

PERFIL DE AMINOÁCIDOS NOS FRUTOS VERDES DO CAFEIRO PROCESSADOS POR VIA SECA E VIA ÚMIDA

Flávio Meira Borém¹, Eduardo Carvalho Dias², Mário César Guerreiro³, Rosemary Gualberto Fonseca Alvarenga Pereira⁴, Pedro Damasceno Oliveira⁵, Gilberto Westin Nobre⁶, Juliana Barbosa Neves⁷

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciência dos Alimentos, Lavras, Minas Gerais.

¹ Professor, D.Sc., Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG flavioborem@ufla.br

² Doutorando, M.Sc., DCA, UFLA, Lavras, MG ecdias1@ig.com.br

³ Professor, D.Sc., Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras. guerrero@ufla.br

⁴ Professora, D.Sc., Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras - MG rosegfap@hotmail.com

⁵ Aluno Mestrado, Departamento de Engenharia Agrícola, UFLA damascenoeng@yahoo.com.br

⁶ Pesquisador, D.Sc., Universidade Federal de Lavras, UFLA gilbertonobre@navinet.com.br

⁷ Doutoranda, M.Sc., Universidade Federal de Lavras - MG juklyneves2002@yahoo.com.br

RESUMO: O café natural produzido no Brasil apresenta um padrão de qualidade extremamente variável, sendo que ao longo de toda a colheita apresenta frutos em diferentes estados de maturação. Os frutos imaturos são um componente obrigatório no Brasil independentemente da forma de processamento. As operações pós-colheita podem minimizar este problema desde que corretas técnicas de processamento sejam aplicadas. O descascamento do café verde imaturo surgiu como uma forma de melhorar a qualidade deste e obter um maior valor agregado para esse café. O sabor e o aroma do café torrado são alguns dos principais atributos relacionados à sua qualidade. No entanto, o desenvolvimento destas características durante a torração varia, entre outros fatores, em função da presença dos aminoácidos nos frutos verdes de café. Estes compostos atuam como precursores de substâncias aromáticas e voláteis; enquanto que a asparagina produz a acrilamida, uma substância potencialmente prejudicial à saúde. Os aminoácidos foram analisados por cromatografia em fase reversa após a derivatização com fenilisotiocianato e a detecção realizada por ultravioleta. No perfil de aminoácidos, a asparagina apresentou níveis superiores quando os frutos imaturos do cafeeiro foram processados por via seca em comparação com o processamento via úmida.

Palavra-chave: café, processamento, aminoácidos, asparagina, acrilamida

ABSTRACT: The quality of natural coffee produced in Brazil is quite variable. During harvest, fruits at different stages of maturation can be found. Unripe fruits are naturally present in Brazil's post harvest. Wet processing can effectively used. Nevertheless, an unripe portion of fruit with low quality will be produced. Mechanical depulping of immature coffee appears to be a potential way of improving its quality. Amino acids contribute to the development of typical aroma during roasting, which is considered as the major attribute related to coffee quality. These compounds act as precursor of aromatic and volatile substances while the asparagine produces acrylamide, a potentially harmful substance during the course of Maillard reaction. The amino acids were analyzed by reversed phase chromatography after derivatization with phenylisothiocyanate and ultraviolet detection. Amino acids profile of the immature coffee beans, asparagine is presented superior levels when immature coffee fruits were processed by dry processing in comparison with wet processing.

Key-words: coffee, processing, aminoacids, asparagine, acrylamide

INTRODUÇÃO

No Brasil, a presença do defeito verde nos lotes comerciais de café é, quantitativamente, um dos principais problemas para a oferta de cafés de melhor qualidade, tendo em vista a predominância da derriça completa na colheita e no processamento por via seca. O café colhido no estágio de maturação verde apresenta aspecto de pior qualidade, quando comparado aos frutos colhidos maduros. Até o momento, a tecnologia mais viável para a remoção dos frutos verdes é o descascamento dos frutos maduros (Teixeira, 1984). No entanto, após essa operação, o lote formado predominantemente por frutos verdes possui baixo potencial para se produzir cafés com boa qualidade, colocando, muitas vezes em questionamento, a viabilidade do descascamento. No entanto, essa viabilidade econômica pode ser comprometida em razão da quantidade de frutos verdes e do deságio pago para os lotes formados somente com esse tipo de café (Borém, 2008). O descascamento do café verde imaturo surgiu como uma forma de melhorar a qualidade do verde e, conseqüentemente, obter um maior valor agregado para esse café. Além de não permitir a fermentação e favorecer uma secagem mais uniforme, a amostra do café verde descascado apresenta poucos defeitos verdes, reduzindo, assim, significativamente, a porcentagem de PVA (preto, verde e ardido). Além da redução do número de defeitos, ocorrerá agregação de valor ao produto (Borém et al., 2005).

A escolha adequada do método, bem como as práticas durante a operação de secagem dos grãos de café, são essenciais para a obtenção de um produto de qualidade superior. A constituição química do grão de café poderá ser modificada durante o processamento e a secagem do café, devido às transformações físicas, químicas, bioquímicas e fisiológicas que podem ocorrer (Mazzafera & Purcino, 2004). No café, os carboidratos e os aminoácidos são os principais constituintes que contribuem para a formação do sabor e do aroma típico durante a torração. Os diferentes processos metabólicos que ocorrem na pós-colheita do café dependem do método de processamento. Essas alterações no metabolismo irão resultar em diferenças químicas, bioquímicas e, conseqüentemente, na quantidade dos componentes precursores do sabor e do aroma e demais substâncias presentes no grão que irão determinar a qualidade final do café.

As reações bioquímicas que ocorrem na pós-colheita dos grãos de café interferem significativamente na qualidade e na quantidade de aminoácidos livres (Selmar et al. 2002; Bytof, 2003). O conteúdo total de proteína e de aminoácidos livres é notadamente maior em cafés processados via seca do que no processamento dos grãos via úmida (Selmar et al. 2002). Essas diferenças, segundo (Bytof, 2003), ocorrem principalmente devido a uma maior quantidade de ácido glutâmico na constituição dos grãos de café processados via seca, em comparação aos grãos processados via úmida. O metabolismo dos frutos e das sementes do café torna-se mais ativo quando esses são processados pela via úmida (Bytof et al., 2005). A importância na alteração de aminoácidos e peptídeos está no fato de eles participarem na formação de compostos voláteis responsáveis pelo sabor e aroma do café.

Em análises qualitativas, (Mazzafera, 1998) constatou que a asparagina é o principal aminoácido presente nos grãos imaturos. Os aminoácidos livres apresentam-se em maiores quantidades nos grãos de café imaturos, em comparação com os frutos cerejas. Entre os aminoácidos presentes no grão cru, a asparagina é o principal precursor da acrilamida, substância potencialmente cancerígena, e os teores desse aminoácido no grão de café tornam-se relevantes, pois sua concentração apresenta-se ainda maior nos frutos verdes imaturos. A asparagina atua como um substrato para algumas reações enzimáticas na forma solúvel e apresenta uma contribuição durante as alterações fisiológicas da planta, estabelecendo uma combinação ideal para o acúmulo de compostos em situações adversas (Jia et al., 2001).

Durante a torração do café, açúcares e compostos nitrogenados (proteínas, peptídeos e aminoácidos) reagem formando pirazinas, importantes para o desenvolvimento do aroma. Entretanto, outros compostos também poderão ser formados nessa fase, inclusive substâncias como

a acrilamida, na reação de Maillard entre aminoácidos e açúcares redutores. A presença da acrilamida em alimentos pode representar riscos à saúde humana, incluindo o consumo de café. O potencial toxicológico da acrilamida em alimentos está relacionado não somente à presença de seus precursores, asparagina e açúcares redutores, mas também com as concentrações desses compostos na matéria-prima, que podem variar significativamente entre diferentes espécies e práticas de cultivo e processamento.

MATERIAL E MÉTODOS

Frutos do cafeeiro (*Coffea arabica* L.) da variedade Topázio, cultivados na UFLA, safra 2006/2007, foram colhidos sobre pano. Após a limpeza e separação hidráulica, a porção formada pelos frutos cereja e verde foi descascada sem o contrapeso que regula a pressão de descascamento, permitindo a saída de, no máximo, 10% de frutos maduros, juntamente com os frutos verdes. A mistura de café verde não descascado, com um percentual de máximo 10% de cereja, constituiu-se na testemunha do experimento. Parte dessa mistura de frutos foi descascada em seguida com o contrapeso, regulando a pressão de acordo com (Borém et al., 2005), resultando em uma parcela de café verde descascado e outra parcela de café verde não descascado. Outra parte da mistura formada por café verde, proveniente do descascamento, foi deixada em repouso em duas caixas de 1.000 litros, uma contendo água e a outra sem água por um período de 12 horas. Após esse período, os frutos foram descascados com o contrapeso, regulando-se a pressão de acordo com (Borém et al., 2005), resultando em uma parcela de café verde descascado e outra parcela de café verde não descascado. Estudou-se neste trabalho a interferência do descascamento dos frutos verdes e sua interação com a imersão ou não em água por 12 horas (Borém et al., 2005). A secagem da testemunha e das demais parcelas experimentais foi realizada em terreiros de concreto em camadas finas com revolvimento durante o dia, até o café atingir 11% (b.u.) de teor de água.

As amostras de café verde imaturo foram beneficiadas em um descascador e foram processadas em um moinho analítico com refrigeração durante 2 minutos para a obtenção de uma granulometria bem fina. Foi realizada uma segunda moagem em um moinho tipo bola, utilizando nitrogênio líquido durante 1 minuto e as amostras foram congeladas. Para a determinação do perfil de aminoácidos, foi utilizada a metodologia proposta por (White et al., 1986). As amostras de café foram pesadas completando com uma solução 80% v/v de metanol/HCl 0,1M. Foi adicionado o padrão (AAAB) dentro do tubo de hidrólise. Cerca de 5 mL foram retirados e filtrados em filtro millipore de 0,22 µm. Foram medidos 40 µL para cada nível dos padrões e das amostras e transferidos para os tubos de vidro de 8x50 mm para proceder a derivatização. Após o processo de secagem, foi removido o tubo do vial de secagem, adicionando-se uma solução derivatizante com PITC (fenilisotilcianato).

Após a preparação das soluções eluentes, as amostras foram colocadas no vial e injetadas no cromatógrafo previamente condicionado. A temperatura na coluna LUNA C18 100Å 5µ 250x 4,6mm 00G-4252-EQ deve estar em torno de 50°C e a detecção foi realizada através do comprimento de onda de 254 nm por ultravioleta (UV). A quantificação foi determinada por calibração interna multinível, com auxílio do ácido -aminobutírico (AAAB) como o padrão interno.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o processo de secagem no terreiro, modificações na constituição dos grãos podem ocorrer em resposta à ação de vários fatores, como a temperatura, tempo de exposição, variações do clima e a variedade, contribuindo para determinar a qualidade final do café. Nesse sentido, a secagem dos frutos imaturos, realizada nesse trabalho, foi conduzida em condições adequadas de temperatura e umidade relativa, durante esse período, não houve variações climáticas que pudessem interferir negativamente na qualidade do café, obtendo-se grãos de café de aspecto uniforme.

Mazzafera (1998) verificou um alto conteúdo de aminoácidos nos grãos verdes imaturos, comparando-os com os grãos de café maduros e pretos verdes. De um modo geral, acredita-se que a variação observada no perfil de aminoácidos para os diferentes tipos e formas dos procedimentos realizados no processamento dos grãos crus do café imaturo ocorreu principalmente em razão do estresse metabólico apresentado nos grãos durante o período da pós-colheita.

De acordo com (Hanson & Hitz, 1982), o ajuste metabólico nas plantas para um déficit hídrico pode ser observado em duas formas distintas: a primeira seria um desarranjo da condição estabilizada da planta, induzido por uma ação da tensão, em um ponto susceptível do metabolismo; na segunda forma, as alterações podem ocorrer em um senso adaptável, envolvendo a regulação dos processos metabólicos, em que o período de sobrevivência é aumentado durante ou após a tensão osmótica.

Durante o ajuste no metabolismo do nitrogênio na planta, em decorrência do déficit hídrico, (Stewart & Larher, 1980) encontraram um maior acúmulo de aminoácidos. Na condição do estresse hídrico, ocorre um decréscimo na síntese de proteínas, que deverá refletir com o aumento dos níveis de aminoácidos livres. Esse aumento de aminoácidos livres poderá contribuir para a tolerância da planta durante o déficit hídrico, principalmente para a síntese de algumas enzimas específicas (Navarri-Izzo, 1990).

Observou-se, no presente trabalho, que as condições específicas de cada procedimento realizado na pós-colheita influenciaram diferentemente no metabolismo dos frutos do cafeeiro, resultando em alterações químicas e bioquímicas que determinaram as diferenças na composição química dos grãos de café.

Essas diferenças na constituição dos grãos de café podem estar relacionadas, entre outros fatores, à indução ou inibição dos processos de germinação, dependendo da presença ou não da casca dos frutos, conforme relatado por (Bytof, 2003).

CONCLUSÃO

No perfil de aminoácidos, a asparagina apresentou níveis superiores quando os frutos imaturos do cafeeiro foram processados por via seca em comparação com o processamento via úmida, contribuindo para minimizar a formação de potenciais componentes químicos prejudiciais à saúde, por meio da adequação dos procedimentos pós-colheita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BYTOF, G. **Einfluss der Nacherntebehandlung auf die Qualität_sauspr_gung bei Arabica-Kaffee (*Coffea arabica L.*)**. 2003. PhD Thesis. TU Brau.
- BYTOF, G.; KNOPP, S.E. ; SCHIEBERLE, P.; TEUTSCH, I.; SELMAR, D. Influence of processing on the generation of g-aminobutyric acid in green coffee beans. **European Food Research and Technology**, v.220, p.245-250, 2005.
- BORÉM, F. M. **Pós-colheita do café**. Lavras: UFLA, 2008. v.1. 631 p.
- BORÉM, F. M.; REINATO, REINATO, C. H. R.; SILVA, P.; FARIA, L. F. Processamento e Secagem dos Frutos Verdes do Cafeeiro. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 5, n. 9, p. 19-24, 2005.
- JIA, M.; KEUTGEN, N.; MATSUHASHI, S.; MITZUNIWA, C.; ITO, T.; FUJIMURA, T.; HANSON, A.D.; HITZ, W.D. Metabolic responses of mesophytes to plant water deficits. **Annual Review of Plant Physiology**, v.33, p.163-303, 1982.
- MAZZAFERA, P.; PURCINO R.P. Post-harvest processing methods and physiological alterations in the coffee fruit. In: ASIC COLLOQUIUM, 20., 2004, Bangalore. **Proceeding...** Bangalore, Índia: ASIC, 2004. CD-ROM.

MAZZAFERA, P. Chemical composition of defective coffee beans. **Food Chemistry**, v. 64, p. 547-554, June 1998.

NAVARI-IZZO, F. QUARTACCI, M.F.; IZZO, R. Water stress induced changes in protein and free amino acids in field-grown maize and sunflower. **Plant Physiology and Biochemistry**, v.28, p.531-537, 1990.

SELMAR, D.; BYTOF G.; KNOPP S.E. New aspects of coffee processing: the relation between seed germination and coffee quality. In: **Dix-neuvième Colloque Scientifique International sur le Cafe**. Paris, Trieste: ASIC, 2002.

STEWART, C. R.; LARHER, F. Accumulation of amino acids and related compounds in relation to environmental stress. In: MIFFIN, B.J. **The biochemistry of plants**, New York: Academic, 1980. p.609-655.

TEIXEIRA, A. A. Observações sobre várias características do café colhido verde e maduro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 1984, Londrina. **Anais...** Londrina, PR, MAA/PROCAFÉ, 1984.

WHITE, J. A. An evaluation of the Waters Pico-Tag system for the amino-acid analysis of food materials. **Journal of Automatic Chemistry**, v.8, n.4, p.170-177, 1986.