky, A. L.; Armstrong, M. A.; *AEP* **2003**, *13*, 273.
- Toledo, L. B.; Barbosa, A. T.; *Classificação e degustação de café*, Rio de Janeiro, ABIC: Brasil, 1997, p. 20.
- Clifford, M. N. Em *Coffee Chemistry*; Macrae, R.; Clarke, R. J., eds.; Elsevier Applied Science Publishers: London, 1985, cap. 5.
- Trugo, L. C.; Macrae, R.; *Analyst* **1984**, *109*, 263.
- Moreira, R. F. A.; Trugo, L. C.; De Maria, C. A. B.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 195.
- Robinson, W. E. Jr.; Cordeiro, M.; Abdel-Malek, S.; Jia, Q.; Chow, S. A.; Reinecke M. G.; Mitchell W. M.; *Mol. Pharmacol.* **1996**, *50*, 846.
- Lekse, J. M.; Xia, L.; Stark, J.; Morrow, J. D.; May, J. M.; *Mol. Cell. Biochem.* **2001**, *226*, 89.
- De Maria, C. A. B.; Trugo, L. C.; Moreira, R. F. A.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 209.
- Dentan E. Em *Coffee Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage*; Clifford, M. N.; Wilson, K. C., eds.; Helm: London, 1985, cap. 12.
- Casal, S.; Oliveira, B. M.; Ferreira, M. A.; *Food Chem.* **2000**, *68*, 481.
- Trugo, L. C. Em ref. 13, cap. 3.
- Tressl, R.; Holzer, M.; Kamperschroer, H.; *10th International Scientific Colloque in Coffee* (ASIC), Salvador, Brasil, 1982.
- Folstar, P. Em ref. 13, cap. 6.
- Holsher, W.; Vitzthum, O. G.; Steinahrt, H.; *Café Cacao Thé* **1990**, *34*, 205.
- Ramalakshmi, K.; Raghavan, B.; *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1999**, *39*, 441.
- Menthe, J.; *Tea Coffee Trade J.* **1985**, *157*, 16.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemists, *Official methods of analysis*, 14th ed., 1984.
- Dubois, M.; Gilles, K. A.; Hamilton, J. N.; Rebers, P. A.; Smith, F.; *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 350.
- Trugo, L. C.; *Tese de Doutorado*, University of Reading, England, 1984.
- Trugo, L. C.; Macrae, R.; Dick, J.; *J. Sci. Food Agric.* **1983**, *34*, 300.
- Ruback, K.; *Dissertação de Mestrado*, Technische Universität, Berlin, 1969.
- Trugo, L. C.; Farah, A.; Cabral, L.; *Food Chem.* **1995**, *52*, 3850.
- Clifford, M. N.; *Proc. Biochem.* **1975**, 20.
- Shueh, H.; *6th International Scientific Colloque in Coffee* (ASIC), Bogotá, Colombia, 1973.
- Roffi, J.; *5th International Scientific Colloque in Coffee* (ASIC), Lisboa, Portugal, 1979.
- Clarke, J. Em *Encyclopedia of Food and Nutrition*; Caballero, B.; Trugo, L. C.; Finglas, P. M., eds.; Elsevier Applied Science Publishers: London, 2003, vol. 3, p. 1481.
- Waldhauser, S. S. M.; Baumann, T. W.; *Phytochemistry* **1996**, *42*, 985.
- Leloup, V.; Louvrier, R.; Liardon, R.; *16th International Scientific Colloque in Coffee* (ASIC), Kyoto, Japão, 1995.
- Martin, R.; Lilley, T. H.; Falshaw, C. P.; Haslam, E.; Begley, M. J.; Magnolato, D.; *Phytochemistry* **1987**, *26*, 273.
- Farah, A.; DePaulis, T.; Trugo, L. C.; Martin, P. R.; *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 1105.
- Macrae, R. Em ref. 13, cap. 4.
- Fischer, M.; Reimann, S.; Trovato, V.; Redgwell, R. J.; *Carbohydr. Res.* **2001**, *330*, 93.
- Trugo, L. C.; Macrae, R.; *10th International Scientific Colloque in Coffee* (ASIC), Salvador, Brasil, 1982.
- Campa, C.; Ballester, J. F.; Doubeou, S.; Dussert, S.; Haman, S.; Noirot, M.; *Food Chem.* **2004**, *88*, 39.
- Lercker, G.; Caboni, M. F.; Bertacco, G.; Turchetto, E.; Lucci, A.; Bartolomeazzi, R.; Frega, N.; Bocci, F.; *Industria Alimentari* **1996**, *35*, 1057.
- Franca, A. S.; Mendonça, J. C. F.; Oliveira, S. D.; *LWT* **2005**, *38*, 709.