

DISTRIBUIÇÃO DE ÁCIDOS CLOROGÊNICOS NOS PRINCIPAIS DEFEITOS DO CAFÉ

Adriana FARAH. E-mail: afarah@iq.ufrj.br, Mariana Costa MONTEIRO e Luiz Carlos TRUGO†.

Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos, Instituto de Química, UFRJ.

Resumo:

No processo de seleção dos grãos crus do café brasileiro, cerca de 20% da produção de café arábica é considerada imprópria em relação ao produto com qualidades técnicas para exportação, gerando um subproduto da indústria de baixo valor comercial. O conjunto de grãos defeituosos de café arábica mais predominantes e de maior impacto negativo sobre a qualidade da bebida é denominado PVA, devido à presença de grãos pretos, pretos verdes, verdes e ardidos, decorrentes da colheita por derriça. Os ácidos clorogênicos (CGA) são compostos fenólicos de relevância tanto por sua contribuição para o *flavor* quanto por seus potenciais benefícios à saúde humana. O objetivo deste estudo foi a determinação da distribuição dos ácidos clorogênicos nos defeitos do café e na mistura PVA. As análises de CGA foram realizadas por HPLC em fase reversa. Houve uma grande variação entre os teores de ácidos clorogênicos dos defeitos individuais crus. O teor de CGAs totais decresceu gradativamente com o grau de maturação, sendo mais alto no defeito verde escuro (87g/kg, base seca) e mais baixo no defeito preto (13g/kg, base seca). No entanto, a diferença entre os teores de CGA nas amosras de boa qualidade e no PVA foi pequena. Isso se deve provavelmente à compensação decorrente da mistura dos defeitos. A torrefação nas torras comumente utilizadas no Brasil (média-escura e escura) produziu uma perda de cerca de 83 a 98% de CGA, de modo que uma torrefação mais branda precisa ser utilizada na fabricação de um produto potencialmente benéfico à saúde.

Palavras-chave: Defeitos do café, *Coffea*, fenólicos, ácidos clorogênicos

CHLOROGENIC ACIDS DISTRIBUTION IN BRAZILIAN COFFEE DEFECTS

Abstract:

Coffee plays an important role in the world's economy, especially in producing and exporting countries such as Brazil. The non-discriminative harvest method used in Brazil results in crops with defects that may considerably affect the sensorial aspects of the beverage. Only about 80% of the arabica coffee produced in Brazil meet the international market standards. The other 20% are considered as defective beans, which are commercialized in the national market under the name of PVA (black, immature and sour defects). Chlorogenic acids (CGA) are phenolic compounds relevant due to their contribution to coffee flavor and to their potential bioactivity in humans. Considering the limited knowledge about the chemical composition of PVA, the goal of this study was to determine the distribution of the main CGA in arabica coffee defects, in comparison with non-defective arabica coffee. CGA analyses were performed by reverse-phase HPLC. There was a large variation among CGA contents of raw defects and good quality beans. The highest total CGA content was observed in very immature beans (87g/kg, dry weight beans) and decreased with maturation. Black defective beans showed the lowest total CGA content (13g/kg, dry weight beans). Nevertheless, the CGA content in PVA mixture was quite similar to that of non-defective beans, probably due to the mixture of the various defects. Roasting to dark-medium and dark degrees caused losses of 83 and 98% in total CGA, respectively. Therefore, lighter roasting degrees should be considered in the production of potentially healthy coffee products.

Key words: Coffee defects, *Coffea*, phenolic acids, chlorogenic acids

Introdução

O café constitui o segundo bem de consumo no mundo, sendo precedido apenas pelo petróleo. O Brasil é o primeiro produtor e exportador de grãos crus de café. Ainda assim, cerca de 20% da produção é considerada imprópria em relação ao produto com qualidades técnicas para exportação, gerando um subproduto da indústria nacional de baixo valor comercial. A colheita por derriça acaba por colher, além de frutos no ponto ótimo de maturação, aqueles ainda imaturos, que geram os defeitos verde claro e escuro, e os passados do ponto de maturação, que geram os defeitos pretos. Há também o defeito ardido, decorrente da fermentação dos grãos no pé ou durante o processo de lavagem e secagem dos grãos, e o defeito preto-verde, em que a película externa do grão imaturo oxida. A mistura dos defeitos de café arábica é denominada PVA. Sabe-se que estes defeitos exercem um impacto negativo sobre a qualidade do café. No entanto, o conhecimento sobre sua composição química, a partir da qual novas formas de aproveitamento deste subproduto poderão ser exploradas, é limitado. Os ácidos clorogênicos (CGA) são compostos fenólicos de relevância tanto por sua contribuição para o *flavor* da bebida, quanto por seus potenciais benefícios à saúde humana (Farah, 2004; Farah *et al*, 2005). Os principais subgrupos encontrados no café são os ácidos cafeoilquínicos (CQA), os dicafeoilquínicos (diCQA) e os feruloilquínicos (FQA). Dada a importância desse grupo de compostos fenólicos e a insuficiente informação a respeito de sua composição nos defeitos do

café, o principal objetivo deste trabalho foi a determinação da distribuição dos ácidos clorogênicos nos principais defeitos do café, bem como na mistura PVA.

† *In memoriam*

Material e Métodos

As seguintes amostras de café arábica foram obtidas de produtores da região de São Paulo, através da ASSICAFÉ: defeitos preto, preto-verde, verde claro, verde escuro e ardido; mistura de rejeitos contendo PVA (denominada PVA); amostras de café arábica classificadas como boa e muito boa. As amostras de muito boa qualidade, de boa qualidade, e de PVA foram torradas em torrador elétrico, em laboratório, a 210°C, para obtenção dos pontos de torra médio-escuro (ou convencional mais) e escuro (ou extra forte), os mais consumidos na indústria brasileira. Como padrões colorimétricos utilizou-se os discos de cor nº 55 e 45 do “Roast Color Classification System”, de acordo com os padrões da ABIC, para obtenção dos pontos de torra médio-escuro e escuro, respectivamente.

As extrações dos CGA foram realizadas de acordo com Trugo (1984), utilizando-se metanol a 40%. As análises foram realizadas por HPLC, utilizando-se coluna Rexchrom C-18 (Regis, USA) e um gradiente de ácido cítrico a 10mM e metanol, segundo descrito em Farah *et al* (2005), adaptado de Trugo (1984). Os teores de umidade foram determinados de acordo com os métodos da A.O.A.C no.15031 (1990).

Os resultados foram analisados por ANOVA (Statistica, versão 7.0), sendo consideradas significativas diferenças cujo $p < 0,05$.

Resultados e Discussão

Caracterização dos grãos crus - Houve uma grande variação nos teores de CGA totais observados nas amostras estudadas, sendo que o defeito verde escuro apresentou o maior teor de CGA totais (86,5 gkg⁻¹), enquanto o defeito preto apresentou o menor teor (13,3 gkg⁻¹) (Tabela 1a). A Figura 1 mostra os teores de CGA totais nos defeitos organizados de acordo com os estádios de maturação. As amostras preto-verde e ardido não foram incluídas. Podemos observar que na medida em que os frutos amadurecem, ocorre uma diminuição gradual nos teores de CGA. Um alto teor de CGA, principalmente de 5-CQA, foi previamente correlacionado com má qualidade da bebida classificada pela prova de xícara (Farah, 2004).

Ainda na Tabela 1a, a distribuição percentual dos CQA, FQA e diCQA em relação aos teores totais de CGA foi semelhante nas amostras estudadas. Os percentuais de CQA variaram de 83% (no defeito preto) a 86% (no defeito verde claro), sendo os percentuais mais elevados observados nas amostras imaturas. Os percentuais de FQA variaram de 4,4% (na amostra arábica de boa qualidade) a 6,5% (no defeito preto). Os percentuais de diCQA variaram de 9,3% (no defeito verde claro) a 11,4% (no defeito ardido), sendo os menores teores observados nas amostras imaturas. Ohiokepai *et al* (1982) relataram que a adição de diCQA conferiu um sabor desagradável ao café de boa qualidade. No entanto, os teores relativos de diCQA na amostra de muito boa qualidade e de boa qualidade (cerca de 11%) foram semelhantes aos das amostras de defeito preto, defeito capital do café, e ardido.

Os teores dos isômeros individuais dos CGA nos defeitos, nas amostras de boa qualidade e no PVA estão descritos na tabela 1b. O ácido 5-cafeoilquinico (5-CQA), como era de se esperar, foi o principal CGA em todas as amostras estudadas (cerca de 50 a 75% dos CGA totais). Os teores variaram de 56 g/kg (bs) no defeito verde escuro a 6 g/kg (bs) no defeito preto, sendo de 40 g/kg (bs) na amostra de muito boa e boa qualidade. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos por Mazzafera (1999), que comparando uma amostra de boa qualidade aos defeitos verde e preto-verde, observou que os teores de fenóis totais e de 5-CQA foram maiores no defeito verde, em relação à amostra de boa qualidade, embora a diferença não tenha sido tão acentuada, o que pode dever-se à menor sensibilidade do método de extração e análise utilizado pelo autor. França *et al* (2004) também encontraram um teor inferior de 5-CQA no defeito preto, em relação ao defeito verde e à amostra de boa qualidade.

A distribuição percentual dos diferentes isômeros dos CGA foi semelhante nas amostras de boa qualidade e nos defeitos verde claro e preto-verde. Os defeitos ardido e preto apresentaram um aumento percentual de até 25% nos isômeros 3-CQA, 4-CQA e 4-FQA, comparados aos outros defeitos e às amostras de boa qualidade. Isso se deve, provavelmente, à isomerização do 5-CQA e do 5-FQA que ocorre no processo fermentativo, no caso do defeito ardido, ou por ocasião do envelhecimento do fruto, no caso do defeito preto. As implicações decorrentes deste fato ainda precisam ser elucidadas, tanto em termos absorptivos no organismo humano, quanto em termos sensoriais. O PVA também apresentou um pequeno aumento (cerca de 6%) nos teores dos isômeros dos CQA de posição 3- e 4-, em relação às amostras de boa qualidade, provavelmente devido à presença dos defeitos preto e ardido na mistura. Em termos gerais, devido à mistura de defeitos com teores maiores e menores de CGA do que as amostras de boa qualidade, os teores finais de CGA totais foram semelhantes aos teores encontrados nas amostras sem defeitos. No entanto, ao se avaliar a possibilidade de adição de PVA aos grãos de boa qualidade outros aspectos devem ser considerados, tais como a possível presença de compostos voláteis indesejáveis e de toxinas provenientes da ação de microorganismos sobre os grãos defeituosos.

Os teores de umidade nas amostras de boa qualidade e nos defeitos constituintes do PVA estão descritos na Tabela 2. Entre todas as amostras cruas, os defeitos preto e preto-verde apresentaram os maiores teores de umidade (11,0 e 10,3%, respectivamente), enquanto o menor teor foi encontrado na amostra boa (8,1%). Teores altos de umidade facilitam o desenvolvimento de microorganismos nos grãos, o que pode contribuir negativamente tanto para a saúde do consumidor

quanto para o *flavor* do produto final. Mazzafera (1999) observou um maior teor de umidade na amostra de boa qualidade em relação aos defeitos verde e preto-verde, o que não foi observado neste trabalho.

Tabela 1a – Teores de ácidos clorogênicos totais nas amostras cruas de café arábica de boa qualidade e em PVA. MB – amostra muito boa; B – amostra boa; PVA – mistura de defeitos; VC – verde claro; VE – verde escuro; PV – preto-verde; P – preto; A – ardido. CQA: ácido cafeoilquínico; FQA: ácido feruloilquínico; diCQA: ácido dicafeoilquínico. Resultados expressos em g kg⁻¹, base seca.

Amostra	Total CQA	% CQA	Total FQA	% FQA	Total diCQA	% diCQA	Total CGA
MB	50,28±0,45	84,6	2,71±0,08	4,6	6,43±0,12	10,8	59,42±0,53
B	53,24±0,81	84,0	2,76±0,06	4,4	7,05±0,06	11,0	63,05±0,90
PVA	54,57±0,77	85,0	3,25±0,03	5,1	6,24±0,20	9,7	64,05±0,94
VC	65,59±0,17	86,0	3,66±0,05	4,8	7,06±0,11	9,3	73,32±0,32
VE	73,90±0,31	85,4	4,37±0,05	5,0	8,24±0,06	9,5	86,51±0,30
PV	65,55±0,54	85,4	3,44±0,09	4,5	7,79±0,24	10,1	76,78±0,69
P	11,05±0,32	83,0	0,87±0,03	6,5	1,38±0,01	10,3	13,30±0,34
A	57,90±0,67	83,4	3,58±0,20	5,1	7,92±0,03	11,4	69,40±0,84

Tabela 1b – Teores de ácidos clorogênicos individuais nas amostras cruas de café arábica de boa qualidade e em PVA. MB – amostra muito boa; B – amostra boa; PVA – mistura de defeitos; VC – verde claro; VE – verde escuro; PV – preto-verde; P – preto; A – ardido. CQA: ácido cafeoilquínico; FQA: ácido feruloilquínico; diCQA: ácido dicafeoilquínico. Resultados expressos em g kg⁻¹, base seca. Médias de triplicatas de extração ± desvio padrão.

Amostra	3-CQA	4-CQA	5-CQA	4-FQA	5-FQA	3,4-diCQA	3,5-diCQA	4,5-diCQA
MB	4,34±0,05	5,99±0,08	39,95±0,32	0,48±0,04	2,23±0,06	1,44±0,03	3,81±0,11	1,18±0,04
B	5,60±0,17	7,15±0,26	40,49±0,41	0,49±0,03	2,27±0,03	1,98±0,02	3,42±0,03	1,65±0,02
PVA	7,02±0,15	8,85±0,10	38,70±0,53	0,74±0,05	2,50±0,03	1,95±0,05	2,13±0,06	2,16±0,11
VC	5,74±0,01	8,42±0,05	48,44±0,11	0,66±0,02	3,01±0,03	1,95±0,03	2,91±0,03	2,20±0,05
VE	7,65±0,09	10,60±0,05	55,64±0,17	0,79±0,01	3,58±0,04	2,48±0,01	3,28±0,04	2,48±0,03
PV	5,93±0,11	8,66±0,42	50,96±0,19	0,60±0,01	2,83±0,09	2,10±0,07	3,46±0,10	2,23±0,07
P	2,25±0,09	2,57±0,07	6,24±0,18	0,34±0,02	0,53±0,01	0,47±0,01	0,45±0,01	0,45±0,02
A	8,53±0,06	10,49±0,08	38,88±0,53	0,90±0,06	2,68±0,15	2,58±0,02	2,65±0,03	2,69±0,06

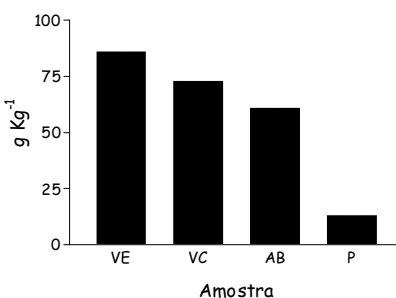


Figura 1 – Teores de ácidos clorogênicos totais nos defeitos organizados de acordo com os estádios de maturação.

Tabela 2 – Teores de umidade nas amostras cruas de café arábica de boa qualidade, nos defeitos isolados e em PVA. MB – amostra muito boa; B – amostra boa; PVA – mistura de defeitos; VC – verde claro; VE – verde escuro; PV – preto-verde; P – preto; A – ardido. Médias de triplicatas de determinação ± desvio padrão.

Amostra	Umidade(%)
MB	9,15 ± 0,13
B	8,05 ± 0,07
PVA	8,39 ± 0,08
VC	8,70 ± 0,01
VE	8,33 ± 0,08

PV	10,32 ± 0,09
P	11,04 ± 0,05
A	9,08 ± 0,06

Caracterização dos grãos torrados – As amostras de muito boa qualidade, de boa qualidade, e de PVA foram torradas a 210° C, nas torras médio-escuro ou convencional mais, e escura, ou extra-forte que são as mais encontradas no mercado brasileiro. As Tabelas 3a e 3b apresentam os teores de CGA totais e individuais, respectivamente, nas amostras cruas e torradas de café arábica de boa qualidade e no PVA. A torrefação nas torras mais comumente utilizadas no Brasil produziu perdas de cerca de 83 a 98% dos CGA, tanto nas amostras de boa qualidade quanto em PVA. Embora a distribuição dos isômeros tenha mostrado uma pequena diferença na amostra de PVA, comparando-a às amostras de boa qualidade, a adição de percentuais desta mistura às amostras de boa qualidade na preparação de *blends* de menor valor comercial não deveria ocasionar mudanças importantes no que diz respeito aos teores de CGA. No caso da preparação de um *blend* de café arábica potencialmente mais saudável, no que diz respeito aos compostos fenólicos, torras mais brandas precisam ser consideradas. A utilização de torras mais brandas também diminui a possibilidade da formação de compostos potencialmente prejudiciais à saúde como o benzo(a)pireno (Wood *et al*, 1982 e Huang *et al*, 1985). As lactonas dos ácidos clorogênicos, que contribuem de forma importante para o amargor e, consequentemente, para o *flavor* da bebida, e que possuem potencial efeito fisiológico no organismo humano, também são degradadas em torrefações drásticas. (Farah *et al* 2005).

A umidade das amostras analisadas decresceu, como esperado, de cerca de 8,5% a 1,5% durante a torrefação até a torra escura.

Tabela 3a – Teores de ácidos clorogênicos totais nas amostras de café arábica de boa qualidade e de PVA, cruas (C) e torradas nos pontos de torra médio-escuro (TM) e escuro (TE). MB – amostra muito boa; B – amostra boa; PVA – mistura de defeitos. CQA: ácido cafeoilquínico; FQA: ácido feruloilquínico; diCQA: ácido dicafeoilquínico; CGA: ácidos clorogênicos. Resultados expressos em g kg⁻¹, base seca. Nd: Não detectado.

Amostra	Total CQA	Total FQA	Total diCQA	Total CGA
MB –C	50,28±0,45	2,71±0,08	6,43±0,12	59,42±0,53
MB –TM	9,17±0,18	0,48±0,06	0,48±0,02	10,12±0,12
MB –TE	2,20±0,04	0,15±0,00	Nd	2,35±0,04
B –C	53,24±0,81	2,76±0,06	7,05±0,06	63,05±0,90
B- TM	3,39±0,03	0,20±0,01	0,22±0,01	3,81±0,04
B –TE	1,49±0,02	0,08±0,00	Nd	1,57±0,02
PVA-C	54,57±0,77	3,25±0,03	6,24±0,20	64,05±0,94
PVA –TM	3,44±0,51	0,24±0,00	0,19±0,01	3,88±0,51
PVA-TE	0,95±0,03	0,06±0,00	Nd	1,01±0,03

Tabela 3b – Teores de ácidos clorogênicos individuais nas amostras de café arábica de boa qualidade e de PVA, cruas (C) e torradas nos pontos de torra médio-escuro (TM) e escuro (TE). MB – amostra muito boa; B – amostra boa; PVA – mistura de defeitos. CQA: ácido cafeoilquínico; FQA: ácido feruloilquínico; diCQA: ácido dicafeoilquínico. Resultados expressos em g kg⁻¹, base seca. Nd: Não detectado.

Amostra	3-CQA	4-CQA	5-CQA	4-FQA	5-FQA	3,4-diCQA	3,5-diCQA	4,5-diCQA
MB – C	4,34±0,05	5,99±0,08	39,95±0,32	0,48±0,04	2,23±0,06	1,44±0,03	3,81±0,11	1,18±0,04
MB –TM	2,05±0,02	2,57±0,05	4,54±0,12	0,19±0,03	0,29±0,04	0,14±0,01	0,08±0,00	0,26±0,02
MB –TE	0,48±0,01	0,61±0,01	1,10±0,03	0,07±0,00	0,08±0,00	Nd	Nd	Nd
B – C	5,60±0,17	7,15±0,26	40,49±0,41	0,49±0,03	2,27±0,03	1,98±0,02	3,42±0,03	1,65±0,02
B – TM	0,78±0,02	0,96±0,01	1,65±0,02	0,10±0,01	0,10±0,00	0,05±0,00	0,02±0,00	0,15±0,02
B –TE	0,33±0,00	0,42±0,01	0,74±0,02	0,04±0,00	0,04±0,00	Nd	Nd	Nd
PVA- C	7,02±0,15	8,85±0,10	38,70±0,53	0,74±0,05	2,50±0,03	1,95±0,05	2,13±0,06	2,16±0,11
PVA –TM	0,61±0,46	1,07±0,02	1,76±0,05	0,11±0,01	0,13±0,01	0,07±0,01	0,02±0,01	0,10±0,01
PVA –TE	0,21±0,01	0,25±0,02	0,50±0,03	0,03±0,00	0,04±0,00	Nd	Nd	Nd

Conclusões

Houve uma grande variação entre os teores de ácidos clorogênicos totais (13 a 87 g kg⁻¹, base seca) dos defeitos individuais crus. Considerando-se os defeitos verde claro, verde escuro, as amostras colhidas no ponto (café bom) e o defeitos preto, os teores dos ácidos cafeoilquínicos, dicafeoilquínicos e feruloilquínicos diminuíram gradualmente com o amadurecimento dos grãos. Apesar da grande variação ocorrida entre os teores de ácidos clorogênicos dos defeitos, houve apenas uma pequena diferença entre os teores observados nas amostras de boa qualidade e de PVA, provavelmente devido à compensação decorrente da mistura dos defeitos. A torrefação nas torras comumente utilizadas no Brasil (média-escuro e escuro) produziu uma perda de cerca de 83 a 98% de CGA, de modo que uma torrefação mais branda precisa ser utilizada na preparação de um produto potencialmente benéfico à saúde. Embora a distribuição dos isômeros tenha mostrado uma pequena diferença na amostra de PVA, comparando-a às amostras de boa qualidade, a adição de percentuais desta mistura às amostras de boa qualidade na preparação de *blends* de menor valor comercial não deveria ocasionar mudanças importantes no que diz respeito aos teores de CGA. Tendo em vista a falta de informação a respeito da composição química dos defeitos do café na literatura, seria interessante que um maior número de amostras de defeitos e de PVA, provenientes de colheitas e regiões diferentes fossem estudados numa mesma ocasião.

Referências bibliográficas

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (A.O.A.C.) (1990). Official methods of analyses of the Association of Official Analytical Chemists. 15th ed. Washington.

Farah, A. (2004) Tese de Doutorado. UFRJ, Instituto de Química.

Farah, A; de Paulis, T; Trugo, LC; Martin, PR (2005). Effect of roasting on the formation of chlorogenic acid lactones in coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (5): 1505-13

França, AS, Oliveira, L; Mendonça, JCF; Silva, X. (2004) *Food Chemistry*, 90 (2005): 89-94

Huang, MT; Chang, RL; Wood, AW; Newmark, HL; Sayer, JM; Yagi, H; Jerina DM; Conney, AH. (1985) *Carcinogenesis*, 6 :237-242.

Mazzafera, P. *Food Chemistry* 64 (1999): 547-554.

Ohiokpehai, O; Brumen, G& Clifford, MN. (1982). *X Colloque Scientifique International sur la Chimie du Café, Salvador, Brasil* (pp177-185).

Trugo, L C (1984). PHD thesis, University of Reading, UK.

Wood AW; Hunag, MT; Chang, RL; Newmark, HL; Lehr, RE; Yagi, H; Sayer, JM; Jerina, DM e Conney, AH (1982). *Proc. Natl. Acad. Sci, USA, (Biochemistry)* 79:(5):513-17.