

Avaliação de compostos não-voláteis em diferentes cultivares de cafeeiro produzidas na região sul de Minas Gerais

Marcelo Ribeiro Malta* e Sílvio Júlio de Rezende Chagas

Centro Tecnológico do Sul de Minas, Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais, Cx. Postal 176, 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: marcelomalta@epamig.br

RESUMO. O presente trabalho teve como objetivo avaliar os teores de trigonelina, ácidos clorogênicos (5-ACQ) e cafeína em grãos de diferentes cultivares de cafeeiro (*Coffea arabica* L.). As cultivares avaliadas foram coletadas na Fazenda Experimental da Epamig em Lavras, Estado de Minas Gerais, no ano agrícola de 2005/2006. O delineamento experimental utilizado foi um inteiramente casualizado constando de oito cultivares de café com três repetições. Foram avaliadas as cultivares: Oeiras MG 6851, Acaiaí Cerrado MG 1474, Catuaí Vermelho IAC 99, Rubi MG 1192, Topázio MG 1190, Mundo Novo IAC 379/19, Catuaí Amarelo 2 SL e Catuaí Amarelo IAC 62. Após a colheita dos cafés por derricha manual no pano, estes foram lavados e submetidos ao processo de descascamento e despulpamento. Depois dos grãos serem despulpados, foram secados em terreiro de cimento até atingirem 11%-12% de umidade. Os grãos de café beneficiados foram então moídos para a realização das análises de cafeína, trigonelina e 5-ACQ por cromatografia líquida de alta eficiência. Os resultados obtidos permitiram concluir que existem diferenças nos constituintes não-voláteis entre as cultivares estudadas nas condições ambientais de cultivo similares para todas cultivares. Catuaí Amarelo IAC 62 e Rubi MG 1192 apresentaram os maiores teores de trigonelina; Catuaí Amarelo IAC 62, Catuaí Vermelho IAC 99, Rubi MG 1192 e Oeiras MG 6851 apresentaram os maiores teores de 5-ACQ; o menor teor de cafeína foi observado na cultivar Oeiras MG 6851, seguida pela cultivar Mundo Novo IAC 379-19.

Palavras-chave: *Coffea arabica*, melhoramento, composição química, ácido clorogênico, cafeína, trigonelina.

ABSTRACT. Evaluation of non-volatile compounds in different cultivars of coffee cultivated in southern Minas Gerais. This research was conducted to evaluate trigonelline, chlorogenic acids (5-CQA) and caffeine contents in grains of different cultivars of coffee (*Coffea arabica* L.). The cultivars were collected at the Experimental Farm of the EPAMIG-Lavras, Minas Gerais state, during 2005/2006. The experimental design was completely randomized with eight cultivars of coffee: Oeiras MG 6851, Acaiaí Cerrado MG 1474, Catuaí Vermelho IAC 99, Rubi MG 1192, Topázio MG 1190, Mundo Novo IAC 379-19, Catuaí Amarelo 2 SL and Catuaí Amarelo IAC 62. After the harvest on cloth, the fruits were depulped and washed. After the removal of parchment, the grains were dried until reaching 11%-12% moisture. The samples were submitted to caffeine, trigonelline and 5-CQA analysis by HPLC. The cultivars showed differences in the non-volatile compounds under same crop management environment for all cultivars. Catuaí Amarelo IAC 62 and Rubi MG 1192 showed the highest trigonelline contents; Catuaí Amarelo IAC 62, Catuaí Vermelho IAC 99, Rubi 1192 and Oeiras MG 6851 showed the highest 5-CQA contents; Oeiras MG 6851 and Mundo Novo IAC 379-19 cultivars showed the lowest caffeine content.

Key words: *Coffea arabica*, breeding, chemical composition, chlorogenic acids, caffeine, trigonelline.

Introdução

A importância de compostos não-voláteis do café como a trigonelina e os ácidos clorogênicos está relacionada com a função destes como precursores de outros compostos voláteis que contribuem para o sabor e aroma do café torrado. A trigonelina contribui por meio da formação de produtos de degradação durante a torração como as piridinas e o N-metilpirrol (NOGUEIRA; TRUGO, 2003). Os

ácidos clorogênicos contribuem para o sabor do café pela formação de compostos fenólicos durante as degradações térmicas (ABRAHÃO et al., 2008). Alguns trabalhos atribuem funções farmacológicas aos ácidos clorogênicos (5-ACQ), principalmente como antioxidante (IWAI et al., 2004; DUARTE et al., 2005). Durante o processo de torração, esses compostos fenólicos são intensamente degradados, originando pigmentos e componentes voláteis do

aroma, como fenol e vinilguaiacol (BICCHI et al, 1995; NOGUEIRA; TRUGO, 2003). Os compostos fenólicos contribuem de maneira significativa para o sabor do café. Vários autores descrevem haver, nos frutos do café, alto teor desses componentes e, em particular, do ácido clorogênico. Os compostos fenólicos são responsáveis pela adstringência dos frutos e contribuem para o sabor e o aroma característico do café (MOREIRA et al., 2000; NOGUEIRA; TRUGO, 2003).

A trigonelina e os ácidos clorogênicos também apresentam importância biológica, uma vez que a trigonelina é precursora da niacina no processo de torração e os ácidos clorogênicos apresentam propriedades antioxidantes e produzem derivados com diferentes atividades biológicas (VITORINO et al., 2001; NOGUEIRA; TRUGO, 2003). A cafeína, embora não participe de nenhuma reação durante a torração do café, possui conhecidos efeitos farmacológicos quando ingerida, principalmente o seu efeito na redução do sono e às suas propriedades estimulantes. Além disso, contribuirá para o amargor da bebida (MACRAE, 1985; BICCHI et al., 1995). A cafeína é relativamente estável durante a torração, sendo possível monitorizar a severidade da torra, pela relação entre o teor de cafeína (constante) e o teor de ácidos clorogênicos (progressivamente menor) (BICCHI et al., 1995).

Sabe-se que há diferenças na qualidade do café entre as espécies, sendo que o café arábica possui melhor qualidade, com concentrações mais elevadas de carboidratos, lipídeos e trigonelina. Já o café robusta possui maiores teores de cafeína e compostos fenólicos (ILLY; VIANI, 1995).

Os níveis de cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos, em grãos de café, têm sido estudados tanto para a discriminação de espécies quanto para avaliação do grau de torra, qualidade e propriedades funcionais do café (BICCHI et al., 1995). A qualidade sensorial da bebida e os possíveis efeitos benéficos à saúde são dependentes tanto da matéria-prima como do ponto de torração utilizado, uma vez que compostos como a trigonelina e o ácido clorogênico sofrem intensa degradação durante esse processo.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar os teores de trigonelina, ácidos clorogênicos e cafeína em grãos de diferentes cultivares de *Coffea arabica* L. produzidas na região sul de Minas Gerais.

Material e métodos

As amostras de café utilizadas foram coletadas no campo de sementes da Fazenda Experimental da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais-

Epamig, no município de Lavras, Estado de Minas Gerais, no ano agrícola de 2005/2006. O sistema de cultivo adotado é o de livre crescimento, com espaçamento de 3,5 x 0,6 m. As condições de cultivo foram as recomendadas para a cultura do cafeeiro para a região, seguindo as recomendações da 5ª aproximação (RIBEIRO et al., 1999), e todas cultivares receberam os mesmos tratamentos.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, constando de oito cultivares com três repetições. Foram avaliadas as seguintes cultivares da espécie *Coffea arabica* L.: Oeiras MG 6851; Acaia Cerrado MG 1474; Catuaí Vermelho IAC 99; Rubi MG 1192; Topázio MG 1190; Mundo Novo IAC 379/19; Catucaí Amarelo 2 SL e Catucaí Amarelo IAC 62.

Após a colheita dos frutos por derrça manual no pano, estes foram submetidos ao processo de descascamento e despulpamento. Depois de despulpados, os grãos foram secados em terreiro de cimento até atingirem 11-12% de umidade, sendo então beneficiados para realização das análises laboratoriais.

As análises de cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos foram realizadas no Laboratório de Qualidade do Café "Dr. Alcides Carvalho" e no Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas, da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais/Epamig, localizados no Centro Tecnológico do Sul de Minas em Lavras, Estado de Minas Gerais.

Para a realização dessas análises químicas, os grãos crus de café foram moídos por cerca de 1 min. em moinho modelo TE 631/2, marca Tecnal, adicionando-se nitrogênio líquido para facilitar a moagem e evitar oxidações nas amostras. Após a moagem, as amostras foram acondicionadas em embalagens de plástico e armazenadas em freezer, à temperatura de -18°C, até a realização das análises.

Os compostos não-voláteis cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), segundo metodologia adaptada de Vitorino et al. (2001). Amostras de 0,5 g de café cru moído foram extraídas em 50 mL água destilada em ebulição e colocadas em banho-maria, com água em ebulição, durante 3 min. O extrato foi filtrado em papel de filtro comum e em seguida, filtrado em membrana de 0,45 μm . A determinação desses compostos foi realizada em cromatógrafo da marca Shimadzu, com sistema de detecção por arranjo de diodos (modelo SPD-M10A), coluna cromatográfica Discovery C18 (250 x 4,6 mm, 5 μm), comprimento de onda de 272 nm. A fase móvel constituiu-se de metanol:água:ácido acético (20:80:1), com fluxo de 1 mL min⁻¹. Para a identificação e análise

quantitativa, foi elaborada curva-padrão, utilizando-se padrões de cafeína, trigonelina e ácido-5-cafeiolquínico (5-ACQ).

As variáveis qualitativas dos grãos de cafés beneficiados foram submetidas à análise de variância, utilizando-se o programa estatístico Sisvar e, para comparação entre as médias, foi utilizado o teste Scott-Knott em nível de 5% de probabilidade.

Resultados e discussão

Os cromatogramas da solução-padrão de trigonelina, 5-ACQ e cafeína com seus respectivos tempos de retenção e de um extrato de café cru são apresentados na Figura 1.

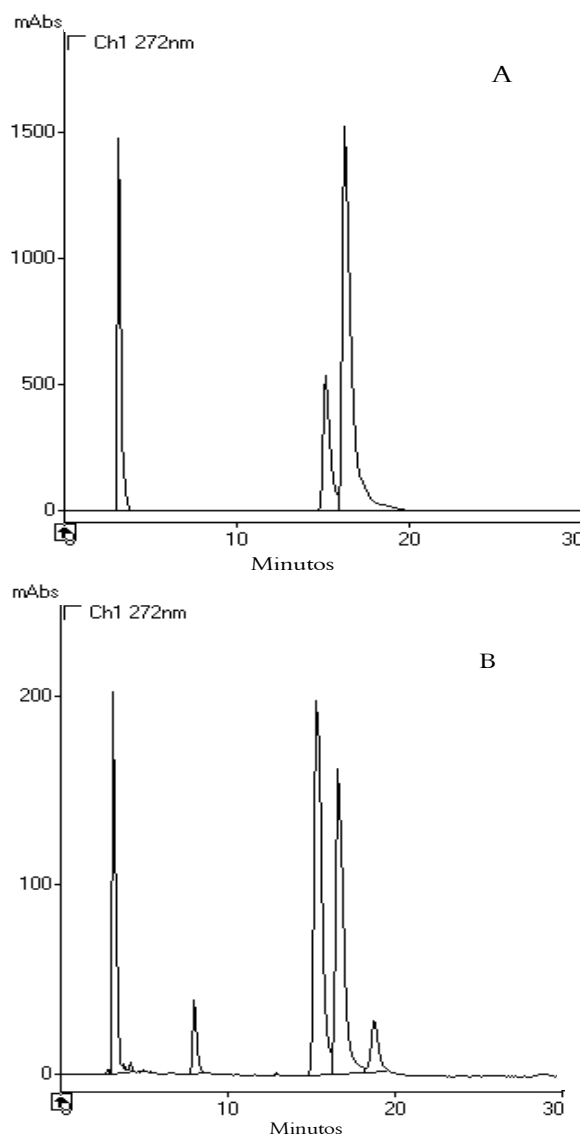


Figura 1. Cromatograma da solução-padrão de trigonelina (~ 3,1 min.), 5-ACQ (~ 15,3 min.) e de cafeína (~16,6 min.) (A) e de uma amostra de café cru (B).

A metodologia de extração utilizada permitiu que os compostos de interesse fossem extraídos e a metodologia de análise permitiu que estes pudessem ser quantificados simultaneamente.

Observa-se, pela Figura 2, o teor de trigonelina nas diferentes cultivares de cafeeiro avaliadas. As cultivares Catuaí Amarelo IAC 62 e Rubi MG 1192 foram as que apresentaram maior teor de trigonelina, não se diferenciando significativamente. O teor de trigonelina encontrado em todas as cultivares está de acordo com o que é estabelecido pela literatura, ou seja, de 0,6 a 1,2% para *Coffea arabica* (ILLY; VIANI, 1995). O valor da trigonelina, em grãos crus, é variável em função da espécie, apresentando em geral maiores valores em *Coffea arabica* (DE MARIA et al., 1999). O prévio conhecimento da concentração de trigonelina permite estimar o potencial de degradação para formação dos compostos voláteis e do ácido nicotínico (MAZZAFERA, 1991; AGUIAR et al., 2005).

Ao contrário da cafeína que é estável durante a torração, a trigonelina e os ácidos clorogênicos sofrem intensa degradação térmica, gerando uma série de compostos voláteis importantes para o sabor e aroma da bebida (NOGUEIRA; TRUGO, 2003; ALVES et al., 2006).

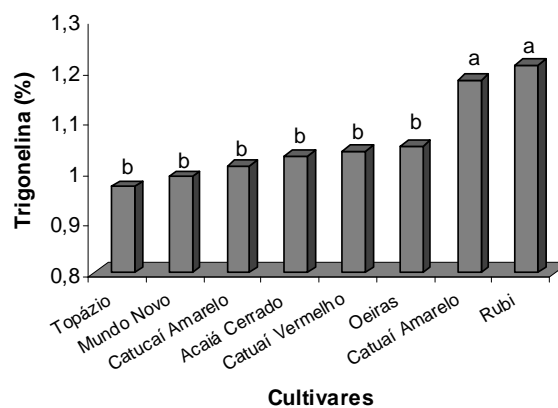


Figura 2. Teor de trigonelina em diferentes cultivares de cafeeiro produzidas na região sul de Minas Gerais.

O teor médio de 5-ACQ nas cultivares avaliadas é apresentado na Figura 3. De acordo com os resultados, verifica-se que as cultivares Catuaí Amarelo IAC 62, Oeiras MG 6851, Rubi MG 1192 e Catuaí Vermelho IAC 99 foram as que apresentaram o maior teor de 5-ACQ, não se diferenciando significativamente. O 5-ACQ é o ácido clorogênico de maior relevância para o café (CLIFFORD, 1999).

Os ácidos clorogênicos são um grupo de compostos fenólicos que representam cerca de 6 a

12% da constituição do café em massa (FARAH et al., 2005) e são conhecidos por serem responsáveis pela pigmentação, formação do aroma e adstringência do café (DE MARIA et al., 1999). Além disso, vários trabalhos atribuem funções farmacológicas aos ácidos clorogênicos, principalmente a sua atividade como antioxidantes (DUARTE et al., 2005). Sugere-se que a atividade antioxidante do café diminui à medida que se avança o processo de torração, pela perda de componentes fenólicos (DEL CASTILHO et al., 2002; DUARTE et al., 2005). Na torração do café, os compostos fenólicos são degradados, porém outros compostos antioxidantes são formados, principalmente resultantes da reação de Maillard (DEL CASTILLO et al., 2002; ANESE; NICOLI, 2003).

Além do aspecto nutricional, os ácidos clorogênicos são importantes na avaliação sensorial da bebida. Eles são precursores importantes dos ácidos fenólicos livres e, por conseguinte, dos compostos fenólicos voláteis que participam da formação do aroma do café torrado. Os grãos verdes apresentam maiores valores de ácidos clorogênicos e menores valores de ácidos fenólicos livres, uma vez que o ácido quínico encontra-se esterificado com os ácidos cafêico, ferúlico e p-cumárico. O conteúdo total de ácido clorogênico pode variar em função da espécie e variedade do café, da técnica de extração e do método de análise empregado (MOREIRA et al., 2000).

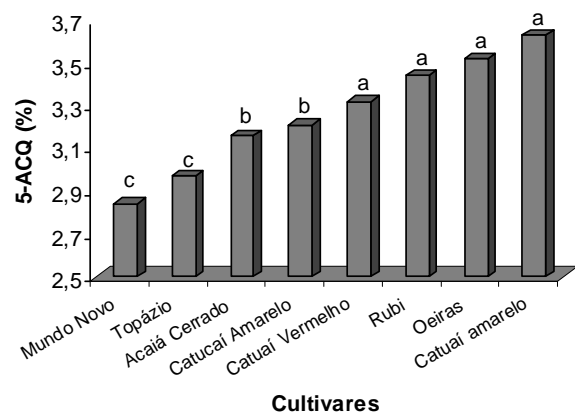


Figura 3. Teor de ácido 5-cafeolquínico (5-ACQ) de diferentes cultivares de cafeeiro produzidas na região sul de Minas Gerais.

A Figura 4 apresenta o teor médio de cafeína nas diferentes cultivares estudadas, e verifica-se que a cultivar Oeiras MG 6851 apresentou o menor teor de cafeína, seguida pela cultivar Mundo Novo IAC 379-19, e as demais cultivares apresentaram maior teor, porém, não se diferencia significativamente. O valor encontrado para o grão cru está de acordo com o estabelecido pela literatura que é de 0,5 a 2%

(MELLO et al., 1992). Os teores de cafeína são dependentes da espécie, apresentando em geral teores mais elevados na *Coffea canephora* (CASAL et al., 2000).

Dentre as substâncias presentes no café, especial atenção tem sido dada à cafeína, pelas suas propriedades farmacológicas e fisiológicas, pelo seu efeito na redução do sono, bem como às suas propriedades estimulantes (NOGUEIRA; TRUGO, 2003; RIBEIRO-ALVES et al., 2003; FARAH et al., 2006).

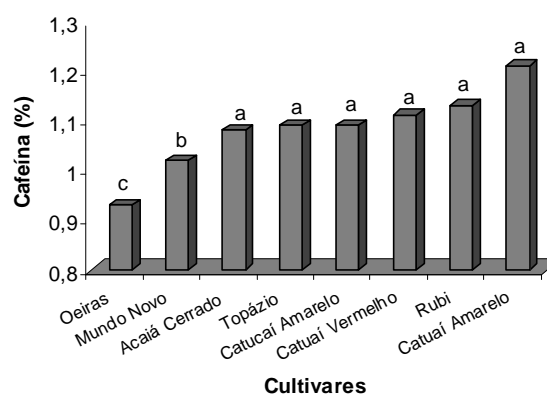


Figura 4. Teor de cafeína de diferentes cultivares de cafeeiro produzidas na região sul de Minas Gerais.

Assim, foram observadas diferenças nos teores de trigonelina, ácido clorogênico e cafeína nas diferentes cultivares de cafeeiro avaliadas, produzidas na região sul de Minas Gerais. Entretanto, segundo Malta et al. (2002), diferentes genótipos de cafeeiro podem apresentar diferenças na qualidade e que a interação genótipo e ambiente também pode provocar diferenças na composição química e qualidade do café. Ainda segundo Dal Molin et al. (2008), a variação das condições climáticas interfere na formação e na maturação dos frutos, alterando suas características intrínsecas, as quais podem permitir diferentes qualidades de bebida. É possível que boa parte das diferenças observadas seja pela nutrição decorrente de ciclo bienal de produção, espaçamento de plantio e ocorrência de parasitos desfolhantes como a ferrugem e o bicho-mineiro. A suficiência e o balanço de nutrientes na planta podem afetar a formação de compostos como proteínas, açúcares, óleo e fenóis em diferentes níveis e combinações por variedade. Dessa forma, para dados mais conclusivos são necessários mais anos de avaliação dessas cultivares, verificando-se o comportamento dessas cultivares quando submetidas a diferentes manejos e diferentes locais de cultivo.

Conclusão

Os resultados obtidos permitiram concluir que existem diferenças nos constituintes não-voláteis das cultivares de cafeeiro estudadas nas condições de manejo cultural similar no ano avaliado. As cultivares Catuaí Amarelo IAC 62 e Rubi MG 1192 apresentaram os maiores teores de trigonelina; Catuaí Amarelo IAC 62, Catuaí Vermelho IAC 99, Rubi MG 1192 e Oeiras MG 6851 apresentaram os maiores teores de 5-ACQ; o menor teor de cafeína foi observado na cultivar Oeiras MG 6851, seguida pela cultivar Mundo Novo IAC 379-19.

Referências

- ABRAHÃO, S. A.; PEREIRA, R. G. F. A.; LIMA, A. R.; FERREIRA, E. B.; MALTA, M. R. Compostos bioativos em café integral e descafeinado e qualidade sensorial da bebida. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 12, p. 1799-1804, 2008.
- AGUIAR, A. T. E.; FAZUOLI, L. C.; SALVA, T. J. G.; FAVARIN, J. L. Diversidade química de cafeeiros na espécie *Coffea canephora*. **Bragantia**, v. 64, n. 4, p. 577-582, 2005.
- ALVES, S. T.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T.; SCHOLZ, M. B. S. Metodologia para análise simultânea de ácido nicotínico, trigonelina, ácido clorogênico e cafeína em café torrado por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1164-1168, 2006.
- ANESE, M.; NICOLI, M. C. Antioxidant properties of ready-to-drink coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 942-946, 2003.
- BICCHI, C. P.; PANERO, O. M.; PELLEGRINO, G. M.; VANNI, A. C. Characterization of green and roasted coffees through the chlorogenic acid fraction by HPLC-UV and principal component analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 6, p. 1549-1555, 1995.
- CASAL, S.; OLIVEIRA, B.; FERREIRA, M. A. HPLC/diode-array applied to the thermal degradation of trigonelline, nicotinic acid and caffeine in coffee. **Food Chemistry**, v. 68, n. 4, p. 481-485, 2000.
- CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates-nature, occurrence and dietary burden. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, p. 363-372, 1999.
- DAL MOLIN, R. N.; ANDREOTTI, M.; REIS, A. R.; FURLANI JUNIOR, E.; BRAGA, G. C.; SCHOLZ, M. B. S. Caracterização física e sensorial do café produzido nas condições topoclimáticas de Jesuítas, Paraná. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 30, n. 3, p. 353-358, 2008.
- DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. Compostos voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 209-217, 1999.
- DEL CASTILLO, M. D.; AMES, J. M.; GORDON, M. H. Effect of roasting on antioxidant activity of coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 13, p. 3698-3703, 2002.
- DUARTE, S. M. S.; ABREU, C. M. P.; MENEZES, H. C.; SANTOS, M. H.; GOUVÊA, C. M. C. P. Effect of processing and roasting on the antioxidant activity of coffee brews. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 387-393, 2005.
- FARAH, A.; PAULIS, T.; TRUGO, L. C.; MARTIN, P. R. Effect of roasting on the formation of chlorogenic acid lactones in coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1505-1513, 2005.
- FARAH, A.; MONTEIRO, M. C.; CALADO, V.; FRANCA, A. S.; TRUGO, L. C. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 373-380, 2006.
- ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso coffee: the chemistry of quality**. San Diego: Academic Press, 1995.
- IWAI, K.; KISHIMOTO, N.; KAKINO, Y.; MOCHIDA, K.; FUJITA, T. In vitro antioxidant effects and tyrosinase inhibitory activities of seven hydroxycinnamoyl derivatives in green coffee beans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 4893-4898, 2004.
- MACRAE, R. Nitrogenous compounds. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Ed.). **Coffee**. London: Elsevier Applied Science, 1985. cap. 4, p. 115-152.
- MALTA, M. R.; SANTOS, M. L.; SILVA, F. A. M. Qualidade de grãos de diferentes cultivares de cafeeiro (*Coffea arabica* L.). **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 24, n. 5, p. 1385-1390, 2002.
- MAZZAFERA, P. Trigonelline in coffee. **Phytochemistry**, v. 30, n. 7, p. 2309-2310, 1991.
- MELLO, M. R. P. A.; MINAZZI-RODRIGUES, R. S.; CARVALHO, J. B.; SHIROSE, I. Estudo comparativo de métodos de extração para determinação de cafeína em café. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 52, n. 1, p. 89-95, 1992.
- MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B. Compostos voláteis do café torrado. Parte II Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 195-203, 2000.
- NOGUEIRA, M.; TRUGO, L. C. Distribuição de isômeros de ácido clorogênico e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 296-299, 2003.
- RIBEIRO-ALVES, M. A.; TRUGO, L. C.; DONANGELO, C. M. Use of oral contraceptives blunts the calciuric effect of caffeine in young adult women. **Journal of Nutrition**, v. 2, n. 133, p. 393-398, 2003.
- RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 5ª aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999.
- VITORINO, M. D.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; BORGES, M. L. A. Metodologia de obtenção de extrato de café visando a dosagem de compostos não voláteis. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 26, n. 3, p. 17-24, 2001.

Received on June 26, 2007.

Accepted on February 26, 2008.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.