



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RODOLFO CAMPOS ZANIN

**PERFIL DE ÁCIDOS CLOROGÊNICOS, CAFEÍNA E
DITERPENOS EM CAFÉS ARÁBICA TORRADOS
BRASILEIROS**

RODOLFO CAMPOS ZANIN

**PERFIL DE ÁCIDOS CLOROGÊNICOS, CAFEÍNA E
DITERPENOS EM CAFÉS ARÁBICA TORRADOS
BRASILEIROS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina (UEL) - Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Marta de Toledo Benassi

Londrina
2014

**Catlogação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Z31p Zanin, Rodolfo Campos.
 Perfil de ácidos clorogênicos, cafeína de diterpenos em cafés arábica
 torrados brasileiros / Rodolfo Campos Zanin. – Londrina, 2014.
 69 f.: il.

 Orientador: Marta de Toledo Benassi.
 Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual
 de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em
 Ciência de Alimentos, 2014.
 Inclui bibliografia.

 1. Café – Avaliação sensorial – Teses. 2. Café – Torrefação – Teses. 3.
 Café – Variedades – Teses. 4. Diterpenos – Teses. 5. Cafeína – Teses. 6.
 Coffea arábica – Teses. I. Benassi, Marta de Toledo. II. Universidade Estadual
 de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em
 Ciência de Alimentos. III. Título.

CDU 641.002.61

RODOLFO CAMPOS ZANIN

**PERFIL DE ÁCIDOS CLOROGÊNICOS, CAFEÍNA E DITERPENOS EM
CAFÉS ARÁBICA TORRADOS BRASILEIROS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina (UEL) – Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Marta de Toledo Benassi

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Marta de Toledo Benassi
(DCTA/CCA)
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Rafael Carlos Eloy Dias
IFC – Araquari – SC

Profa. Dra. Josiane Alessandra Vignoli
(DBBTEC/CCE)
UEL – Londrina – PR

Londrina, 14 de fevereiro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, saúde e pela capacidade para a realização desse trabalho.

A Prof^ª. Dr^ª Marta de Toledo Benassi, pela excelente e grandiosa orientação, pela paciência em ensinar e pela partilha de seu enorme conhecimento, obrigado pela confiança, dedicação e incentivo durante esses dois anos.

O meu muito obrigado a minha família, pai, mãe, Isabella e Felipe que são minha fortaleza e sempre estiveram ao meu lado dando força e acreditando no meu potencial. Obrigado por sempre me proporcionar uma excelente formação. A vocês dedico esse trabalho.

Aos professores e equipe técnica do Departamento de Ciência de Alimentos pelos conhecimentos e experiências compartilhadas.

Aos membros da banca pela contribuição na análise e sugestões para a melhoria do trabalho.

Ao Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) em especial Cintia Kitzberger e Maria Brígida Scholz pelo fornecimento das amostras e auxílio nas análises e realização do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

A Marinês Corso pelo treinamento para a operação do equipamento e pela amizade, dedicação e disposição em ajudar.

A Julyene Francisco pela amizade e ajuda.

A minha namorada Carol Prado pelo carinho e incentivo e principalmente pela compreensão nos momentos de ausência.

Aos amigos e colegas de turma e de laboratório pelo carinho e ajuda e por contribuírem para um ambiente mais alegre e prazeroso.

Navegar é preciso.

Um dia é preciso parar de sonhar e de algum modo partir... É melhor tomar um caminho, desembarcar dos sonhos e tomar uma atitude! Mil vezes a perspectiva de enfrentar a pior tempestade do que as normais calmarias sem rumos, sem ir a lugar algum.

Fernando Pessoa

ZANIN, Rodolfo Campos. **Perfil de Ácidos Clorogênicos, Cafeína e Diterpenos, em Cafés Arábica Torrados Brasileiros.** 2014. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

Cafés torrados e moídos comerciais são comumente *blends* das espécies *C. arábica* e *C. canephora*, que resultam em bebidas com características sensoriais adequadas à preferência do consumidor. Contudo, é muito difícil a identificação de cada espécie num *blend*, não havendo na literatura definição de um perfil de composição que se poderia preconizar como sendo característico de café arábica. A cafeína e os diterpenos, caveol e cafestol, são apontados como bons parâmetros discriminadores por serem menos sensíveis ao processo de torra e estarem presentes em concentrações diferentes nas duas espécies. Os ácidos clorogênicos (ACG) compõem uns dos principais grupos de compostos fenólicos do café apresentando efeitos benéficos à saúde e seus teores afetam diretamente a qualidade da bebida. Assim, o objetivo do trabalho foi caracterizar o perfil de ácidos clorogênicos, cafeína e diterpenos de cafés arábicas torrados brasileiros, bem como avaliar a eficiência das razões caveol/cafestol e cafeína/caveol para caracterização de cafés arábica permitindo seu uso como ferramenta de identificação da espécie *C. arabica* em produtos comerciais. Foram analisadas 32 amostras de cafés arábica torrados submetidas a diferentes processamentos (cereja natural e cereja descascado) e provenientes de concurso de qualidade. Para quantificação, as amostras foram extraídas com água (ácidos clorogênicos e cafeína) e por saponificação direta a quente, extração com tercbutil metil éter (diterpenos). Foi empregada cromatografia líquida fase reversa, usando-se um gradiente de ácido acético 5 % e acetonitrila para ácidos clorogênicos e cafeína, e eluição isocrática com acetonitrila:água (55:45, v/v) para diterpenos. Os cafés foram também caracterizados quanto à umidade e cor. Os teores de ACG totais variaram de 1970 a 3520 mg 100 g⁻¹; e os teores de ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ), principal isômero, foram de 800 a 1640 mg 100 g⁻¹. Cafeína, caveol e cafestol variaram de 676 a 1172 mg 100 g⁻¹, 175 a 1068 mg 100 g⁻¹, 176 a 966 mg 100 g⁻¹, respectivamente. Para os cafés estudados, não se observou uma relação entre os teores de ácidos clorogênicos, cafeína e diterpenos e o processo pós-colheita, procedência e/ou qualidade de bebida. Variações mais expressivas foram verificadas nas concentrações dos diterpenos do que nos teores de cafeína e ACG. As razões caveol/cafestol variaram de 0,63 a 2,77 e cafeína/caveol variaram de 0,84 a 5,15. Considerando a larga faixa de variação dos valores das razões caveol/cafestol e cafeína/caveol, foi sugerido o uso da razão cafeína/soma diterpenos (caveol + cafestol) (0,54 a 2,39). Esse novo parâmetro apresentou menor variabilidade e pode ser utilizado, em conjunto com as outras razões, para caracterização da espécie arábica em cafés torrados comerciais brasileiros.

Palavras-chave: CLAE. Caveol. Cafestol. 5-ACQ. *Coffea arabica*.

ZANIN, Rodolfo Campos. **Profile of chlorogenic acids, caffeine and diterpenes in Brazilian arabica roasted coffee**. 2014. 69 p. (Master Science in Food Science) - State University of Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

Commercial roasted and ground coffees are commonly blends of *C. arabica* and *C. canephora* that result in brews with sensory characteristics that fit the consumer's preference. However it is very difficult to identify each species in the blend since there is no definition in literature regarding a characteristic profile of composition for arabica coffee. Caffeine and diterpenes, cafestol and kahweol, are pointed as good discriminating parameters because they are less sensitive to the roasting process and present different concentrations in the two species. Chlorogenic acids (CGA) comprise one of the main groups of coffee components, which provide beneficial health effects and affect the cup quality. The aim of this research was characterize the profile of chlorogenic acids, caffeine and diterpenes in Brazilian arabica roasted coffees. The efficiency of kahweol/cafestol and caffeine/kahweol ratios to characterize arabica coffees allowing the use as a tool of discrimination species in commercial products was also studied. Arabica roasted coffees (32 samples) subjected to different post-harvest process (natural and pulped) and from quality competition were analyzed. For quantification, the samples were extracted with water (chlorogenic acids and caffeine) and by direct saponification and hot extraction with methyl tert-butyl ether (diterpenes). For reverse phase liquid chromatography, a gradient elution of acetic acid 5 % and acetonitrile was used for chlorogenic acids and caffeine, and an isocratic elution with acetonitrile:water (55:45, v/v) was used for diterpenes. The coffees were also characterized for moisture and color. Total CGA levels ranged from 1970 to 3520 mg 100 g⁻¹, and the levels of 5-caffeoylquinic acid (5-CQA), the main isomer acid, ranged from 800 to 1640 mg 100 g⁻¹. Caffeine, kahweol and cafestol ranged from 676 to 1172 mg 100 g⁻¹, 175 to 1068 mg 100 g⁻¹, 176 to 966 mg 100 g⁻¹, respectively. For the coffees studied, there was not relationship between the levels of chlorogenic acids, caffeine and diterpenes and post-harvest process, origin and/or cup quality. Greater variability was observed in concentrations of diterpenes than for the caffeine and ACG contents. The kahweol/cafestol ratio ranged from 0.63 to 2.77 and caffeine/kahweol ranged from 0.84 to 5.15. Considering the wide variation of the values of kahweol/cafestol and caffeine/kahweol ratios it was suggested the use of the ratio of caffeine/sum of diterpenes (cafestol + kahweol) (0.54 to 2.39). This new parameter showed less variability and can be used in conjunction with the other ratios to characterize the arabica species in Brazilian commercial roasted coffees.

Keywords: HPLC. Kahweol. Cafestol. 5-CQA. *Coffea arabica*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1

- Figura 1** – Estrutura química do ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ)..... 17
- Figura 2** – Estrutura química da cafeína..... 19
- Figura 3** – Espectro (190 a 800 nm) de cafeol (A) e cafestol (B) obtidos com padrão comercial.....23

CAPÍTULO 2

- Figura 1** – Cromatograma de ácidos clorogênicos típico dos cafés arábicas torrados. Detecção a 320 nm. Pico: ácido 5-cafeoilquínico.....45

CAPÍTULO 3

- Figura 1** – Fluxograma para extração de cafeína.....58
- Figura 2** – Fluxograma para extração dos diterpenos58

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

- Tabela 1** – Cafés arábica procedentes do concurso estadual Café Qualidade Paraná ano 2012* e concurso nacional Cup Excellence 2011**42
- Tabela 2** – Teores de ácidos clorogênicos totais (ACG) e ácido 5-cafeoilquínico (5- ACQ) (base seca) de cafés arábica torrados46

CAPÍTULO 3

- Tabela 1** – Condições cromatográficas para análise de cafeína e diterpenos59
- Tabela 2** – Teores de cafeína, caveol, cafestol e soma (caveol + cafestol) (base seca), e razões caveol/cafestol, cafeína/caveol e cafeína/soma diterpenos de cafés arábica torrados61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a*	Componente vermelho-verde
ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ACG	Ácidos Clorogênicos
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
b*	Componente amarelo-azul
CIC	Centro de Inteligência do Café
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FI	Fase Internacional
FN	Fase Nacional
IAPAR	Instituto Agrônômico do Paraná
IR	Índice de refletância
KOH	Hidróxido de Potássio
L*	Luminosidade
PCR	Reação em Cadeia da Polimerase
UV-visível	Regiões do Espectro Ultravioleta e visível
5-ACQ	Ácido 5-cafeoilquínico

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 –INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 ÁCIDOS CLOROGÊNICOS	16
3.2 CAFEÍNA	19
3.3 DITERPENOS	22
3.4 DISCRIMINAÇÃO DE CAFÉS ARÁBICA E CANÉFORA.....	26
REFERÊNCIAS	28
CAPÍTULO 2 –ÁCIDOS CLOROGÊNICOS EM CAFÉS ARÁBICA TORRADOS BRASILEIROS	39
RESUMO	40
1 INTRODUÇÃO	40
2 MATERIAL E MÉTODOS	42
2.1 MATERIAL	42
2.2 REAGENTES E PADRÕES	43
2.3 DETERMINAÇÃO DOS ÁCIDOS CLOROGÊNICOS	44
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4 CONCLUSÕES	48
AGRADECIMENTOS	49
REFERÊNCIAS	49
CAPÍTULO 3 –CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE CAFEÍNA E DITERPENOS EM CAFÉS ARÁBICA TORRADOS BRASILEIROS	53
RESUMO	54
1 INTRODUÇÃO	54
2 MATERIAL E MÉTODOS	56
2.1 MATERIAL	56

2.2	REAGENTES, PADRÕES E EQUIPAMENTOS	57
2.3	ANÁLISE DE CAFEÍNA E DITERPENOS	57
2.4	ANÁLISE DOS DADOS	59
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4	CONCLUSÃO	64
	AGRADECIMENTOS	64
	REFERÊNCIAS	64
	ANEXOS	67
	ANEXO A – Cafés arábicas procedentes do concurso estadual Café Qualidade Paraná ano 2012* e concurso nacional Cup Excellence 2011* e a caracterização física das amostras	68
	CONCLUSÃO GERAL	69

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 INTRODUÇÃO

O café é uma planta originária da Etiópia, na região da África central, entretanto, a Arábia foi a responsável pela propagação dessa cultura. O nome café tem origem da palavra árabe *qahwa* que significa vinho e por esse motivo o café era chamado de "vinho da arábia" quando chegou a Europa no século XIV. Chegou ao Brasil apenas em 1727, em Belém - PA, e quando foi implantada no Maranhão já apresentava grande valor comercial. Com condições climáticas favoráveis, o cultivo do café se espalhou para outras regiões do Brasil como a Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Minas Gerais, com produção visando o mercado interno e num curto período de tempo já se tornou produto base da economia brasileira (ABIC, 2013).

A produção brasileira de café na safra 2013 foi de 49,15 milhões de sacas de 60 kg, considerando as espécies *Coffea arábica* e *Coffea canephora*. Essa produção foi 3,3% inferior à safra anterior resultado do ciclo de baixa bienalidade e das adversidades climáticas no período. Houve redução de 0,15% da produção de café arábica devido à diminuição da área plantada, inversão da bienalidade em algumas regiões, aliados ao menor investimento nas lavouras, reflexo da descapitalização dos produtores decorrente dos baixos preços do café. Ainda assim, o café arábica representa 77,9% da produção brasileira sendo o estado de Minas Gerais, o maior produtor com 71,5% da produção de café arábica beneficiado (CONAB, 2014).

O consumo de café entre os brasileiros aumenta a cada ano. Entre novembro de 2011 e outubro de 2012 a ABIC registrou um aumento de 20,33 milhões de sacas de café, 3,09% superior em relação ao período anterior. Já o consumo per capita foi de 4,98 kg de café torrado, aproximadamente 83 litros de café para cada brasileiro por ano, uma evolução de 2,10% (ABIC, 2013).

Estudos relacionam o consumo moderado de café a benefícios à saúde (HIGDON; FREI, 2006; BUTT; SULTAN, 2011; CHU, 2011). A bebida é considerada uma excelente fonte de antioxidantes da dieta pela presença na composição, entre outros, de cafeína, compostos fenólicos e seus produtos de degradação, e os diterpenos caveol e cafestol (SVILAAS et al., 2004; GEORGE et al., 2008; LIMA et al., 2010). Pesquisas relataram ainda que o consumo moderado de café reduz o risco de desenvolvimento de vários tipos de câncer (NKONDJOCK,

2009; ARAB, 2010; YU et al. 2011) e, num estudo recente de grande amplitude, observou-se que há associação inversa entre o consumo de café e o número de óbitos por doenças cardíacas, problemas respiratórios, diabetes e infecções, inclusive considerando indivíduos fumantes (FREEDMAN et al., 2012).

São conhecidas mais de 100 espécies do gênero *Coffea* L. sendo as principais *Coffea arábica* (café arábica) e *Coffea canephora* (café canéfora). Essas espécies diferem consideravelmente em preço, qualidade, aceitabilidade e composição química. A espécie arábica apresenta um sabor e aroma mais intenso e fino, sendo considerada de melhor qualidade e de maior valor comercial do que o café canéfora, mais neutro, muito usado em *blends*, e na produção de café solúvel por ter um preço menor, maior quantidade de sólidos solúveis e consequente maior rendimento comercial (BRIANDET; KEMSLEY; WILSON, 1996; CARVALHO et al., 2001; BRAGANÇA et al., 2001; ANZUETO et al., 2005; RUBAYIZA; MEURENS; 2005; AMORIN et al., 2009).

A composição do café torrado é dependente da variabilidade genética dos grãos (espécie e cultivar), fatores agronômicos e edafoclimáticos (altitude, temperatura, demanda hídrica, tipos e níveis de adubação, maturação dos grãos, níveis de defeitos), e processos (pós-colheita, torra e armazenamento). Devido à diversidade na genética do plantel, a grande variabilidade dos locais e condições de cultivo, e o emprego de diferentes processamentos pós-colheita e de torra, é possível que os produtores brasileiros obtenham uma grande variedade de tipos de cafés, com diferentes características de composição e sensorial (SILVA et al, 2005, LEROY et al., 2006; SETOTAW, 2009). Entre os compostos do café, tem sido muito destacada a importância de se conhecer o teor de ácidos clorogênicos, que impactam na funcionalidade e qualidade dos produtos de café (FARAH; DONANGELO, 2006).

A forma mais comum de comercialização de café é como *blends* das espécies arábica e canéfora, pois resultam em bebidas com características diferenciadas. As duas espécies de cafés podem ser discriminadas visualmente antes do processo de torra, no entanto, depois dos grãos serem torrados e moídos, a sua diferenciação visual fica impossível tornando-se necessária a utilização de métodos químicos para discriminação (LAGO, 2001).

Entre os compostos usualmente citados para discriminação das duas espécies, os ácidos clorogênicos sofrem alterações com perdas durante o

processo de torra (KY et al. 2001, FARAH et al., 2005), tendo assim restrições para serem utilizados como marcadores em produtos comerciais onde o grau de torra não é conhecido. Os diterpenos e a cafeína, que são estáveis ao processo de torra e que se encontram em concentrações diferentes nas duas espécies, tem maior potencial para discriminação (CAMPANHA; DIAS; BENASSI, 2010; De SOUZA et al., 2010; DIAS et al., 2010).

De Souza e Benassi (2012) caracterizaram cafés torrados e moídos comerciais utilizando variáveis de composição (ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ, cafeína e diterpenos), empregando como padrões de referência cafés de espécies conhecidas (arábica e canéfora). Os autores avaliaram a eficiência desses parâmetros e verificaram que a cafeína e os diterpenos tiveram maior potencial de discriminação das espécies, atribuído à maior estabilidade desses compostos a altas temperaturas. Os autores propuseram a realização de um estudo utilizando as relações caveol/cafestol e cafeína/caveol como forma de discriminação das espécies de cafés adicionadas em *blends*.

Tendo em vista o grande número de variedades de cafés que podem ser produzidos, e a restrita informação sobre os teores de diterpenos no café brasileiro, é importante a obtenção de dados de composição de cafés arábica para que se obtenha faixas de valores típicos para as relações caveol/cafestol e cafeína/caveol. Dentro desse contexto, a presente dissertação faz algumas abordagens distribuídas em três capítulos.

O capítulo 1 apresenta a introdução do trabalho, descreve seus objetivos e uma revisão da literatura sobre compostos bioativos de interesse (ácidos clorogênicos, cafeína e diterpenos) e caracterização de café arábica.

O capítulo 2 aborda uma caracterização de cafés arábica torrados, com boa qualidade de bebida, provenientes de diferentes regiões brasileiras e submetidos a diferentes processamentos pós-colheita (natural e cereja descascado) em relação ao teor de ácidos clorogênicos.

No capítulo 3, os mesmos cafés foram caracterizados quanto às concentrações dos diterpenos, caveol e cafestol, e cafeína, definindo uma faixa de valores das relações caveol/cafestol e cafeína/caveol para caracterização de cafés arábica brasileiros de maneira a permitir seu uso como ferramenta de discriminação das espécies em produtos torrados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar o perfil de ácidos clorogênicos, cafeína e diterpenos de cafés arábicas torrados brasileiros.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os teores de ácidos clorogênicos, cafeol, cafestol e cafeína em cafés arábica torrados brasileiros de diferentes regiões do país, com diferentes tratamentos pós-colheita e boa qualidade de bebida.
- Descrever as relações cafeol/cafestol e cafeína/cafeol para cafés arábica torrados brasileiros e avaliar sua eficiência para caracterização da espécie arábica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÁCIDOS CLOROGÊNICOS

O café é uma das mais ricas fontes de polifenóis da dieta ocidental (HIGDON; FREI, 2006). Esse grupo engloba uma ampla classe de compostos cuja molécula apresenta um ou mais grupamentos hidroxilas ligados a um anel aromático. São metabólitos secundários de plantas e estão envolvidos na defesa contra a irradiação ultravioleta, ataque de patógenos e condições de estresse ambiental (MANACH et al., 2004; FARAH; DONANGELO, 2006).

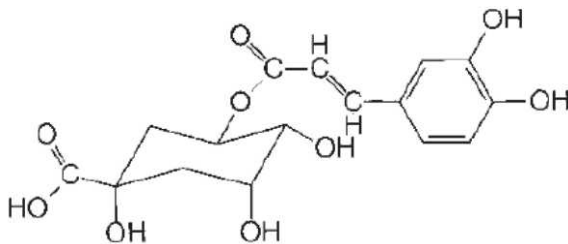
Milhares de moléculas que apresentam estrutura polifenólica foram encontradas em plantas superiores, e centenas em plantas comestíveis. Entre os polifenóis, destacam-se os ácidos fenólicos, que se dividem em dois grupos: os derivados do ácido benzóico e os derivados do ácido cinâmico. O conteúdo de ácido hidroxibenzoico nos vegetais usualmente consumidos é baixo, com exceção de frutas vermelhas e da cebola (SHAHIDI; NACZK, 1995). Os ácidos hidroxicinâmicos são mais comuns e consistem principalmente dos ácidos *p*-cumárico, ácido caféico e ácido ferrúlico. Esses compostos raramente são encontrados na forma livre, mas sim

como derivados glicosilados ou formando ésteres de ácido quínico, chiquímico ou tartárico. Os ácidos clorogênicos (ACG), combinação dos ácidos cinâmicos, são encontrados em muitos tipos de frutas e em altas concentrações no café (CLIFFORD, 1999; AZUMA et al., 2000).

Os ACG correspondem de 4 e 8,4% dos grãos verdes de cafés arábica e de 7 a 14,4% para café canéfora, em massa, e constituem-se na principal fração fenólica do café (KY et al., 2001; FARAH et al., 2005). Destes, o principal representante é o ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ) (FIGURA 1), estimado entre 80 e 84% dos ácidos clorogênicos totais de café arábica verde (FARAH; DONANGELO, 2006; PERRONE et al., 2008; MONTEIRO; FARAH, 2012).

Nesse grupo de fenólicos inclui diferentes grupos de compostos e isômeros formados pela esterificação de uma molécula de ácido quínico e de uma a três moléculas de um ácido cinâmico específico (TRUGO; MACRAE, 1984; MONTEIRO; TRUGO, 2005).

Figura 1 – Estrutura química do ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ).



Fonte: Johnston, Clifford, Morgan (2003).

Durante o processo de torra os ACG são isomerizados, hidrolisados ou degradados em compostos de baixo peso molecular (TOCI; FARAH, 2008) e também contribuem para a formação de cor pela incorporação às melanoidinas (STEINHART; LUGER, 1997; FARAH et al., 2006). Como resultado da reação de Maillard há um aumento do amargor da bebida devido à liberação de ácido caféico, formação de lactonas e outros derivados fenólicos (TRUGO; MACRAE, 1984; VARIYAR et al., 2003; FARAH et al., 2006). A redução nos teores de ácidos clorogênicos é dependente da intensidade do processo de torra e pode chegar a 93% de redução (TRUGO; MACRAE, 1984; FARAH et al., 2006; PERRONE; FARAH; DONANGELO, 2012).

A presença dos ACG impacta diretamente nas características sensoriais do café torrado, e consequentemente nas bebidas de café, contribuindo

para seu sabor (acidez, adstringência e amargor), aroma e cor. Farah et al. (2006) descrevem que há uma relação inversa entre o teor de ácidos clorogênicos e a qualidade da bebida, ou seja, maiores concentrações de ACG é prejudicial à qualidade. A diferença nas concentrações de ACG nos cafés da espécie arábica em relação ao canéfora tem sido considerada como um dos fatores responsáveis pela diferença de sabor entre as bebidas das duas espécies, contribuindo para a melhor qualidade de bebida de arábica (KY et al., 2001; BERTRAND et al., 2003).

Além do impacto sensorial, o interesse pelos ACG tem sido ampliado pelos comprovados benefícios de sua ingestão à saúde, pois apresentam propriedades fisiológicas e farmacológicas importantes como capacidade antioxidante e hepatoprotetora e prevenção do diabetes tipo 2 (SCALBERT; JOHNSON; SALTMARSH, 2005; GÓMEZ-RUIZ; LAKE; AMES, 2007). Outros efeitos benéficos associados aos ACG tem sido descritos como atividade de inibição de enzimas associadas à replicação do vírus HIV, ação antimutagênica pela inibição da metilação enzimática do DNA, redução da atividade da enzima glicose-6-fosfatase (que mantém os níveis de glicose hepática), desempenha atividade antagonista no transporte de glicose para a corrente sanguínea, ação anti-hiperglicemiante aumentando a sensibilidade à insulina (ROBINSON et al., 1996; ARION et al., 1998; HERLING et al., 1998; McDOUGALL et al., 1998; ZHU et al., 1999; DE SOTILLO; HADLEY, 2002; JOHNSTON; CLIFFORD; MORGAN, 2003; CAMMERER; KROH, 2006; HIGDON; FREI, 2006; ESQUIVEL; JIMENEZ, 2012; FROST-MEYER; LOGOMARSINO, 2012).

Os ACG destacam-se ainda, juntamente com outros componentes do café torrado, pela ação antioxidante (VIGNOLI et al., 2013). Os ACG atuam como sequestrantes de radicais, e possuem capacidade doadora de hidrogênio e de estabilizar os radicais fenoxil resultantes (MARINOVA; TONEVA; YANISHLIEVA, 2009). Thom (2007), trabalhando com cafés enriquecidos com ácidos clorogênicos, verificou maior redução da absorção de glicose pelo organismo em relação a cafés tradicionais e consequente redução da massa corporal a longo prazo.

Alguns autores relataram os teores de 5-ACQ e ácidos clorogênicos totais em cafés arábica brasileiros.

Farah et al. (2005) reportaram teores de ácidos clorogênicos totais de 3,13 e 3,60 g/100g para cafés verdes de diferentes cultivares. Perrone et al. (2008) encontraram concentrações que variaram de 5,52 a 6,27 g/100g e Monteiro e

Farah (2012) observaram teores de ácidos clorogênicos totais de 6,06 a 6,57 g/100g. Para cafés arábica torrados foram descritos teores de ácidos clorogênicos totais de 1,61 a 1,69 g/100g (PERRONE et al., 2008) e 0,94 a 1,84 g/100g (FARAH et al., 2005).

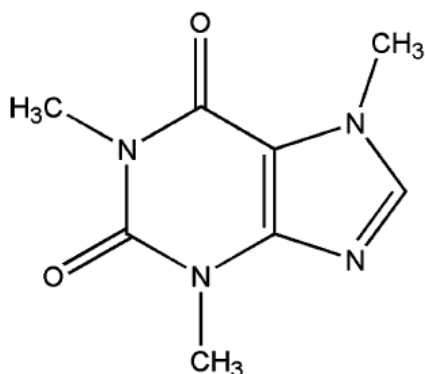
Quanto aos teores de 5-ACQ em cafés arábica torrados, Farah et al. (2005) relatam faixa de 0,37 e 0,45g/100g para diferentes cultivares, e Perrone et al. (2008) relatam variações de 0,67 e 0,76g/100g. Para cafés de mercado, provavelmente *blends* das espécies *C. arabica* e *C. canephora*, são descritas grandes variações nos teores de 5-ACQ, de 0,14 a 1,20g/100g (De SOUZA; BENASSI, 2012).

Tendo em vista o impacto do teor de ácidos clorogênicos na qualidade e funcionalidade do café, é importante caracterizar a faixa de concentração desses compostos no café arábica brasileiro.

3.2 CAFEÍNA

A cafeína é um alcalóide farmacologicamente ativo pertencente ao grupo das xantinas, altamente resistente ao calor, inodoro, e com sabor amargo bastante característico que contribui para o sabor e aroma da bebida. É uma metilxantina (1,3,7 trimetilxantina) - Figura 2 - sendo o componente do café mais conhecido por ter propriedades fisiológicas e farmacológicas importantes: efeito estimulante do sistema nervoso central e do músculo cardíaco (NEHLIG, 1999); atuando na redução dos efeitos da adenosina, um neurotransmissor cerebral que causa o sono, e da microcirculação, melhorando o fluxo sanguíneo (CIC, 2008).

Figura 2 – Estrutura química da cafeína.



Fonte: Saldaria, Mazzafera, Mohamed, 1997.

Apesar de tantos relatos, não há um consenso na literatura em relação aos efeitos da cafeína à saúde. Tradicionalmente houve mais ênfase em estudos que reportavam problemas de saúde com o consumo, sendo citados o aumento da pressão arterial, velocidade metabólica e diurese, e alterações no sistema cardiovascular (aumento da frequência cardíaca e da resistência vascular periférica e vasoconstrição). Foram ainda relatados efeitos indesejáveis na reprodução humana tais como diminuição do crescimento fetal, prematuridade e malformações (LEONARD; WATSON; MOHS, 1987; AL-HACHIM, 1989; DLUGOSZ; BRACKEN, 1992; GRANDJEAN et al., 2000; SUDANO et al. 2005; HIGDON; FREI, 2006; ARMSTRONG et al., 2007; BONITA et al., 2007).

Mais recentemente, os efeitos positivos à saúde tem sido reportados. Vários autores tem atribuído à cafeína uma ação preventiva ao desenvolvimento do *diabetes mellitus*. A ingestão regular de cafeína diminui a sensibilidade do organismo à insulina e resulta em uma menor concentração de glicose na corrente sanguínea (GREER et al., 2001; KEIJZERS et al., 2002; SUZUKI et al., 2008; BREZOVÁ; SLEBODOVÁ; STASKO , 2009).

Estudos epidemiológicos sugeriram que o consumo de cafeína reduz o risco de desenvolver a doença de Alzheimer pelo efeito protetor do café/cafeína contra a neurotoxicidade da proteína β -amilóide, proteína que causa uma diminuição progressiva das capacidades cognitivas (LINDSAY et al., 2002; MAIA; DE MENDONÇA, 2002; DALL'LGNA et al., 2003; ARENDASH et al, 2006). Há indicações que o consumo diário de uma xícara de café reduz em até 50% as chances de se desenvolver a doença de Parkinson, não sendo encontrado indícios de redução com o consumo desse produto descafeinado (ASCHERIO et al., 2001; CAVIN et al., 2008).

Pesquisadores da Universidade de Harvard publicaram um estudo mostrando correlação entre o consumo de café com cafeína e a redução de chance de desenvolver carcinoma basocelular, tipo mais comum e menos agressivo de câncer de pele. Como não se observou redução dos riscos de desenvolvimento desse câncer com o consumo do produto descafeinado, os resultados sugerem que é a cafeína a responsável por esse benefício (HAN, 2012).

Na América do Sul, os alimentos típicos que contém cafeína incluem o guaraná, o yoco, o chá, o chocolate, a cola, o mate e o café, sendo esse último a mais importante fonte dietética de cafeína (PAULA FILHO; RODRIGUES, 1985).

Assim como em outros componentes do café, o conteúdo de cafeína na bebida é influenciado pelo tipo e processo utilizado no preparo do café. Uma xícara de 150 mL de café preparado por infusão tem de 66 a 81 mg de cafeína, no café espresso esse valor fica entre 58 a 76 mg (SPILLER, 1998; TOLEDO; CAMARGO, 1998; MONTEIRO; TRUGO, 2005; BONITA et al., 2007).

A cafeína tem alta estabilidade ao processo de torra, sofrendo variações muito pequenas na sua concentração. Vignoli et al. (2013), avaliando o comportamento de compostos bioativos durante o processo de torra de cafés arábica e canéfora, torradas em uma faixa de cor clara (L^* 31 a 33) a escura (L^* 12 a 14) verificou uma alta estabilidade da cafeína ao processo de torra.

De maneira geral, a literatura mostra expressiva diferença nas concentrações de cafeína em cafés arábica e canéfora. Segundo Moura et al. (2007) o café torrado e moído da espécie arábica tem um teor de cafeína em torno de 1,4% e o café canéfora tem cerca 2,2% do alcalóide. Ky et al. (2001), determinaram conteúdos de cafeína que variaram de 0,96 a 1,62 g/100g em café arábica e 1,51 a 3,33 g/100g em café canéfora. De Souza e Benassi (2012) encontraram quantidades de cafeína de 1,10 a 1,29 g/100g de cafés arábica torrados e para café canéfora esse valor variou de 1,98 a 2,04 g de cafeína/100g. Alves et al. (2006) reportaram valores de cafeína para café arábica e canéfora de 1,35 e 2,25 g/100g, respectivamente.

Para cafés torrados comerciais, *blends* das duas espécies, verifica-se que também ocorrem grandes variações nos teores de cafeína. Fujioka e Shibamoto (2008), trabalhando com doze amostras de cafés torrado e moído comerciais encontraram teores de cafeína de 1,09 a 1,65 g/100g. Monteiro e Trugo (2005) relataram valores de 0,8 a 1,4 g de cafeína por 100g em dez cafés brasileiros comerciais. Teores mais altos foram observados por De Souza et al. (2010) estudando trinta e oito cafés comerciais do mercado nacional (1,00 a 2,02 g/100). Esses resultados são condizentes com a Portaria n° 377, de 26 de abril de 1999 da ANVISA que estabelece um teor mínimo de 0,7% de cafeína, expresso em g/100g, para café torrado em grão e café torrado e moído (BRASIL, 1999)

Mesmo estudando cafés de uma mesma espécie, variações são observadas. Aguiar et al. (2005), avaliando diversidade química de diferentes cultivares de café da espécie *C. canephora*, obtiveram valores entre 2,12 e 2,89 g/100g no teor de cafeína. Fernandes et al. (2001) obtiveram teores de 0,94 a 1,08

g/100g de cafeína em cafés arábica torrados. Licciardi et al., (2005) estudaram café torrado e moído colhidos em diferentes épocas do ano e verificaram quantidades de cafeína de 0,79 e 1,23 g/100g. Kitzberger (2012) relatou teores de 1,1 a 1,4 g/100g para 8 cafés arábica puros ou vindos de melhoramento com canéfora.

Assim verifica-se que, apesar da grande diferença observada entre os teores de cafeína para as duas espécies, esse parâmetro também varia de acordo com as cultivares e condições em que foram produzidos e, conseqüentemente, a discriminação das espécies nos *blends* fica bastante dificultada.

3.3 DITERPENOS

O café apresenta em sua composição lipídica, como na maioria dos óleos vegetais, triacilgliceróis, esteróis e tocoferóis, entretanto, além desses componentes, o óleo de café contém em sua matéria insaponificável álcoois diterpênicos pentacíclicos da família dos caurenos. Esses diterpenos são produzidos apenas por plantas do gênero *Coffea* e são de interesse por seus efeitos fisiológicos e pela capacidade de discriminação entre as espécies de café (URGERT; KATAN, 1997; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

As espécies de cafés tem diferenças em relação à quantidade de lipídeos. Café verde da espécie *C. arabica* tem valores de 12,0 a 18,0% de conteúdo lipídico, no entanto, no torrado essa faixa vai de 14,5 - 20,0% (LAGO, 2001). Esse aumento da concentração dos lipídios ocorre principalmente devido à destruição dos carboidratos durante a torração (LERCKER et al., 1996). O grão verde da espécie *C. canephora* tem teor de lipídeos na faixa de 9,0 - 13,0%; no café torrado os valores ficam entre 11,0 - 16,0% (LAGO, 2001).

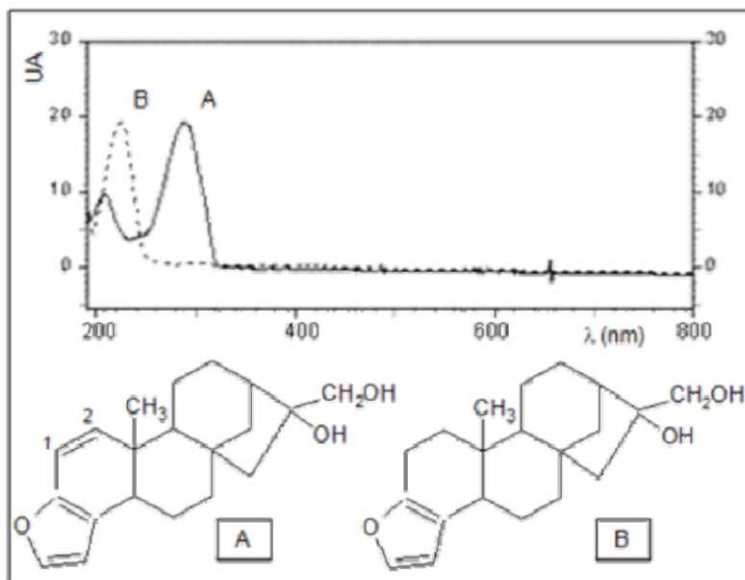
Os principais componentes da fração lipídica do café são os triacilgliceróis e os diterpenos - caveol e cafestol (CLIFFORD, 1975; LAGO, 2001; SPEER; KÖUJNG-SPEER, 2006; LEROY et al., 2006).

Os álcoois diterpênicos - caveol e cafestol - são encontrados na matéria insaponificável do café nas formas livres e esterificados com ácidos graxos (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). Urgert e Katan (1997) relataram que a maior ocorrência de diterpenos em café é na forma esterificada. O grão cru de café canéfora tem cerca de 225 a 700 mg/100g de diterpenos totais (conteúdo de caveol

mais cafestol), já para café arábica esse valor é próximo de 1300 mg/100g (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). Teores de diterpenos em cafés arábica torrado brasileiros variando de 1020 a 1300 mg/100g foram relatados por De Souza e Benassi (2012), e na faixa de 975 a 1453 mg/100g por Kitzberger et al. (2013).

A diferença estrutural entre esses dois componentes é muito pequena. O caveol apresenta uma dupla ligação entre os carbonos 1 e 2, e essa característica reflete num espectro de UV com pico de máximo de absorção em diferentes comprimentos de onda (FIGURA 3) (DIAS, 2005).

Figura 3 – Espectro (190 a 800nm) de caveol (A) e cafestol (B) obtidos com padrão comercial.



Fonte: Dias (2005).

O cafestol está presente em ambas as espécies (arábica e canéfora), enquanto que o caveol é característico do café arábica, sendo descrito sua ausência ou apenas traços de caveol para café canéfora (KURZROCK; SPEER, 2001; RUBAYIZA; MEURENS, 2005; CAMPANHA; DIAS; BENASSI, 2010; DIAS et al., 2010; De SOUZA; BENASSI, 2012).

Para diterpenos na forma livre (menos de 3,5% do total) são relatadas perdas expressivas quando submetidas à torra, mas a fração esterificada tem relativa estabilidade ao tratamento térmico (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). Apesar da descrição da formação de produtos de decomposição (caveal, cafestal, isocaveol e dehidroisocaveol, dehidrocafestol) com o processo de torra (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006; DIAS et al., 2013), o teor (g/100g base seca) de caveol e

cafestol é pouco alterado (DIAS et al., 2013). Urgert et al. (1995) relataram que, mesmo considerando o processo de torra intensa (até cerca de 26,5% de perda de peso), as concentrações dos diterpenos variam muito pouco. O mesmo comportamento foi descrito por Campanha; Dias e Benassi (2010) e Dias et al. (2011) estudando cafés das duas espécies.

Os diterpenos tem sido tema de diversos estudos devido à influência na saúde humana e seus efeitos fisiológicos por apresentarem potencial antioxidante, efeito anticarcinogênico, e efeito no aumento da taxa de colesterol plasmático (JEE et al. 2001; DÓREA; COSTA, 2005; HIGDON; FREI, 2006; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

Até a última década, havia mais ênfase em estudos que citavam os diterpenos pelos efeitos prejudiciais à saúde dos consumidores devido à ação hipercolesterolêmica (elevação do colesterol total e LDL) e consequente aumento das chances de ocorrência de doenças cardíacas (URGERT et al., 1995, HIGDON; FREI, 2006). Atualmente esse efeito é atribuído principalmente ao cafestol (SILLETTA et al., 2007; SOFI et al., 2007) e acredita-se que o mecanismo de ação seja uma inibição da síntese de ácido biliar que acarreta uma diminuição da degradação de colesterol no fígado (SMITH et al., 2006).

Os efeitos positivos à saúde tem sido mais estudados e destacados. Foi mostrado que o cafestol estimula a atividade da enzima glutathione-S-transferase acelerando a decomposição de xenobióticos que incluem também a inibição de enzimas do citocromo P450 e consequente redução na ativação de compostos mutagênicos (LAM et al., 1982; CAVIN et al., 2001, HUBER et al., 2002). Outros autores afirmaram que o cafestol e o caveol protegem contra a aflatoxina B1 que induz efeitos genotóxicos (MILLER et al., 1993; CAVIN et al., 1998). O caveol e cafestol também aumentam os teores de glutathione, o cofator da desintoxicação relacionada à glutathione-S-transferase, e de γ -glutamylcysteinyl synthetase, a enzima limitante da síntese de glutathione (HUBER et al., 2002; HUBER et al., 2003).

Choi et al. (2006) demonstraram que os diterpenos caveol e cafestol tem atividade antioxidante em culturas de hepatócitos dando evidências da eficácia do uso dos diterpenos contra doenças do fígado. Huber et al. (2008) reportaram que consumidores regulares de café tem um menor risco de desenvolverem câncer de cólon e atribui essa redução ao alto conteúdo de diterpenos da bebida pela proteção contra a formação de aductos de DNA. Lee; Chae; Shim (2012) citaram o caveol e

cafestol como possíveis medicamentos ou agentes quimioterápicos contra tumores malignos da pleura.

Importante ressaltar que os teores de caveol e cafestol nas bebidas de café são altamente dependentes do modo de preparo, e apresentam correlação direta com o teor total de lipídios da bebida (URGERT et al., 1995; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). O café fervido ou escandinavo tem uma maior concentração de diterpenos com cerca de 6 a 12 mg/xícara enquanto que o café filtrado e o instantâneo contem níveis mais baixos, de 0,1 a 0,2 mg/xícara (URGERT et al., 1995, NAKASATO; GIORGI; ISOSAK, 2001; HIGDON; FREI, 2006; ZHANG; LINFORTH; FISK, 2012).

Existem dados na literatura sobre o perfil e teores de diterpenos em cafés das diferentes espécies, e poucos são relativos a cafés brasileiros. De forma geral, para o café arábica torrado são descritos valores na faixa entre 100 e 1096 mg de caveol e entre 100 a 700 mg de cafestol em 100 gramas. Para café canéfora torrado, a faixa de cafestol varia entre 77 e 370 mg /100g, e para caveol, alguns autores descreveram a ausência do diterpeno, enquanto outros citaram presença apenas de traços (teores inferiores a 13 mg /100 g) (NACKUNSTZ; MAIER, 1987; PETTITT, 1987; FREGA, BOCCI; LERCKER, 1994; URGERT et al., 1995; KURZROCK; SPEER, 2001; LAGO, 2001; RUBAYIZA; MEURENS, 2005; CAMPANHA; DIAS; BENASSI, 2010; De SOUZA; BENASSI, 2012; KITZBERGER et al., 2013).

Deve-se destacar que as variações dos diterpenos ocorrem não apenas em função das diferentes espécies, mas também das diferentes origens geográficas (KURZROCK; SPEER, 2001), enfatizando a importância de caracterizar esses parâmetros em cafés brasileiros. Lercker et al. (1995), estudando cafés de diferentes origens, relataram para cafés arábica valores de caveol de 415 a 673 mg/100g e apenas traços em café canéfora; e de cafestol de 299 a 584 mg/100g para café arábica e 77 a 190 mg/100g para café canéfora.

Para cafés brasileiros, Campanha; Dias; Benassi (2010) relataram níveis de de 661 a 866 mg de caveol /100g e 360 a 478 mg de cafestol/100g para café arábica e de 163 a 275 mg/100g de cafestol para café canéfora. Roos et al. (1997) obtiveram valores de 236 a 251 mg/100g de cafestol em café canéfora.

Kitzberger et al. (2013) observaram grande variação no teor de diterpenos em cafés arábica torrado de diferentes cultivares com valores para caveol

que variaram de 439 a 1096 mg/100g e, para cafestol, de 246 a 668 mg/100g. Esses resultados demonstram a grande variação nos teores de diterpenos em cafés brasileiros, notadamente na espécie arábica, mostrando a importância de um estudo mais abrangente.

3.4 DISCRIMINAÇÃO DE CAFÉS ARÁBICA E CANÉFORA

No Brasil, é bastante comum a comercialização de café torrado e moído na forma de *blends* de cafés arábica e canéfora, permitindo obter produtos que apresentem características químicas e sensoriais bastante particulares e ajustar a bebida conforme a preferência do consumidor. Essa mistura resulta para a indústria num produto de menor custo, visto que o café canéfora tem um preço menor de mercado (DE MARIA; MOREIRA, 2004; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006; EMBRAPA, 2013; ABIC, 2013;).

O *blend* ideal é definido como sendo aquele que utiliza a mistura correta das variedades de grãos de café canéfora e arábica, de tal forma a se obter um pó de café que tenha um padrão de cor e de sabor que seja bem aceito pelos mercados que se queira atingir (ABIC, 2013). Apesar dessa adição não acarretar problemas de qualidade, é importante informar ao consumidor a espécie de café que se está comprando. O procedimento de informar no rótulo do produto a composição do *blend* já é sugerido pela ABIC e solicitado em algumas legislações específicas, como a do Estado de São Paulo. Isso seria importante também para cafés *gourmets* em que a legislação prevê apenas emprego de grãos da espécie arábica.

Os grãos de cafés arábica e canéfora, antes de serem torrados, podem ser facilmente diferenciados visualmente, pois apresentam cores, formas e tamanhos bem diferenciados. Entretanto, depois do processo de torra e moagem dos grãos, a diferenciação visual fica impossibilitada e por isso se faz necessário o uso de parâmetros químicos para a discriminação (LAGO, 2001). Entretanto, não há um consenso sobre quais componentes ou técnicas devem ser empregados para se detectar a presença e/ou porcentagem de café canéfora adicionado ao arábica.

Alguns parâmetros têm sido citados como possíveis discriminadores das duas espécies, tais como: conteúdo de minerais, compostos voláteis, ácidos clorogênicos, trigonelina, cafeína e lipídios (ácidos graxos, esteróis, diterpenos e tocoferóis) (GONZALEZ et al., 2001). Martín e Gonzáles (1999) discriminaram cafés

torrados das espécies arábica e canéfora usando como parâmetros o conteúdo de minerais: fósforo, manganês e cobre. Outros estudos demonstraram que parâmetros como alterações no pH, densidade, teor de cafeína, umidade e acidez permitiram identificar a adição de café canéfora em cafés arábica (MOURA et al., 2007, BICHO et al., 2011). Spaniolas et al. (2006) relataram o uso da Reação em Cadeia da Polimerase (PCR) para determinar contaminação de café canéfora em café arábica. Alves et al. (2009) discriminaram cafés arábica e canéfora verde e torrado utilizando como parâmetro o conteúdo de tocoferóis.

Diversos componentes que são usados como parâmetros de diferenciação entre as espécies são sensíveis ao calor (ácidos clorogênicos e trigonelina) e, portanto, sofrem variações e a condição da torra interfere nos teores desses componentes (DIAS et al., 2013).

Nesse contexto, a cafeína e os diterpenos são apontados como bons parâmetros discriminadores de cafés arábica e canéfora por estarem originalmente presentes em concentrações diferenciadas entre as espécies e pela relativa estabilidade as altas temperaturas empregadas no processo de torra. A avaliação desses compostos seria, portanto, uma alternativa na identificação da presença de café canéfora em cafés torrados e moídos comerciais (DIAS, 2005; CAMPANHA; DIAS; BENASSI, 2010; De SOUZA et al., 2012).

De Souza e Benassi (2012), estudando diferentes componentes hidro e lipossolúveis, verificaram maior potencial de discriminação quando utilizaram a cafeína e os diterpenos como parâmetros. Uma diminuição da razão caveol/cafestol e um aumento na razão cafeína/caveol indicaram maiores proporções de canéfora adicionadas ao *blend*.

Kitzberger et al. (2013) analisando diterpenos em cafés verdes e torrados produzidos nas mesmas condições edafoclimáticas observaram que a relação caveol/cafestol não foi afetada pelo processo de torra e que pode, portanto, ser uma forma de caracterizar cultivares em produtos torrados.

Sabendo-se da dificuldade de se discriminar as espécies de cafés que compõem os *blends* de cafés torrado e moído, visto que apenas parâmetros químicos são eficientes para tal objetivo e, mesmo assim, alguns desses parâmetros sofrem modificações durante o processo de torra, é importante que se apresentem quantidades de parâmetros seguros, como é o caso da cafeína e dos diterpenos,

bem como as relações entre esses parâmetros a fim de se possibilitar quantificar os teores de cada espécie de café que formam o *blend*.

REFERÊNCIAS

ABIC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: <www.abic.com.br>. Acesso em 12 mar. 2013.

AGUIAR, A. T. E.; FAZUOLI, L. C.; SALVA, T. J. G.; FAVARIN, J. L. Diversidade Química de cafeeiros na Espécie *Coffea canephora*. **Bragantia**, Campinas, v.64, n.4, p.577-582, 2005.

AL-HACHIM, G.M. Teratogenicity of Caffeine: A Review. **European Journal of Obstetrics Gynecology and Reproductive Biology**, Amsterdam, v.31, n.3, p.237-47, 1989.

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**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1167-1168, 2006.

ALVES, R. C.; CASAL, S.; ALVES, M. R.; OLIVEIRA, M. B. Discrimination Between Arabica and Robusta Coffee Species on the Basis of Their Tocopherol Profiles. **Food Chemistry**, Barking, v. 114, n. 1, p. 295-299, 2009.

AMORIM, A. C. L.; HOVELL, A. M. C.; PINTO, A. C.; EBERLIN, M. N.; ARRUDA, N. P.; PEREIRA, E. J.; BIZZO, H. R.; CATHARINO, R. R.; MORAIS-FILHO, Z. B.; REZENDE, C. M. Green and Roasted Arabica Coffees Differentiated by Ripeness, Process and Cup Quality Via Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n.2, p. 313-321, 2009.

ANZUETO, F.; BAUMANN, T. W.; GRAZIOSI, G.; PICCIN, C. R.; SONDAHL, M. R.; VAN DER VOSSSEN, H. A. M. The plant. In Espresso Coffee: The Science of Quality, 2nd ed.; Illy, A., Viani, R., Eds.; Elsevier Academic Press: Amsterdam, The Netherlands, p 398, 2005.

ARAB, L. Epidemiologic Evidence on Coffee and Cancer. **Nutrition and Cancer**, Hillsdale, v. 62, n. 3, p.271-83, 2010.

ARENDASH, G.W.; SCHLEIF, W.; REZAI-ZADEH, K.; JACKSON, E.K.; ZACHARIA, L.C.; CRACCHIOLO, J.R.; SHIPPY, D.; TAN, J. Caffeine Protects Alzheimer's Mice Against Cognitive Impairment and Reduces Brain beta-amyloid Production. **Neuroscience**, Oxford, v. 142, n. 4, p. 941-952, 2006.

ARION, W. J.; CANFIELD, W. K.; RAMOS, F. C.; SU, M. L.; BURGER, H. J.; HEMMERLE, H.; SCHUBERT, G.; BELOW, P.; HERLING, A. W. Chlorogenic acid analogue S 3483: A potent competitive inhibitor of the hepatic and renal glucose-6-

phosphatase systems. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, Nova Iorque, v.351, n.2, p.279-285, 1998.

ARMSTRONG, L. E.; CASA, D. J.; MARESH, C. M.; GANIO, M. S. Caffeine, Fluid-electrolyte Balance, Temperature Regulation, and Exercise-heat Tolerance. **Exercise and Sport Sciences Review**, New York, v.35, n.3, p.135-140, 2007.

ASCHERIO, A.; ZHANG, S. M.; HERNÁN, M. A.; KAWACHI, I.; COLDITZ, G. A.; SPEIZER, F. E.; WILLETT, W. C. A Prospective Study of Caffeine Consumption and the Risk of Parkinson's Disease in Men and Women. **Annals of Neurology**, Boston, v. 50, n.1 , p. 56-63, 2001.

AZUMA, K.; IPPOUSHI, K.; NAKAYAMA, M.; ITO, H.; HIGASHIO, H.; TERAOKA, J. Absorption of chlorogenic acid and caffeic acid in rats after oral administration. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.48, p.5496-5500, 2000.

BERTRAND, C.; NOIROT, M.; DOULBEAU, S.; KOCHKO, A.; HAMON, S.; CAMPA, C. Chlorogenic acid content swap during fruit maturation in *Coffea pseudozanguebarial*. Qualitative comparison with leaves. **Plant Science**, v.165, p.1355-1361, 2003.

BICHO, N. C.; LEITÃO, A. E.; RAMALHO, J. C.; LIDON, F. C. Identification of Chemical Clusters Discriminators of the Roast Degree in Arabica and Robusta Coffee Beans. **European Food Research and Technology**, Berlin, v.233, n. 2, p. 303-311, 2011.

BONITA, J. F.; MANDARANO, M.; SHUTA, D.; VINSON, J. Coffee and Cardiovascular Disease: In Vitro, Cellular, Animal, and Human Studies. **Pharmacological Research**, London, v. 55, n.3, p. 187-98, 2007.

BRAGANÇA, S. M.; CARVALHO, C. H. S.; FONSECA, A. F. A.; FERRÃO, R. G. Variedades Clonais de Café Conilon para o Estado do Espírito Santo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 5, p. 765-770, 2001.

BRASIL. Portaria nº 377, de 26 de abril de 1999. Estabelece normas para fixar a identidade e as características mínimas de qualidade do café torrado em grão e café torrado e moído. Diário Oficial [Republica Federativa do Brasil], Brasília. 29 abr. 1999, seção 1, nº 80-E.

BREZOVÁ, V.; SLEBODOVÁ, A.; STASKO, A. Coffee as a Source of Antioxidants: An EPR study. **Food Chemistry**, Barking, v.114, n.1, p. 859-868, 2009.

BRIANDET, R.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. H. Approaches to Adulteration Detection in Instant Coffees Using Infrared Spectroscopy and Chemometrics. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v71, n. 3, p. 359-366, 1996.

BUTT, M. S.; SULTAN, M. T. Coffee and its consumption: Benefits and risks. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 51, n. 4, p. 363-373, 2011.

CAMARGO, M.C.R.; TOLEDO, M.C.F. Teor de Cafeína em Café Brasileiro. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.18, n. 4, p.421-424, 1998.

- CAMMERER, B.; KROH, L. W. Antioxidant activity of coffee brews. **European Food Research and Technology**, Berlin, v.223, p.469-474, 2006.
- CAMPANHA, F. G.; DIAS, R.C.E.; BENASSI, M.T. Discrimination of Coffee Species Using Kahweol and Cafestol: Effects of Roasting and of Defects. **Coffee Science**, Lavras, v. 5, n. 1, p. 87-96, 2010.
- CARVALHO, L. M.; SILVA, E. A. M.; AZEVEDO, A. A.; MOSQUIM, P. R.; CECON, P. R. Aspectos Morfofisiológicos das Cultivares de Cafeeiro Catuaí-Vermelho e Conilon. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 3, p.411-416, 2001.
- CAVIN, C.; MARIN-KUAN, M.; LANGOU, S.; BEZENC, C.; GUIGNARD, G.; VERGUET, C.; PIGUET, D.; HOLZHAUSER, D.; CORNAZ, R.; SCHILTER, B. Induction of Nrf2-mediated Cellular Defenses and Alteration of Phase Activities as Mechanisms of Chemoprotective Effects of Coffee in the Liver. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v.46, n.4, p. 1239-1248, 2008.
- CAVIN, C.; MACE, K.; OFFORD, E.A.; SCHILTER, B. Protective Effects of Coffee Diterpenes Against Aflatoxin B1-Induced Genotoxicity: Mechanisms in Rat and Human Cells. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 39, n. 6, p. 549-556, 2001.
- CAVIN, C.; HOLZHAUSER, D.; CONSTABLE, A.; HUGGETT, A. C.; SCHILTER, B. The Coffee-Specific Diterpenes Cafestol and Kahweol Protect Against Aflatoxin B1-Induced Genotoxicity Through a Dual Mechanism. **Carcinogenesis**, Oxford, v.19, n. 8, p. 1369-1375, 1998.
- CHOI, S. Y.; LEE, K. J.; KIM, H. G.; HAN, E. H.; CHUNG, Y. C.; SUNG, N. J.; JEONG, H. G. Protective Effect of the Coffee Diterpenes Kahweol and Cafestol on *tert*-butyl hydroperoxide-Induced Oxidative Hepatotoxicity. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Jinju, v.27, n.9, p. 1386- 1392, 2006.
- CHU, Y. F. Type 2 diabetes-related bioactivities of coffee: assessment of antioxidant activity, NF-kappa B inhibition, and stimulation of glucose uptake. **Food chemistry**, London, v. 124, n. 3, p. 914-920, 2011.
- CIC (CENTRO DE INTELIGÊNCIA DO CAFÉ). The Buzz on caffeine. Disponível em: <<http://www.cicbr.org.br>> Acesso em 6 de março de 2013.
- CLIFFORD, M.N. The Composition of Green and Roasted Coffee Beans. **Process Biochemistry**, London, v.10, n.5, p.3-8, 1975.
- CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates—nature, occurrence and dietary burden. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v.79, p.362- 372, 1999.
- CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safra de café em 2014 estima produção entre 46,53 a 50,15 milhões de sacas**. Brasília, CONAB, 2014. Disponível em <<http://www.conab.gov.br/imprensa-noticia.php?id=32428>> Acesso em: 9 jan 2014.

DALL'LGNA, O. P.; PORCIÚNCULA, L. O.; SOUZA, D. O.; CUNHA, R. A.; LARA, D. R. Neuroprotection by Caffeine and Adenosine A2A Receptor Blockade of β -amyloid Neurotoxicity. **British Journal of Pharmacology**, London, v.138, n.7, p.1207-1209, 2003.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Métodos para Análise de Ácido Clorogênico. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.4, 586-592, 2004.

DE SOTILLO, D. V.; HADLEY, M. Chlorogenic acid modifies plasma and liver concentrations of: cholesterol, triacylglycerol, and minerals in (fa/fa) zucker rats. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v.13, n.12, p. 717-726, 2002.

De SOUZA, R. M. N.; CANUTO, G. A. B.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T. Teores de Compostos Bioativos em Cafés Torrados e Moídos Comerciais. **Química Nova**, v.33, p. 885-890, 2010.

De SOUZA, R. M. N.; BENASSI, M. T. Discrimination of Commercial Roasted and Ground Coffees According to Chemical Composition. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.23, n.7, p.1347-1354, 2012.

DIAS, R. C. E. **Discriminação de espécies de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) em diferentes graus de torra**. 2005. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000108937>>. Acesso em 19 de março de 2013.

DIAS, R. C. E.; CAMPANHA, F.G.; VIEIRA, L. G. E.; FERREIRA, L. P.; POT, D.; MARRACCINI, P.; BENASSI, M. T. Evaluation of Kahweol and Cafestol in Coffee Tissues and Roasted Coffee by a New High-Performance Liquid Chromatography Methodology. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**, Washington, v.58, n.1, p. 88-93, 2010.

DIAS, R.C.E.; FARIA, A.F.; MERCADANTE, A.Z.; BRAGAGNOLO, N.; BENASSI, M.T. Diterpenes Profile in Coffee: Influence of Roasting Process. In: **American Chemical Society**. v. 242 Meeting Abstract: 156-AGFD. Published: AUG 28 2011 Accession Number: WOS: 000299378300118. Disponível em: http://abstracts.acs.org/chem/242nm/program/view.php7obj_id=91648&terms. Acesso em março de 2013 .

DIAS, R. C. E.; FARIA, A. F.; MERCADANTE, A. Z.; BRAGAGNOLO, N.; BENASSI, M. T. Comparison of Extration Methods for Kaweol and Cafestol in Roasted Coffee. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.24, p. 1-9, 2013.

DLUGOSZ, L.; BRACKEN, M. B. Reproductive Effects of Caffeine: A Review and Theoretical Analysis. **Epidemiologic Reviews**, Baltimore, v. 14, n. 1, p. 83-100, 1992.

DÓREA, J. G.; COSTA, T. H. M. Is coffee a Functional Food? **British Journal of Nutrition**, London, v. 93, n.6, p. 773-82, 2005.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em <<http://www22.sede.embrapa.br/cafe/outros/links.htm>> Acesso em março de 2013.

ESQUIVEL, P.; JIMENEZ, V.M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, Essex, v.46, n.2, p.488-495, 2012.

FARAH, A.; DE 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**, Washington, v.53, n.5, 1505-1513, 2005.

FARAH, A.; MONTEIRO, M. C.; CALADO, V.; FRANCA, A.; TRUGO, L. C. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. **Food Chemistry**, Barking, v. 98, n.2, p. 373-380, 2006.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Londrina, v. 18, n. 1, p. 23-36, 2006.

FERNANDES, S. M.; PINTO, N. A. V. D.; THÉ, P. M. P.; PEREIRA, R. G. F. A.; CARVALHO, V. D. Teores de Polifenóis, Ácido Clorogênico, Cafeína e Proteína em Café Torrado. **Revista Brasileira de Agrociência**, Lavras, v.7 n. 3, p.197-199, 2001.

FREEDMAN, N. D.; PARK, Y.; ABNET, C. C.; HOLLENBECK, A.; SINHA, R. Association of Coffee Drinking with Total and Cause-Specific Mortality. **New England Journal of Medicine**, Boston, v. 366, N. 20, p. 1891-1904, 2012.

FREGA, N.; BOCCI, F.; LERCKER, G. High Resolution Gas Chromatographic method of Robusta coffee in comercial blends. **Journal of High Resolution Chromatography**, New York, v. 17, p. 303-307, 1994.

FROST-MEYER, N. J.; LOGOMARSINO, J. V. Impact of coffee components on inflammatory markers: A review. **Journal of Functional Foods**, London, v. 4, n. 4, p. 819- 830, 2012.

FUJIOKA, K.; SHIBAMOTO, T. Chlorogenic Acid and Caffeine Contents in Various Commercial Brewed Coffees. **Food Chemistry**, Barking, v.106, n.1, p. 217-221, 2008.

GEORGE, S. E.; RAMALAKSHMI, K.; RAO, L. J. M. A perception on health benefits of coffee. **Food Science and Nutrition**, v. 48, n. 5, p. 464 - 486, 2008.

GOMEZ-RUIZ, J. A.; LAKE, D. S.; AMES, J. M. In vitro antioxidant activity of coffee compounds and their metabolites. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Berkshire, v.55, n.17, p.6962-6969, 2007.

GONZALEZ, A. G.; PABLOS, F.; MARTIN, M. J.; LEO-CAMACHO, M.; VALDENEBRO, M. S. HPLC Analysis of Tocopherols and Triglycerides in Coffee and their Use as Authentication Parameters. **Food Chemistry**, Barking, v.3, n.1, p.93-101, 2001.

GRANDJEAN, A. C.; REIMERS, K. J.; BANNICK, K. E.; HAVEN, M. C. The Effect of Caffeinated, Non-Caffeinated, Caloric and Non-Caloric Beverages on Hydration. **Journal of the American College of Nutrition**, New York, v. 19, n., p. 591-600, 2000.

GREER, F.; HUDSON, R.; ROSS, R.; GRAHAM, T. Caffeine Ingestion Decreases Glucose Disposal During a Hyperinsulinemic-Euglycemic Clamp in Sedentary Humans. **Diabetes**, New York, v.50, n.10, p. 2349-2354, 2001.

HAN, J. Increased Caffeine Intake is Associated with Reduced Risk on Basal Cell Carcinoma of the Skin. **Cancer Research**, Baltimore, v.72, n.13, p. 3282-3289, 2012.

HERLING, A. W.; BURGER, H. J.; SCHWAB, D.; HEMMERLE, H.; BELOW, P.; SCHUBERT, G. Pharmacodynamic profile of a novel inhibitor of the hepatic glucose-6-phosphatase system. **American Journal of Physiology - Gastrointestinal and Liver Physiology**, Frankfurt, v.274, n.6, p.1087-1093, 1998.

HIGDON J.V.; FREI B. Coffee and Health: A Review of Recent Human Research. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 46, n.2, p.101-23, 2006.

HUBER, W.W.; ROSSMANITH, W.; GRUSCH, M.; HASLINGER, E.; PRUSTOMERSKY, S.; PETER-VOROSMARTY, B.; PARZEFALL, W.; SCHARF, G.; SCHULTE-HERMANN, R. Effects of Coffee and its Chemopreventive Components Kahweol and Cafestol on Cytochrome P450 and Sulfotransferase in Rat Liver. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v.46, n.4, p.1230-1238, 2008.

HUBER, W.W.; SCHARF, G.; ROSSMANITH, W.; PRUSTOMERSKY, S.; GRASLKRAUPP, B.; PETER, B.; TURESKY, R.J.; SCHULTE-HERMANN, R. The Coffee Components Kahweol and Cafestol Induce c-glutamylcysteine synthetase, the Rate Limiting Enzyme of Chemoprotective Glutathione Synthesis, in Several Organs of the Rat. **Archives of Toxicology**, Berlin, v. 75, n. 11-12, p.685-694, 2002.

HUBER, W. W.; SCHARF, G.; NAGEL, G.; PRUSTOMERSKY, S.; SCHULTEHERMANN, R.; KAINA, B. Coffee and its Chemopreventive Components Kahweol and Cafestol Increase the Activity of O6-methylguanine-DNA Methyltransferase in Rat Liver - Comparison with Phase II Xenobiotic Metabolism. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 522, n.1-2, p. 57-68, 2003.

JEE, S. H.; HE, J.; APPEL, L. J.; WHELTON, P. K.; SUH, I. I.; KLAG, M. J. Coffee Consumption and Serum Lipids: A Meta-analysis of Randomized Controlled Clinical Trials. **American Journal of Epidemiology**, Baltimore, v.3, n. 153, p.353-62, 2001.

JOHNSTON, K. L.; CLIFFORD, M. N.; MORGAN, L. M. Coffee acutely modifies gastrointestinal hormone secretion and glucose tolerance in humans: Glycemic effects of chlorogenic acid and caffeine. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Guildford, v.78, n.4, p.728-733, 2003.

KEIJZERS, G.B.; DE GALAN, B.E.; TACK, C.J.; SMITS, P. Caffeine Can Decrease Insulin Sensitivity in Humans. **Diabetes Care**, Alexandria, v.25, n.2, p. 364-369, 2002.

KITZBERGER, C. S. G. **Caracterização e discriminação de cafés arábica de diferentes variedades cultivados nas mesmas condições edafoclimáticas**. 2012. 146p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012. Disponível em:

<<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000179338>>. Acesso em: 11 dez. 2013.

KITZBERGER, C. S. G. ; SCHOLZ, M. B. S. ; PEREIRA, L. F. P. ; VIEIRA, L. G. E. ; SERA, T. ; SILVA, J. B. G. D. ; BENASSI, M. T. Analysis of Diterpens in Green and Roasted Coffee of *Coffea arábica* Cultivars Growing in the Same Edapho-Climatic Conditions. **Journal of Food Composition and Analysis, San Diego**, v.30, p. 5257, 2013.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Diterpenes and Diterpeno Esters in Coffee. **Food Reviews International**, Philadelphia, v. 17, n.4, p. 433-450, 2001.

KY, C. L.; LOUARN, J.; DUSSERT, S.; GUYOT, B.; HAMON, S.; NOIROT, M. Caffeine, Trigonelline, Chlorogenic Acid and Sucrose Diversity in Wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. Accessions. **Food Chemistry**, Barking, v.75, n.2, p.223-230, 2001.

LAGO, R. G. A. Lipídios em Grãos de Café. **Boletim do Ceppa**, Curitiba, v.19, n.2, p. 319-340, 2001.

LAM, L. T. K.; SPARNIS, V. L.; WATTENBERG, L. W. Isolation and Identification of Kahweol Palmitate and Cafestol Palmitate as Active Constituents of Green Coffee Beans that Enhance Glutathione S-transferase Activity in the Mouse. **Cancer Research**, Baltimore, v. 42, n. 4, p.1193-1198, 1982.

LEE, K. A.; CHAE, J. I.; SHIM, J. H. Natural Diterpenes from Coffee, Cafestol and Kahweol Induce Apoptosis Through Regulation of Specificity Protein 1 Expression in Human Malignant Pleural Mesothelioma. **Journal of Biomedical Science**, Basel, v.19, n.1, p. 1-19, 2012.

LEONARD, K. T.; WATSON, R. R.; MOHS, M. E. The Effects of Caffeine on Various Body Systems: A Review. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v.87, n.8, p.1048-53, 1987.

LERCKER, G.; CABONI, M. F.; BERTACCO, G.; TURCHETTO, E.; LUCCI, A.; BORTOLOMEAZZI, R.; PAGANI, E.; FREGA, N.; BOCCI, F. La frazione lipidica del caffè. Nota 1: Influenza della torrefazione e della decaffeinizzazione. **Industrie Alimentari**, Pinerolo, v.35, n.10, p. 1057-1065, 1996.

LEROY, T.; RIBEYRE, F.; BERTRAND, B.; CHARMETANT, P.; DUFOUR, M.; MONTAGNON, C.; MARRACCINI, P.; POT, D. Genetics of Coffee Quality. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Londrina, v.18, n.1, p. 229-242, 2006.

LICCIARDI, R.; PEREIRA, R. G. F. A.; MENDONÇA, L. M. V. L.; FURTADO, E. F. Avaliação Físico-Química de Cafés Torrados e Moídos, de Diferentes Marcas Comerciais, da Região Sul de Minas Gerais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 3, p. 425-429, 2005.

LIMA, F. A.; SANT'ANA, A. E. G.; ATAÍDE, T. R.; OMENA, C. M. B.; MENEZES, M. E. S.; VASCONCELOS, S. M. L. Café e Saúde Humana: Um Enfoque nas Substâncias Presentes na Bebida Relacionada às Doenças Cardiovasculares. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 23, n. 6, p.1063-1073, 2010.

LINDSAY, J.; LAURIN, D.; VERREAULT, R.; HÉBERT, R.; HELLIWELL, B.; HILL, G. B.; MCDOWELL, I. Risk Factors for Alzheimer's Disease: A Prospective Analysis from the Canadian Study of Health and Aging. **American Journal of Epidemiology**, Baltimore, v.156, n.5, p. 445-453, 2002.

MAIA, L.; DE MENDONÇA, A. Does Caffeine Intake Protect from Alzheimer's Disease? **European Journal of Neurology**, Oxford, v.9, n. 4, p. 377-382, 2002.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMENEZ, L. Polyphenols: Food sources and bioavailability. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Saint-Genès Champanelle, v.79, n.5, p.727-747, 2004.

MARINOVA, E. M.; TONEVA, A.; YANISHLIEVA, N. Comparison of the antioxidative properties of caffeic and chlorogenic acids. **Food Chemistry**, Oxford, v. 114, n. 4, p. 1498-1502, 2009.

MARTÍN, M. J.; GONZALEZ, A. G. Characterization of Arabica and Robusta Roasted Coffee Varieties and Mixture Resolution According to Their Metal Content. **Food Chemistry**, Barking, v. 66, n.3, p. 365-370, 1999.

MCDUGALL, B.; KING, P. J.; WU, B. W.; HOSTOMSKY, Z. REINECKE, M. G. W. ROBINSON, W. E. J. Dicafeoylquinic and dicafeoyltartaric acids are selective inhibitors of human immunodeficiency virus type 1 integrase. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v.42, n.1, p.140-146, 1998.

MILLER, E. G.; GONZALES-SANDERS, A.P.; COUVILLION, A. M.; BINNIE, W. H., SUNAHARA, G. I.; BERTHOLET, R. Inhibition of Oral Carcinogenesis by Roasted Coffee Beans and Roasted Coffee Bean Fractions. In: 15th INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON THE CHEMISTRY OF COFFEE, 1993, Paris , ASIC, p. 420-425.

MONTEIRO, M.C.; TRUGO, L.C. Determinação de Compostos Bioativos em Amostras Comerciais de Café Torrado. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n.4, p. 637-641, 2005.

MONTEIRO, M. C.; FARAH, A. Clorogenic acids in Brazilian *Coffee arabica* cultivars from various consecutive crops. **Food Chemistry**, Rio de Janeiro, v.134, p.611-614, 2012.

MOURA, S. C. S. R.; GERMER, S. P. M.; ANJOS, V. D. A.; MORI, E. E. M.; MATTOSO, L. H. C.; FIRMINO, A.; NASCIMENTO, C. J. F. Avaliações Físicas, Químicas e Sensoriais de Blends de Café Arábica com Café Canephora (robusta). **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 10, n. 4, p. 271-277, 2007.

NACKUNSTZ, B. MAIER, H. G. Diterpenoide im kaffee. III Cafestol und kahweol. **Zeitschrift fur Lebensmitteluntersuchung und Forschung**, Berlin, v. 184, n. 6, p. 494 - 449, 1987.

NAKASATO, M.; GIORGI, D. M. A.; ISOSAKI, M. Mitos e Verdades Sobre o Café e Doenças do Coração. **Revista da Sociedade de Cardiologia do Estado de São Paulo**, São Paulo, v. 11, n.6, p. 13-20, 2001.

- NEHLIG, A. Does Caffeine Lead to Psychological Dependence? **Chemtech**, v.29, p. 30-35, 1999.
- NKONDJOCK, A. Coffee Consumption and the Risk of Cancer: An Overview. **Cancer Letters**, Virginia, v. 277, n.2, p. 121-125, 2009.
- PAULA FILHO, U.; RODRIGUES, L.O.C. Estudo do Efeito da Cafeína em Diferentes Níveis de Exercício. **Revista Brasileira de Ciências do Esporte**, São Paulo, v.6, n.2, p.139-46, 1985.
- PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Influence of coffee roasting on the incorporation of phenolic compounds into melanoidins and their relationship with antioxidant activity of the brew. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 60, n. 17, p. 4265-4275, 2012.
- PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C.M.; DE PAULIS, T.; MARTIN, P. R. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars. **Food Chemistry**, Rio de Janeiro, v.106, p.859-867, 2008.
- PETTITT JR., B. C. Identification of the diterpenes esters in Arabica and canephora coffees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 35, n. 4, p. 549 - 551, 1987.
- ROBINSON, W. E. J. CORDEIRO, M. ABDEL-MALEK, S. JIA, Q. CHOW, S. A. REINECKE, M. G. MITCHELL, W. M. Dicafeoylquinic acid inhibitors of human immunodeficiency virus integrase: Inhibition of the core catalytic domain of human immunodeficiency virus integrase. **Molecular Pharmacology**, Irvine, v.50, n.4 p.846-855, 1996.
- ROOS, B.; VAN DER WEG, G.; URGERT, R.; VAN DE BOVENKAMP, P.; CHARRIER, A.; KATAN, M. B. Levels of Cafestol, Kawaol, and Related Diterpenoids in Wild Species of the Coffee Plant *Coffea*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.45, n.8, p. 3065-3069, 1997.
- RUBAYIZA, A. B.; MEURENS, M. Chemical Discrimination of Arabica and Robusta Coffees by Fourier Transform Raman Spectroscopy. **Food Chemistry**, Barking, v. 53, p. 4654-4659, 2005.
- SALDAÑA, M. D. A.; MAZZAFERA, P.; MOHAMED, R. S. Extração dos alcaloides: cafeína e trigonelina dos grãos de café com C supercrítico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.17, n.4, 1997.
- SCALBERT, A.; JOHNSON I. T.; SALTMARSH, M. Polyphenols: Antioxidants and Beyond. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Saint-Genès Champanelle v.81, n.1, p.215-217, 2005.
- SETOTAW, T. A. **Genetic Diversity and Genome Introgression in Coffee**. 2009. 73p. Tese (Doutorado em Genética e Melhoramento) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - Minas Gerais.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. Food phenolics, sources, chemistry, effects, applications. Lancaster, Technomic Publishing Co Inc, 1995.

SILLETTA, M. G.; MARFISI, R.M.; LEVANTESI, G.; BOCCANELLI, A.; CHIEFFO, C.; FRANZOZI, M.G. Coffee Consumption and Risk of Cardiovascular Events After Acute Myocardial Infarction. **Circulation**, Dallas, v. 116, p. 2944-2951, 2007.

SILVA, E. A.; MAZZAFERA, P.; BRUNINI, O.; SAKAI, E.; ARRUDA, F.B.; MATTOSO, L.H.C.; CARVALHO, C.R.L.;PIRES, R.C.M. The Influence of Water Management and Environmental Conditions on the Chemical Composition and Beverage Quality of Coffee Beans. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Londrina, v.17, n.2, p. 229-238, 2005.

SMITH, B.; WINGARD, D. L.; SMITH, T. C.; KRITZ-SILVERSTEIN, D.; BARRETT-CONNOR, E. Does Coffee Consumption Reduce the Risk of Type 2 Diabetes in Individuals with Impaired Glucose? **Diabetes Care**, Alexandria, v.11, n.29, p. 2385-2390, 2006.

SOFI, F.; CONTI, A. A.; GORI, A.M.; ELIANA LUISI, M.L.; CASINI, A.; ABBATE, M. Coffee Consumption and Risk of Coronary Heart Disease: A Meta-Analysis. **Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases**, Milano, v. 3, n. 17, p. 209-23, 2007.

SPANIOLAS, S.; MAY, S. T.; BENETT, M. J.; TUCKER, G. A. Authentication of Coffee by Means of PCR-RFLP Analysis and lab-on-a-chip Capillary Electrophoresis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.54, n.20, p. 7466-7470, 2006.

SPEER, K.; KOLLING-SPEER, I. The Lipid Fraction of the Coffee Bean. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Londrina, v. 18, n. 1, p. 201-216, 2006. SPILLER, M. A. The Chemical Components of Coffee. In: SPILLER, G. A. **Caffeine**. pp. 97-161, 1998.

STEINHART, H., LUGER, A. An analytical Distinction between untreated and steam-treated roasted coffee. In. 17th International Scientific Colloquium on Coffee - Chemistry, n. 17, 1997, Paris: ASIC, p.155-160.

SUDANO, I.; BINGGELI, C.; SPIEKER, L.; LUSCHER, T. F.; RUSCHITZKA, F.;NOLL, G. Cardiovascular Effects of Coffee: Is it a Risk Factor? **Progress in Cardiovascular Nursing**, Philadelphia, v.10, n.2, p. 65-69, 2005.

SUZUKI, A.; FUJII, A.; JOKURA, H.; TOKIMITSU, I.; HASE, T.; AND SAITO, I. Hydroxyhydroquinone Interferes with the Chlorogenic Acid-Induced Restoration of Endothelial Function in Spontaneously Hypertensive Rats. **American Journal of Hypertension**, New York, v. 21, n.1, p. 23-27, 2008.

SVILAAS, A.; SAKHI, A. K.; ANDERSON, L. F.; SVILAAS, T.; STROM, E. C.; JACOBS, D. R.; OSE, L.; BLOMHOFF, R. Intakes of Antioxidants in Coffee, Wine and Vegetables and Coorelated with Plasma Carotenoids in Humans. **Journal of Nutrition**, New York, v. 134, n.3, p. 562-567, 2004.

THOM, E. The effect of chlorogenic acid enriched coffee on glucose absorption in healthy volunteers and its effect on body mass when used long-term in overweight

and obese people. **Journal of International Medical Research**, Oslo, v.35, n.6, p.900-908, 2007.

TOCI, A. T., FARAH, A. Volatile compounds as potential defective coffee seeds' markers. **Food Chemistry**, v.108, p.1133-1141, 2008.

TRUGO, L. C., MACRAE, R. A study of the effect of roasting on the chlorogenic acid composition of coffee using HPLC. **Food Chemistry**. v.15, p.219-227, 1984.

URGERT, R.; VAN DER WEG, G.; KOSMEIJER-SCHUIL, T. G. VAN DE BOVENKAMP, P.; HOVENIER, R.; KATAN, M. B. Levels of the Cholesterol-Elevating Diterpenes Cafestol and Kahweol in Various Coffee Brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.43, n.8, p. 2167-2172, 1995.

URGERT, R.; KATAN, M. B. The cholesterol-raising factor from coffee beans. **Annual Review of Nutrition**, Palo Alto, v. 17, n. 1, p. 305 - 324, 1997.

VARIYAR, P. S.; AHMAD, R.; BHAT, R.; NIYAS, Z.; SHARMA, A. Flavoring components of raw monsooned arabica coffee and their changes during radiation processing. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v.51, p.7945- 7950, 2003.

VIGNOLI, A. J. **Efeito da Matéria-Prima e do Processamento nos Compostos Bioativos e na Atividade Antioxidante do Café**. 2009. Tese (Tese de Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina - Londrina. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/7code=vtls000148700&print=y>>. Acesso em 6 de março de 2013.

VIGNOLI, J. A.; VIEGAS, M. C.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, Londrina, (2013) doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2013.06.006>.

YU, X.; BAO, Z.; ZOU, J.; DONG, J. Coffee Consumption and Risk of Cancers: A Meta-Analysis of Cohort Studies. **BMC Cancer**, London, v. 11, p.96-106, 2011.

ZHANG, C.; LINFORTH, R.; FISK, I. D.; Cafestol Extration Yield from Different Coffee Brew Mechanisms. **Food Research International**, United Kingdom, v.49, p. 27-31, 2012.

ZHU, K., CORDEIRO, M.L. ATIENZA, J. ROBINSON, W. E. J., CHOW, S.A. Irreversible inhibition of human immunodeficiency virus type 1 integrase by dicaffeoylquinic acids. **Journal of Virology**, Los Angeles, v.73, n.4, p.3309-3316, 1999.

CAPITULO 2

ÁCIDOS CLOROGÊNICOS EM CAFÉS ARÁBICA TORRADOS BRASILEIROS

RESUMO: Os ácidos clorogênicos (ACG), cujo principal representante é o ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ), são um dos principais componentes do grão do café e contribuem para a funcionalidade e qualidade da bebida. Cafés arábica brasileiros torrados (grau de torra padronizado), procedentes de concursos de qualidade, foram analisados quanto ao teor de ACG totais e 5-ACQ por CLAE. Os cafés (32 amostras), torrados e moídos, eram de diferentes regiões brasileiras e produzidos com diferentes processamentos pós-colheita (cereja natural e cereja descascado) e também apresentavam diversidade na qualidade de bebida. Observou-se teores de ACG na faixa de 1,97 a 3,52 g 100 g⁻¹ e, de 5-ACQ, na faixa de 0,80 a 1,64 g 100 g⁻¹. No geral, os teores de 5-ACQ corresponderam a um percentual na faixa de 38,3 a 50,4% em relação à concentração total de ácidos clorogênicos. Mesmo para produtos com boa qualidade de bebida e com grau de torra padronizado, observou-se grande variação nos teores de ACG totais (180%) e 5-ACQ (205%) de cafés arábica brasileiro torrados provenientes de diferentes regiões e submetidos a diferentes processamentos (cereja natural e cereja descascado). Para os cafés estudados, não se observou uma relação entre os teores de ácidos clorogênicos e o processo pós-colheita, procedência e/ou qualidade de bebida.

Palavras chave: ACG. 5-ACQ. Cereja natural. Cereja descascado. Qualidade de bebida.

1 INTRODUÇÃO

As principais espécies de cafés comercializadas no mundo são *Coffea arábica* e *Coffea canephora*, sendo que a primeira corresponde a cerca de 75% da produção brasileira (CONAB, 2013) e apresenta bebida de qualidade superior, com aroma intenso e variações de corpo e acidez. A composição química do café define as características sensoriais e funcionais da bebida (KY et al., 2001; FARAH et al., 2006; ESQUIVEL; JIMENEZ, 2012).

Os compostos fenólicos estão presentes no café e nas plantas superiores usualmente consumidas na dieta, bem como nos produtos baseados nessas matérias primas (CHEYNIER, 2005; SCALBERT; JOHNSON; SALTMARSH, 2005). São oriundos do metabolismo secundário de plantas onde desempenham funções biológicas de defesa contra a radiação ultravioleta e ataque de patógenos atuando na adaptação e proteção ao estresse ambiental (MANACH et al., 2004; FARAH; DONANGELO, 2006). Essa classe compreende uma família com grande número de compostos e seus respectivos isômeros (CLIFFORD, 2000) que se constituem nos principais antioxidantes ingeridos na dieta (SCALBERT, JOHNSON; SALTMARSH, 2005; GÓMEZ-RUIZ; LAKE; AMES, 2007; TORRES; FARAH, 2010). Entre os compostos fenólicos do café, destacam-se os ácidos clorogênicos, cujo

principal representante é o ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ) (FARAH; DONANGELO, 2006).

Diversos efeitos benéficos à saúde são atribuídos à ingestão dos ácidos clorogênicos como inibição da atividade de enzimas associadas à replicação do vírus HIV, ação antimutagênica pela inibição da metilação enzimática do DNA, redução da atividade da enzima glicose-6-fosfatase (que controla os níveis de glicose hepática o que seria interessante em indivíduos diabéticos) e atividade antagonista no transporte de glicose para a corrente sanguínea, bem como atividade hepatoprotetora (ROBINSON et al., 1996; ARION et al., 1998; HERLING et al., 1998; McDOUGALL et al., 1998; ZHU et al., 1999; JOHNSTON; CLIFFORD; MORGAN, 2003; CAMMERER; KROH, 2006; HIGDON; FREI, 2006; LEE; ZHU, 2006; ESQUIVEL; JIMENEZ, 2012; FROST-MEYER; LOGOMARSINO, 2012). Os ácidos clorogênicos destacam-se ainda, juntamente com outros componentes do café, pela ação antioxidante (FARAH, 2012; VIGNOLI et al., 2013), atuando como sequestrantes de radicais, pela capacidade doadora de hidrogênio e de estabilizar os radicais fenoxil resultantes (MARINOVA; TONEVA; YANISHLIEVA, 2009).

Além dos benefícios a saúde, o teor de compostos fenólicos impacta diretamente nas características das bebidas de café. São um dos principais responsáveis pela formação de cor, sabor (amargor e adstringência) (GINZ; ENGELHARDT, 2001) e aroma no processo de torra (DE MARIA et al., 1995; PERRONE et al., 2010), mas teores muito altos de compostos fenólicos tem sido associados a redução na qualidade das bebidas (FARAH et al., 2006).

Mesmo para uma mesma espécie de café, a composição do produto torrado é dependente da genética (cultivar), fatores agrônômicos e edafoclimáticos (altitude, temperatura, demanda hídrica, adubação, maturação dos grãos e defeitos), e processos (pós-colheita, torra e armazenamento) (SILVA et al., 2005; LEROY et al., 2006; SETOTAW, 2009). Devido à diversidade na genética do plantel, a grande variabilidade dos locais e condições de cultivo, e ao emprego de diferentes processamentos, o Brasil pode produzir uma gama de cafés, conferindo um diferencial para comercialização desses produtos no mercado interno e externo.

Assim, o trabalho teve como objetivo verificar o teor de ácidos clorogênicos de cafés arábica torrados, com boa qualidade de bebida, provenientes de diferentes regiões brasileiras e submetidos a diferentes processamentos pós-colheita (natural e cereja descascado).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Foram estudados cafés arábica (32 amostras) submetidos a diferentes processamentos - natural (seco com casca e da origem ao café em coco) e cereja descascado (café despulpado e, depois, seco) - procedentes das regiões sul (Paraná) e sudeste (Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro) brasileiras, cedidas pelo Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) (Tabela 1).

Tabela 1 – Cafés arábica procedentes do concurso estadual Café Qualidade Paraná ano 2012* e concurso nacional Cup Excellence 2011**

Amostra	Tipo de Processo	Procedência	Qualidade de Bebida
1	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*
2	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*
3	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*
4	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*
5	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*
6	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*
7	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*
8	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*
9	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*
10	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*
11	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*
12	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*
13	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*
14	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*
15	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*
16	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*
17	Não Informado	Região Sudeste	Muito boa**
18	Não Informado	Região Sudeste	Superior**
19	Não Informado	Região Sudeste	Muito boa**
20	Não Informado	Região Sudeste	Boa**
21	Não Informado	Região Sudeste	Menor**
22	Não Informado	Região Sudeste	Boa**
23	Não Informado	Região Sudeste	Boa**
24	Não Informado	Região Sudeste	Muito boa**
25	Não Informado	Região Sudeste	Muito boa**
26	Não Informado	Região Sudeste	Boa**
27	Não Informado	Região Sudeste	Superior**
28	Não Informado	Região Sudeste	Superior**
29	Não Informado	Região Sudeste	Menor**
30	Não Informado	Região Sudeste	Menor**
31	Não Informado	Região Sudeste	Muito boa**
32	Não Informado	Região Sudeste	Superior**

*Cafés procedentes do concurso estadual Café qualidade Paraná ano 2012 e **concurso nacional Cup Excellence 2011

Os cafés apresentavam, como ponto em comum, boa qualidade por serem provenientes de concursos (Concurso Café Qualidade Paraná - 2012 e Concurso Cup Excellence - 2011), mas diferiam no grau de qualidade das bebidas (Tabela 1).

As amostras foram submetidas à torra média, usual para cafés arábica de boa qualidade, num torrador marca Rod-Bel (São Paulo), com aquecimento a gás com capacidade para 300 g, com variação de temperatura de 190°C a 230°C até perda de peso ao redor de 17%. As amostras foram moídas em moedor (Krupps modelo GVX208, China) e a granulometria foi padronizada com peneira (20 mesh).

As amostras foram caracterizadas quanto a umidade e cor (análises em duplicata). A umidade (2,00 g) foi determinada em equipamento de infravermelho (OHAUS-MB45, Parsippany, EUA), a 105 °C por 7 min (DIAS et al., 2010). O valor de umidade foi de $2,7 \pm 0,31 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$, e os resultados foram utilizados para o cálculo das concentrações dos compostos em base seca. Para análise de cor, as amostras foram acondicionadas em recipientes de plástico (1 cm de altura e 4 cm de diâmetro) e utilizou-se um colorímetro (KONICA Minolta-CR400, Osaka, Japão), com geometria 45/0 e iluminante D65. A luminosidade média foi $25,9 \pm 2,5$.

Os cafés torrados e moídos foram acondicionados em sacos plásticos e armazenados em câmara fria a 5 °C até o momento das análises.

2.2 REAGENTES E PADRÕES

O padrão de ácido-5-cafeoilquínico (5-ACQ) foi adquirido da Sigma (St. Louis, EUA). Foram utilizados como solventes para extração e preparo da fase móvel: acetonitrila grau HPLC (Fisher Scientific, EUA) e ácido acético glacial (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) de grau cromatográfico. A água empregada no preparo de padrões e soluções foi obtida por sistema de purificação e filtração Milli-Q (Millipore, Molsheim, França). As fases móveis foram filtradas em membranas de 0,22 µm (Millipore, Brasil).

2.3 DETERMINAÇÃO DOS ÁCIDOS CLOROGÊNICOS

A extração foi baseada no descrito por Alves et al. (2006). Os cafés (0,50 g) foram extraídos com 30 mL de água ultrapura a 80 °C por 10 min, e filtrados em balão volumétrico de 100,0 mL. Dessa solução, uma alíquota (5,0 mL) foi transferida para balão volumétrico (25,0 mL) completando-se o volume com água. As extrações foram realizadas em duplicata.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a líquido (Shimadzu, Kyoto, Japão) com sistema de bombeamento de duas bombas (LC-10AD), válvula injetora Rheodyne com alça de amostragem de 20 uL, forno para coluna (CTO-20A), detector espectrofotométrico UV/visível (SPD-10A), interface (CBM-101), e empregava o programa CLASS-CR10 v.1.2 (Shimadzu Corporation, 1993).

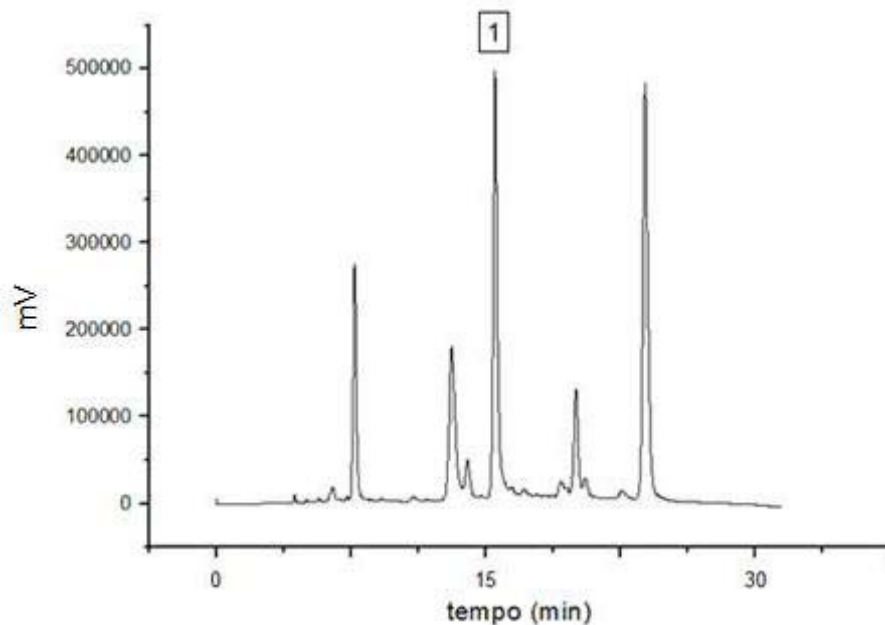
A análise foi realizada adaptando-se as condições sugeridas por Alves et al. (2006) e Corso (2013). Os compostos foram eluídos com ácido acético 5% (A) e acetonitrila (B) com vazão de 0,7 mL min⁻¹ utilizando o seguinte gradiente: 0-5 min: 8%; 5-35 min: 15%. Foi empregada uma coluna Spherisorb ODS1 (250 x 4,6 mm, 5 um) (Waters, Milford, EUA) e detecção a 320nm. A quantificação foi feita por padronização externa usando curva de calibração (seis pontos, em duplicata, r²= 0,99) de 5-ACQ na faixa de concentração de 5 a 30 u9 mL⁻¹. O teor de ácidos clorogênicos totais foi estimado pela soma das áreas dos compostos detectados a 320 nm (BUDRYN et al., 2009; CORSO, 2013).

Empregou-se um delineamento inteiramente ao acaso, os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), considerando-se a amostra como causa de variação, e teste de Tukey (p < 0,05), utilizando-se o programa Statistica 8.0 (Statsoft, Tulsa, EUA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, pode-se observar um cromatograma típico, e, na Tabela 2, estão os teores de ácidos clorogênicos totais e ácido 5-cafeoilquínico dos 32 cafés arábica torrados com diferentes tratamentos pós-colheita, procedência e qualidade de bebida estudados.

Figura 1 – Cromatograma de ácidos clorogênicos típico dos cafés arábica torrados. Detecção a 320 nm. Pico: ácido 5-cafeoilquínico (1).



Quanto ao teor de ácidos clorogênicos totais, houve variação na faixa de 1,97 a 3,52 g 100g⁻¹, correspondente a um valor médio de 2,75 g 100 g⁻¹ (Tabela 2). Para cafés arábica brasileiros, Perrone et al. (2008) também relataram variações nos teores de ácidos clorogênicos em cafés das cultivares Mundo Novo (de 6,13 a 1,59 g 100 g⁻¹) e Catuaí Vermelho (de 5,44 a 1,69 g 100 g⁻¹) submetidas a diferentes graus de torra, de clara (170 °C/ 6 min) a escura (170 °C/ 15 min). Farah et al. (2005) reportaram, para cafés arábica brasileiros submetidos a torra desde muito clara (230 °C/ 5 min) até escura (230 °C/ 9 min), teores de ACG que variaram desde 5,90 a 0,60 g.100 g⁻¹ para a cultivar Bourbon e de 6,23 a 0,54 a g 100 g⁻¹ para a cultivar Longberry. Como nesse trabalho o processo de torra foi padronizado (torra média), as variações expressivas encontradas (180%) foram devidas às diferenças nas matérias primas (Tabelas 1 e 2). Mesmo dentro de uma espécie (*C. arábica*), é interessante observar as variações nas quantidades de ACG, já foi relatado por Ivamoto et al. (2013) que ocorrem expressivas diferenças genéticas intra-espécie relativas as vias metabólicas da biossíntese de ACG de café.

Tabela 2 – Teores de ácidos clorogênicos totais (ACG) e ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ) (base seca) de cafés arábica torrados.

Amostras*	ACG	5-ACQ	
	g 100 g ⁻¹	g 100 g ⁻¹	% do ACG**
1	1,97 ^a ± 0,03	0,80 ^a ± 0,01	40,7
2	2,28 ^{ab} ± 0,16	0,93 ^{abc} ± 0,06	40,6
3	2,40 ^{bcd} ± 0,02	1,00 ^{bode} ± 0,01	41,7
4	2,71 ^{defghij} ± 0,08	1,12 ^{defg} ± 0,02	41,1
5	2,48 ^{bcddef} ± 0,06	1,07 ^{codef} ± 0,04	43,0
6	2,88 ^{ghijkl} ± 0,08	1,27 ^{ghijkl} ± 0,01	44,0
7	2,68 ^{defgh} ± 0,21	1,17 ^{fghi} ± 0,06	43,8
8	3,18 ^{kim} ± 0,07	1,34 ^{lkmn} ± 0,03	42,2
9	2,83 ^{fghijk} ± 0,00	1,21 ^{fghij} ± 0,00	42,6
10	2,92 ^{fghijk} ± 0,03	1,26 ^{ghijk} ± 0,01	43,1
11	2,34 ^{bcd} ± 0,00	0,97 ^{abcde} ± 0,00	41,6
12	2,26 ^{abc} ± 0,09	0,95 ^{abcde} ± 0,02	42,1
13	2,69 ^{defghi} ± 0,13	1,18 ^{fghi} ± 0,05	43,8
14	3,00 ^{hijkl} ± 0,06	1,36 ^{lkmn} ± 0,03	45,2
15	3,09 ^{ijkl} ± 0,04	1,18 ^{fghi} ± 0,01	38,3
16	2,26 ^{abc} ± 0,09	0,88 ^{ab} ± 0,01	39,1
17	3,03 ^{hijkl} ± 0,00	1,44 ^{lmno} ± 0,01	47,6
18	3,27 ^{lm} ± 0,07	1,57 ^{op} ± 0,03	48,0
19	2,65 ^{cdefgh} ± 0,04	1,18 ^{fghij} ± 0,01	44,3
20	3,10 ^{kl} ± 0,06	1,57 ^{op} ± 0,02	50,4
21	2,98 ^{hijkl} ± 0,04	1,46 ^{mno} ± 0,03	49,0
22	3,03 ^{hijkl} ± 0,01	1,46 ^{mno} ± 0,00	48,0
23	2,47 ^{bcddef} ± 0,00	1,05 ^{bodef} ± 0,00	42,7
24	2,76 ^{efghij} ± 0,01	1,25 ^{ghij} ± 0,01	45,1
25	3,10 ^{kl} ± 0,06	1,42 ^{klmno} ± 0,07	45,7
26	3,26 ^{lm} ± 0,12	1,50 ^{nop} ± 0,07	46,1
27	2,54 ^{bcddefg} ± 0,05	1,13 ^{efgh} ± 0,05	44,3
28	2,81 ^{efghijk} ± 0,30	1,29 ^{hijklm} ± 0,07	45,9
29	2,43 ^{bode} ± 0,02	1,05 ^{bodef} ± 0,01	43,1
30	2,89 ^{ghijkl} ± 0,17	1,32 ^{lklm} ± 0,05	45,6
31	2,24 ^{ab} ± 0,10	1,11 ^{defg} ± 0,10	49,9
32	3,52 ^m ± 0,11	1,64 ^p ± 0,09	46,6

*Informações na Tabela 1. **% de 5-ACQ em relação ao total de ácidos clorogênicos.

Médias (± desvio padrão) seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si (Tukey, $p \leq 0,05$).

Monteiro e Farah (2012) não reportaram variação significativa no teor total de ACG comparando quatro dos cultivares brasileiros mais usuais (Catuai vermelho e amarelo, Bourbon e Mundo Novo) considerando de quatro a cinco safras consecutivas, mas os cafés eram de uma mesma procedência e tipo (cereja descascado). Esses cafés provavelmente apresentavam genética bastante

diversificada, e diferiam tanto na procedência quanto nos processamentos pós-colheita (Tabela 1), o que justifica a maior diferença observada (Tabela 2).

Os teores de 5-ACQ variaram de forma ainda mais expressiva (205%) na faixa de 0,80 a 1,64 g 100 g⁻¹, com um valor médio de 1,22 g 100g⁻¹ (Tabela 2). Para cafés arábica brasileiros de diferentes cultivares e graus de torra foram descritos teores de 5-ACQ na faixas de 0,22 a 3,10 g 100g⁻¹ (FARAH et al., 2005; PERRONE et al., 2008). Kitzberger (2013) relatou faixa de valores mais próxima a observada nesse estudo, com concentração de 5-ACQ 0,94 a 1,70 g 100g⁻¹ em cafés arábica brasileiros de diferentes cultivares, produzidos nas mesmas condições edafoclimáticas, e que apresentavam cor de torra (L* 28,7) similar ao desse estudo.

Farah et al. (2006) estudaram a relação entre composição e a qualidade de bebidas de café. Foram relatados teores de 5-ACQ de 0,2 a 1,3 g 100 g⁻¹ para cafés de melhor qualidade (bebida mole e dura) com graus de torra de clara a escura. Para o produto de pior qualidade (bebida rio zona) com grau de torra clara a média, foram descritos teores de 0,3 a 2,0 g 100g⁻¹, atribuídos a maior presença de grãos defeituosos, principalmente imaturos. Os autores observaram que as relações entre composição e a qualidade podiam ser melhores observadas nos cafés não torrados e na torra clara.

No presente estudo, para cafés de torra média e com boa qualidade (Tabela 1), encontrou-se teores de 5-ACQ mais altos (0,80 a 1,64 g 100 g⁻¹, Tabela 2) que os reportados por Farah et al. (2006). Esse resultado é interessante na perspectiva da saúde pelas propriedades benéficas, ação antioxidante, antimutagênica, atividade hepatoprotetora dentre outras, que são atribuídas à ingestão desse composto.

No geral, os teores de 5-ACQ corresponderam a um percentual na faixa de 38,3 a 50,4% em relação à concentração total de ácidos clorogênicos (Tabela 2). A partir dos resultados reportados por Perrone et al. (2008) pode-se estimar que o 5-ACQ correspondeu de 44,7% a 42,1% a do ACG, para cafés arábica submetido à torra clara e escura, respectivamente. No estudo de Farah et al. (2005), a percentagem de 5-ACQ em relação aos ACG para cafés arábica submetidos a intensidade de torra diferentes foi 41,7% e 47,6% para a cultivar Bourbon e 40,7% e 49,7% para a cultivar Longberry. Interessante observar que apesar dos resultados da literatura mostrarem que o percentual de 5-ACQ no teor de ácidos clorogênicos

totais varia com o processo de torra, variações mais expressivas ocorreram quando se comparou cafés com diferentes tratamentos pós-colheita, procedência e qualidade de bebida (Tabela 2).

Nesse estudo não foi possível verificar correlação entre os processamentos (cereja natural e cereja descascado), procedência e as diferentes qualidades de bebida dos cafés estudados com os teores de ácidos clorogênicos.

Joét et al. (2010) compararam a composição de cafés frescos e submetidos ao processo por via úmida, e não observaram diferença no teor de ACG entres os cafés. Duarte, Pereira, Farah (2010) também não verificaram diferenças significativas no teor de ACG em cafés produzidos por via úmida e cereja natural.

A concentração de 5-ACQ observada (Tabela 2) foi, no geral, superior ao indicado por Farah et al. (2006). Verificou-se assim que, para o conjunto de cafés estudados (com boa qualidade de bebida), o teor de 5-ACQ não foi um indicativo de classificação da bebida de café. Interessante observar que mesmo os cafés que representavam os extremos de variação de composição - amostra 1, que apresentava um menor teor de ACG total e 5-ACQ, e amostra 32, que tinha uma maior concentração tanto de ACG quanto de 5-ACQ- foram classificados como bebida de qualidade muito boa e bebida superior, respectivamente (Tabelas 1 e 2). Dessa forma, somente os conteúdos de ácidos clorogênicos não indicam qualidade de bebida inferior e que os outros componentes do café também interferem na qualidade da bebida.

Variações expressivas de composição com relação aos ácidos clorogênicos podem ser observadas em cafés torrados brasileiros, sendo possível, portanto, a oferta de cafés com boa qualidade de bebida e com características diferenciadas quanto a composição de ACG.

4 CONCLUSÕES

Mesmo para produtos com boa qualidade, provenientes de concurso de qualidade, e com grau de torra padronizado, observa-se grande variação nos teores de ACG totais (180%) e 5-ACQ (205%) de cafés arábica brasileiro torrados provenientes de diferentes regiões e submetidos a diferentes processamentos (cereja natural e cereja descascado). Para os cafés estudados, não se observa uma

relação entre os teores de ácidos clorogênicos e o processo pós-colheita, procedência e/ou qualidade de bebida.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e Capes pelo apoio financeiro, as Dras Maria Brígida dos Santos Scholz e Cíntia Sorane Good Kitzberger do IAPAR pela cessão das amostras.

REFERÊNCIAS

- 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**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1167-1168, 2006.
- ARION, W. J.; CANFIELD, W. K.; RAMOS, F. C.; SU, M. L.; BURGER, H. J.; HEMMERLE, H.; SCHUBERT, G.; BELOW, P.;HERLING, A. W. Chlorogenic acid analogue S 3483: A potent competitive inhibitor of the hepatic and renal glucose-6-phosphatase systems. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, New York, v. 351, n. 2, p. 279-285, 1998.
- BUDRYN, G.; NEBESNY, E.; PODSEDEK, A.; ZYZELEWICZ, D.; MATERSKA, M.; JANKOWSKI, S.; JANDA, B. Effect of different extraction methods on the recovery of chlorogenic acids, caffeine and Maillard reaction products in coffee beans. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 228, n. 6, p. 913-922, 2009.
- CAMMERER, B.; KROH, L. W. Antioxidant activity of coffee brews. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 223, n. 4, p. 469-474, 2006.
- CHEYNIER, V. Polyphenols in foods are more complex than often thought. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 81, n. 1, p. 223-229, 2005.
- CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates: Nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v. 80, n. 7, p. 1033-1042, 2000.
- CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Café: safra 2013, primeira estimativa**. Brasília, CONAB, 2013. Disponível em <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos713_01_09_09_10_09_primeira_estimativa_cafe_janeiro2013.pdf> Acesso em: 1 out 2013.
- CORSO, M. P. **Café Solúvel Enriquecido com Antioxidantes Naturais do Café Verde: Estudo de Mercado, Desenvolvimento e Caracterização**. 2013. 145 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina,

Londrina. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000186804>>. Acesso em: 11 nov 2013.

DE MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; MOREIRA, R. S. A.; PETRACCO, M. Simultaneous determination of total chlorogenic acids, trigonelline and caffeine in green coffee samples by High Performance Gel Filtration Chromatography. **Food Chemistry**, Barking, v. 52, n. 4, p. 447-449, 1995.

DIAS, R. C. E.; CAMPANHA, F.G.; VIEIRA, L. G. E.; FERREIRA, L. P.; POT, D.; MARRACCINI, P.; BENASSI, M. T. Evaluation of Kahweol and Cafestol in Coffee Tissues and Roasted Coffee by a New High-Performance Liquid Chromatography Methodology. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**, Washington, v.58, n.1, p. 88-93, 2010.

DUARTE, G. S.; PEREIRA, A. A.; FARAH, A. Chlorogenic acids and other relevant compounds in Brazilian coffees processed by semi-dry and wet post-harvesting methods. **Food Chemistry**, Barking, v. 18, n. 3, p. 851-855, 2010.

ESQUIVEL, P.; JIMENEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, Essex, v. 46, n. 2, p. 488-495, 2012.

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**, Washington, v. 53, n. 5, p. 1105-1113, 2005.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Londrina, v. 18, n. 1, p. 23-36, 2006.

FARAH, A.; MONTEIRO M. C.; CALADO, V.; FRANCA, A.; TRUGO, L. C. Correlation between cup quality and chemical attributes of brazilian coffee. **Food Chemistry**, Barking, v. 98, n. 2, p. 373-380, 2006.

FARAH, A. Coffee Constituents. In: CHU, Y. N. **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention**. 1. ed., Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2012. p. 21-58.

FROST-MEYER, N. J.; LOGOMARSINO, J. V. Impact of coffee components on inflammatory markers: A review. **Journal of Functional Foods**, London, v. 4, n. 4, p. 819-830, 2012.

GINZ, M.; ENGELHARDT, U. Analysis of bitter fractions of roasted coffee by LC-SI-MS-new chlorogenic acid derivatives. In: ASSOCIATION SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE DU CAFE, 19., 2001, Trieste. **proceedings...** Paris: ASIC, 2001. p. 248-252.

GÓMEZ-RUIZ, J. A.; LAKE, D. S.; AMES, J. M. In vitro antioxidant activity of coffee compounds and their metabolites. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 55, n.17, p. 6962-6969, 2007.

HERLING, A. W.; BURGER, H. J.; SCHWAB, D.; HEMMERLE, H.; BELOW, P.; SCHUBERT, G. Pharmacodynamic profile of a novel inhibitor of the hepatic glucose-6-phosphatase system. **American Journal of Physiology: Gastrointestinal and Liver Physiology**, Bethesda, v. 274, n. 6, p. 1087-1093, 1998.

HIGDON, J. V.; FREI, B. Coffee and health: A review of recent human research. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 46, n. 2, p. 101-123, 2006.

IVAMOTO, S. T.; POT, D.; LANNES, S. D.; DOMINGUES, D. S.; VIEIRA, L. G. E.; PEREIRA, L. F. P. Diversidade nucleotídica de genes envolvidos na biossíntese de ácidos clorogênicos de cafeeiros. **Coffee Science**, Lavras, v. 8, n. 2, 148 - 156, 2013.

JOÉT, T, LAFFARGUE, A.; DESCROIX, F.; DOULBEAU, S.; BERTRAND, B.; DE KOCHKO, A.; DUSSERT, A. Influence of environmental factors, wet processing and their interactions on the biochemical composition of green arabica coffee beans. **Food Chemistry**, Barking, v. 118, n. 3, p. 693-701, 2010.

JOHNSTON, K. L.; CLIFFORD, M. N.; MORGAN, L. M. Coffee acutely modifies gastrointestinal hormone secretion and glucose tolerance in humans: Glycemic effects of chlorogenic acid and caffeine. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 78, n. 4, p. 728-733, 2003.

LEROY, T.; RIBEYRE, F.; BERTRAND, B.; CHARMETANT, P.; DUFOUR, M.; MONTAGNON, C.; MARRACCINI, P.; POT, D. Genetics of Coffee Quality. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Londrina, v.18, n.1, p. 229-242, 2006.

KITZBERGER, C. S. G. **Caracterização e discriminação de cafés arábica de diferentes variedades cultivados nas mesmas condições edafoclimáticas. 2012. 146p.** Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000179338>>. Acesso em: 11 dez 2013.

KY, C. L.; LOUARN, J.; DUSSERT, S.; GUYOT, B.; HAMON, S.; NOIROT, M. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. **Food Chemistry**, Barking, v. 75, n. 2, p. 223-230, 2001.

LEE, W. J.; ZHU, B. T. Inhibition of DNA methylation by caffeic acid and chlorogenic acid, two common catechol-containing coffee polyphenols. **Carcinogenesis**, Oxford, v. 27, n. 2, p. 269-277, 2006.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMENEZ, L. Polyphenols: Food sources and bioavailability. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 79, n. 5, p. 727-747, 2004.

MARINOVA, E. M.; TONEVA, A.; YANISHLIEVA, N. Comparison of the antioxidative properties of caffeic and chlorogenic acids. **Food Chemistry**, Barking, v. 114, n. 4, p. 1498-1502, 2009.

MCDUGALL, B.; KING, P. J.; WU, B. W.; HOSTOMSKY, Z. REINECKE, M. G. W. ROBINSON, W. E. J. Dicaffeoylquinic and dicaffeoyltartaric acids are selective inhibitors of human immunodeficiency virus type 1 integrase. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, Washington, v. 42, n. 1, p. 140-146, 1998.

MONTEIRO, M. C.; FARAH, A. Chlorogenic acids in Brazilian *Coffee arabica* cultivars from various consecutive crops. **Food Chemistry**, Rio de Janeiro, v.134, p.611-614, 2012.

PERRONE, D.; DONANGELO, R.; DONANGELO, C. M.; FARAH, A. Modeling weight loss and chlorogenic acids content in coffee during roasting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 58, n. 23, p. 12238-12243, 2010.

PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C. M.; DE PAULIS, T.; MARTIN, P. R. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars. **Food Chemistry**, Barking, v. 106, n. 2, p. 859-867, 2008.

ROBINSON, W. E. J.; CORDEIRO, M.; ABDEL-MALEK, S.; JIA, Q.; CHOW, S. A.; REINECKE, M. G.; MITCHELL, W. M. Dicafeoylquinic acid inhibitors of human immunodeficiency virus integrase: Inhibition of the core catalytic domain of human immunodeficiency virus integrase. **Molecular Pharmacology**, New York, v. 50, n. 4, p. 846-855, 1996.

SCALBERT, A.; JOHNSON I. T.; SALTMARSH, M. Polyphenols: Antioxidants and beyond. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 81, n. 1, p. 215-217, 2005.

SETOTAW, T. A. **Genetic Diversity and Genome Introgression in Coffee**. 2009. 73p. Tese (Doutorado em Genética e Melhoramento) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - Minas Gerais.

SILVA, E. A.; MAZZAFERA, P.; BRUNINI, O.; SAKAI, E.; ARRUDA, F.B.; MATTOSO, L.H.C.; CARVALHO, C.R.L.;PIRES, R.C.M. The Influence of Water Management and Environmental Conditions on the Chemical Composition and

Beverage Quality of Coffee Beans. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Londrina, v.17, n.2, p. 229-238, 2005.

TORRES, T.; FARAH, A. Coffee is the most important contributor to the antioxidant capacity in Brazilian's diet. **The FASEB Journal**, New York, v. 24, n. 4, p. 919, 2010.

VIGNOLI, J. A.; VIEGAS, M. C.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, Essex, 2013. doi: 10.1016/j.foodres.2013.06.006

ZHU, K.; CORDEIRO, M. L.; ATIENZA, J.; ROBINSON, W. E. J.; CHOW, S. A. Irreversible inhibition of human immunodeficiency virus type 1 integrase by dicafeoylquinic acids. **Journal of Virology**, Washington, v. 73, n. 4, p. 3309-3316, 1999.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE CAFEÍNA E DITERPENOS EM CAFÉS ARÁBICA TORRADOS BRASILEIROS

RESUMO: O trabalho teve como objetivo quantificar os diterpenos, caveol e cafestol, e cafeína de cafés arábica torrados brasileiros, bem como avaliar a eficiência das razões caveol/caffestol e cafeína/caveol para caracterização de cafés arábica permitindo seu uso como ferramenta de identificação da espécie da espécie *C. arábica* em produtos comerciais. Foram avaliados 32 cafés arábica das regiões sul e sudeste do Brasil submetidas a diferentes processamentos, cereja natural e cereja descascado, e com diferentes qualidades de bebida. Os compostos foram quantificados por cromatografia líquida de fase reversa, sendo verificadas variações mais expressivas nas concentrações dos diterpenos caveol e cafestol, do que nos teores de cafeína. Teores na faixa de 676 a 1172 mg de cafeína 100 g^{-1} , de 175 a 1068 mg de caveol 100 g^{-1} , e de 176 a 966 mg de cafestol 100 g^{-1} foram observados. Verificou-se grande variação nos valores das razões caveol/caffestol (entre 0,63 e 2,77) e cafeína/caveol (de 0,84 a 5,15), sendo sugerido então o uso da razão cafeína/soma diterpenos (caveol + cafestol) (valores de 0,54 a 2,39) que apresentou menor variabilidade e pode ser utilizado, em conjunto com as outras razões já propostas para caracterização da espécie arábica em cafés torrados comerciais brasileiros. A partir dos resultados desse trabalho, considera-se como possíveis indicativos de café arábica valores de razão caveol/caffestol acima de 0,50, associados a valores na razão cafeína/caveol, inferiores a 5,50 e valores na razão cafeína/soma inferiores a 2,50.

Palavras-chave: Caveol. Cafestol. Cafeína. *C. arábica*. Caracterização.

1 INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais conhecidas e consumidas mundialmente, e o Brasil ocupa posição de destaque como o maior produtor e exportador de café do mundo (BRASIL, 2014). O brasileiro consumiu em torno de 5 kg de café torrado por pessoa por ano em 2012 (ABIC, 2013). Nos últimos anos o consumo no país tem aumentado a uma taxa média anual de 4,8%, contra 2,7% da média mundial ao ano, e com uma estimativa de crescer 28,6% nos próximos 10 anos (até 2023) (BRASIL, 2013).

Centenas de espécies de café são conhecidas com destaque para *C. arábica* e *C. canephora*, as principais comercializadas. Essas duas espécies apresentam diferenças na composição que influenciam diretamente na qualidade sensorial da bebida (ABIC, 2013; CONAB, 2014). A principal forma de comercialização de café torrado e moído no mercado brasileiro é na forma de *blends* de cafés arábica e canéfora, obtendo-se bebidas com características sensoriais adequadas a preferência do consumidor e de menor custo (EMBRAPA, 2013; ABIC, 2013).

O café arábica, que corresponde a 75% da produção nacional, é considerado de qualidade superior com sabor e aroma mais intenso e fino. O café canéfora, de menor preço, é mais neutro e utilizado nos *blends* a fim de se conferir corpo e equilíbrio à bebida (KY et al., 2001; LAGO, 2001; ANZUETO et al., 2005; AMORIN et al., 2009; ABIC, 2013; CONAB, 2014). Pela grande extensão territorial e devido à diversidade de regiões produtoras, o Brasil pode oferecer tipos variados do produto, e permite o desenvolvimento de *blends* de café com características diversificadas (BRASIL, 2014).

Os grãos crus podem ser diferenciados pelas suas características físicas, verde claro e de forma oval para café arábica enquanto que os grãos de canéfora tendem a ser mais arredondados e castanhos. Entretanto, após os processos de torra e moagem, não se distinguem mais as duas espécies sendo necessária a utilização de métodos físico-químicos para a discriminação (LAGO, 2001).

Com o objetivo de avaliar o conteúdo de cada espécie em produtos comerciais, são propostos na literatura alguns componentes como parâmetros discriminadores, por estarem presentes em concentrações diferentes nas duas espécies, tais como ácidos clorogênicos, trigonelina, minerais, ácidos graxos, cafeína, e os diterpenos caveol e cafestol (GONZALEZ et al., 2001; BICHO et al., 2011; De SOUZA; BENASSI, 2012). No entanto, alguns deles, como os ácidos clorogênicos e a trigonelina, são termolábeis e, portanto, suas concentrações variam com o grau de torra (VIGNOLI et al., 2013), o que representa um problema em cafés comerciais em que não se especifica o grau de torra, dificultando a discriminação.

Destaca-se assim, a vantagem de avaliar componentes cuja concentração não é dependente do processo de torra, como cafeína e os diterpenos (CAMPANHA; DIAS; BENASSI; 2010; DE SOUZA et al., 2010; DE SOUZA; BENASSI, 2012). De Souza e Benassi (2012) relataram, em estudo com cafés comerciais e de espécies conhecidas, o bom potencial de emprego desses compostos (cafeína, caveol e cafestol) na discriminação da espécie, tendo sido proposto o uso das relações caveol/cafestol e cafeína/caveol como ferramentas para avaliação da adição de café canéfora em produtos comerciais. No geral, maiores teores de cafeína e menores de diterpenos foram relacionados a proporções de canéfora mais elevadas, constatando-se uma tendência de diminuição na razão caveol/cafestol e aumento na razão cafeína/caveol.

Não há, contudo, uma definição de uma faixa de valores que se poderia preconizar como sendo característica de café arábica. Kitzberger et al. (2013) relataram em estudo com cafés arábica de diferentes cultivares, condições de cultivo e processo padronizados, uma grande variação na relação caveol/cafestol mostrando que a diversidade genética dentro da espécie afeta esses parâmetros.

Dessa forma o trabalho teve como objetivo quantificar os diterpenos, caveol e cafestol, e cafeína de cafés arábica brasileiros torrados, definindo uma faixa de valores das razões caveol/cafestol e cafeína/caveol, verificando sua eficiência como ferramenta para caracterização da espécie arábica em café torrados comerciais.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Foram utilizados cafés da espécie *C. arabica* provenientes das regiões do Brasil: Sul (norte do estado do Paraná) (16 amostras) e Sudeste (estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro) (16 amostras). As amostras foram cedidas pelo Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) e eram procedentes de concursos de qualidade - Concurso Café Qualidade Paraná (2012) e Concurso Cup Excellence (2011), apresentando qualidade de bebida diferenciadas. Alguns cafés tinham especificação dos tratamentos pós colheita, 8 amostras eram de cafés cereja natural e 8 de cereja descascado (Anexo 1).

Os cafés foram torrados (torra média) num torrador marca Rod-Bel (São Paulo) com variação de temperatura de 190°C a 230°C até perda de peso de aproximadamente 17%. As amostras foram moídas em moedor (Krupps modelo GVX208, China) e a granulometria foi padronizada (20 mesh).

Os cafés torrados e moídos foram caracterizados quanto a umidade e cor (análises em duplicata) (Anexo 1). A umidade (2,00 g) foi determinada em equipamento de infravermelho a 105°C por 7 min (DIAS et al., 2010), e os resultados foram utilizados para o cálculo das concentrações em base seca. Para medida de cor, as amostras foram acondicionadas em recipientes de plástico (1 cm de altura e 4 cm de diâmetro), e após medida em colorímetro obtiveram-se os valores de luminosidade (L^*) e tonalidade cromática [$h^\circ = \tan^{-1} (b^*/a^*)$].

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e armazenados em câmara fria a 5°C até o momento das análises. As análises foram feitas em duplicata (de extração).

2.2 REAGENTES, PADRÕES E EQUIPAMENTOS

Foram utilizados como solventes para extração e preparo da fase móvel: hidróxido de potássio (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), terc-butilmetiléter grau HPLC (Acrós Organics, Nova Jersey, EUA); acetonitrila (Fisher Scientific, EUA) e ácido acético glacial (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) de grau cromatográfico. A água empregada no preparo de padrões e soluções foi obtida por sistema de purificação e filtração Milli-Q (Millipore, Molsheim, França). As fases móveis foram filtradas em membranas de 0,22 µm (Millipore, Brasil). O padrão de cafeína foi adquirido da Sigma (St. Louis, EUA) e os padrões de caveol e cafestol da Axxora (San Diego, EUA).

Utilizou-se um colorímetro KONICA Minolta-CR400 (Osaka, Japão), com geometria 45/0 e iluminante D65, e equipamento de infravermelho para medida de umidade OHAUS-MB45 (Parsippany, EUA),

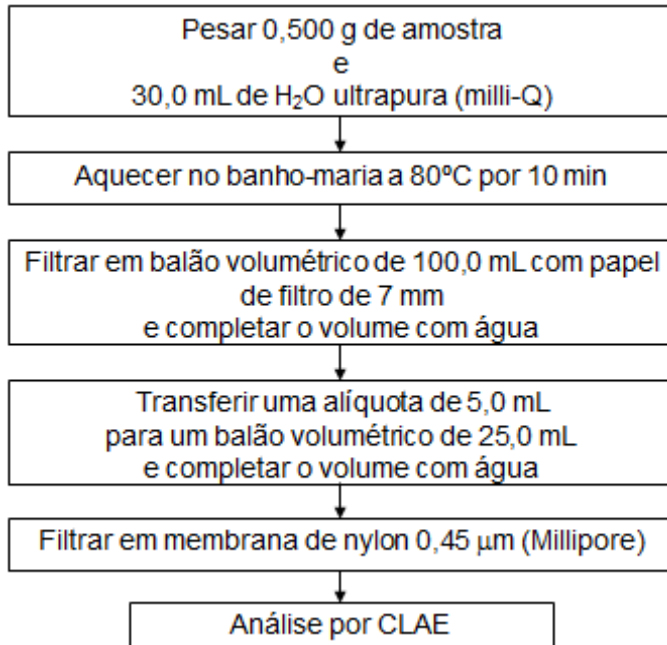
As análises de cafeína foram realizadas em um cromatógrafo a líquido (Shimadzu, Kyoto, Japão) com sistema de bombeamento de duas bombas (LC-10AD), válvula injetora Rheodyne com alça de amostragem de 20µL, forno para coluna (CTO-20A), detector espectrofotométrico UV/visível (SPD-10A), interface (CBM-101), e sistema de dados CLASS-CR10 v.1.2. Para a determinação de caveol e cafestol, utilizou-se um cromatógrafo a líquido Surveyor Plus (Thermo Scientific, San José, EUA) composto por um amostrador automático com controle de temperatura, bomba quaternária (Surveyor LC Plus), detector de arranjo de diodos (Surveyor PDA Plus) com injetor automático, sistema de dados ChromQuest 5.0 e interface SS420.

2.3 ANÁLISE DE CAFEÍNA E DITERPENOS

A extração de cafeína foi feita baseada no proposto por Alves et al. (2006) (Figura 1) e a extração de caveol e cafestol foi feita seguindo o protocolo sugerido por Dias et al. (2010) (Figura 2). As condições cromatográficas descritas

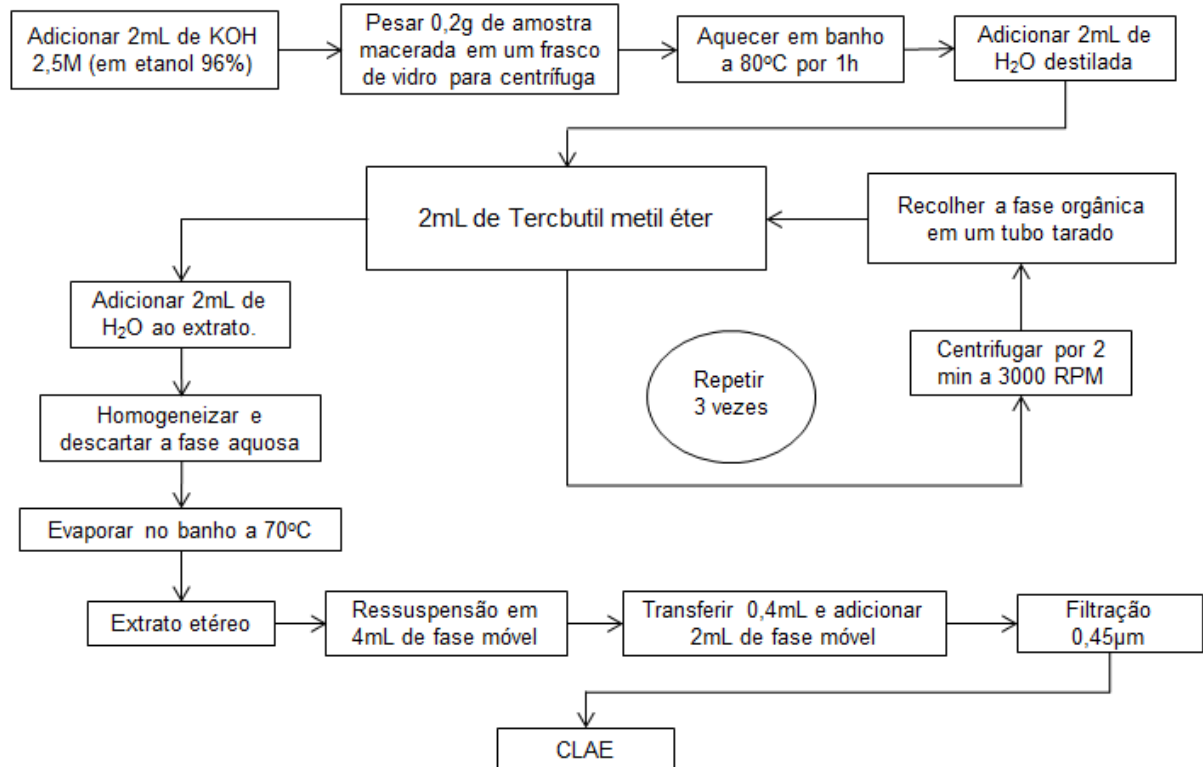
para determinação de cafeína e para diterpenos estão detalhadas na Tabela 1 (ALVES et al., 2006; DIAS et al., 2010).

Figura 1 – Fluxograma para extração de cafeína.



Fonte: Alves et al. (2006).

Figura 2 – Fluxograma para extração dos diterpenos.



Fonte: Dias et al. (2010).

Tabela 1 – Condições cromatográficas para análise de cafeína e diterpenos.

Condições Cromatográficas		Cafeína	Diterpenos
Fase Estacionária	Coluna	Spherisorb ODS-1: 250 x 4,6 mm, partículas esféricas de 5 µm, 7% de substituição, não capeada	
		Coluna de guarda de C18, partículas de 5 µm	
Fase Móvel	Composição	HAc 5% (A) e MeCN (B)	MeCN:H ₂ O (55:45)
	Vazão	0,7 mL/min	0,9 mL/min
	Eluição	Gradiente: 0 a 5' - 8% B; 10' até final - 15% B	Isocrático
Detecção	Programável	272 nm	230 nm (cafestol) e 290 (caveol)
Tempo		35 min (corrida) e 10 min (estabilização)	20 min
Temperatura		25 °C	

Fonte: Alves et al. (2006) adaptado; Dias et al. (2010) adaptado.

A identificação foi feita no próprio cromatógrafo a líquido comparando-se os tempos de retenção dos solutos eluídos com padrões. A quantificação foi feita por padronização externa, construindo-se curvas de calibração (seis pontos, triplicata). Para cafeína foram empregadas concentrações no intervalo de 50 a 3000 mg 100g⁻¹ ($r^2 > 0,99$), e para os diterpenos, concentrações de 50 a 1000 mg 100g⁻¹ ($r^2 > 0,99$).

2.4 ANÁLISE DOS DADOS

Empregou-se um delineamento inteiramente ao acaso, os resultados da composição em relação a cafeína e diterpenos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), considerando-se a amostra como causa de variação, e teste de Tukey ($p < 0,05$), utilizando-se o programa Statistica 8.0 (Statsoft, Tulsa, EUA). Para caracterização de faixas típicas para cafés arábica, estimou-se razões entre os teores de diterpenos e entre diterpenos e cafeína.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão os teores ($\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$, base seca) de cafeína e dos diterpenos, caveol e cafestol individualmente e somados. Estão também descritas as relações propostas: caveol/caffestol, cafeína/caveol e cafeína/soma diterpenos.

Os teores de cafeína variaram de 676 a $1172 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ (174%) com uma média de $993 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 2). Esses valores estão dentro de uma faixa de concentração de cafeína de 510 a $1380 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ descrita para cafés arábica brasileiros de diferentes cultivares e qualidade de bebida (FRANCA; MENDONÇA; OLIVEIRA, 2005; De SOUZA; BENASSI, 2012; KITZBERGER, 2012). Ky et al. (2001) estudando amostras de cafés arábica provenientes de diferentes países citaram, para cafeína, teores relativamente mais altos, de 960 a $1620 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ (teor médio de $1220 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$). Não se observou relação entre os teores de cafeína e os processamentos pós-colheita ou a procedência dos cafés. Podem ser observados teores mais altos tanto para café da região sul (amostra 13) quanto do sudeste (amostra 25) (Tabela 2 e Anexo 1).

Tabela 2 – Teores de cafeína, caveol, cafestol e soma (caveol + cafestol) (base seca), e razões caveol/cafestol, cafeína/caveol e cafeína/soma diterpenos de cafés arábica torrados.

Amostra	Teores (mg 100g ⁻¹)			Soma **	Razões		
	Cafeína	Caveol	Cafestol		caveol/cafestol	cafeína/caveol	cafeína/soma
1	967 ^{cd} efg ± 6	444 ^{cd} ± 60	251 ^{abc} ± 31	695 ± 109	1,77	2,18	1,39
2	782 ^{ab} ± 6	934 ^{no} ± 6	501 ^{ghi} ± 4	1435 ± 225	1,86	0,84	0,54
3	1054 ^{ghijkl} ± 26	789 ^{lm} ± 10	536 ^{ij} ± 13	1325 ± 149	1,47	1,34	0,80
4	1007 ^{defghi} ± 12	741 ^{kl} ± 14	574 ^{ijk} ± 27	1315 ± 89	1,29	1,36	0,77
5	1033 ^{efghijk} ± 5	791 ^{lm} ± 16	407 ^{efg} ± 35	1198 ± 265	1,94	1,31	0,86
6	1040 ^{fghijk} ± 26	877 ^{mn} ± 26	539 ^{ij} ± 18	1416 ± 200	1,63	1,19	0,73
7	1062 ^{ghijkl} ± 1	1028 ^{op} ± 6	432 ^{fgh} ± 12	1460 ± 178	2,38	1,03	0,73
8	987 ^{cd} efgh ± 4	877 ^{mn} ± 34	317 ^{ode} ± 26	1194 ± 237	2,77	1,13	0,83
9	979 ^{cd} efgh ± 6	190 ^a ± 22	290 ^{bcd} ± 23	481 ± 198	0,66	5,15	2,04
10	910 ^{cd} ± 1	609 ^{ghij} ± 17	830 ^{rs} ± 8	1439 ± 181	0,73	1,49	0,63
11	1034 ^{efghij} ± 1	507 ^{def} ± 10	527 ^{hij} ± 46	1034 ± 210	0,96	2,04	1,00
12	676 ^a ± 16	789 ^{lm} ± 24	312 ^{ode} ± 3	1101 ± 246	2,53	0,86	0,61
13	1165 ^l ± 88	533 ^{defgh} ± 38	688 ^{mno} ± 52	1221 ± 103	0,77	2,19	0,95
14	929 ^{cd} ef ± 1	604 ^{ghij} ± 9	966 ^t ± 14	1571 ± 147	0,63	1,54	0,59
15	936 ^{cd} ef ± 2	588 ^{fghij} ± 35	717 ^{nopq} ± 17	1305 ± 305	0,82	1,59	0,72
16	1091 ^{hijkl} ± 1	404 ^{hij} ± 12	610 ^{efg} ± 30	1014 ± 144	0,66	2,70	1,08
17	1113 ^{ijkl} ± 52	480 ^{de} ± 34	693 ^{mno} ± 36	1172 ± 80	0,69	2,32	0,95
18	1037 ^{efghijk} ± 9	571 ^{efghi} ± 21	785 ^{pqr} ± 26	1356 ± 101	0,73	1,82	0,76
19	1021 ^{defghij} ± 23	619 ^{hij} ± 7	600 ^{klm} ± 25	1219 ± 205	1,03	1,65	0,84
20	887 ^{bc} ± 2	175 ^a ± 11	197 ^{ab} ± 5	372 ± 238	0,89	5,08	2,39
21	782 ^{ab} ± 2	679 [*] ± 90	368 ^{def} ± 57	1047 ± 114	1,85	1,15	0,75
22	917 ^{ode} ± 12	353 ^{bc} ± 33	386 ^{def} ± 42	739 ± 154	0,92	2,60	1,24
23	1005 ^{cd} efghi ± 9	295 ^b ± 320	176 ^a ± 33	471 ± 163	1,68	3,40	2,13
24	1054 ^{ghijkl} ± 3	762 ^{kl} ± 13	429 ^{fg} ± 25	1190 ± 220	1,78	1,38	0,88
25	1172 ^l ± 34	1068 ^p ± 68	679 ^{lmno} ± 49	1747 ± 89	1,57	1,10	0,67
26	1066 ^{ghijkl} ± 19	646 ^{ij} ± 8	800 ^{qr} ± 26	1446 ± 44	0,81	1,65	0,74
27	925 ^{cd} ef ± 37	742 ^{kl} ± 19	759 ^{opqr} ± 17	1501 ± 104	0,98	1,25	0,62
28	967 ^{cd} efg ± 20	665 [*] ± 3	653 ^{klmn} ± 34	1319 ± 148	1,02	1,45	0,73
29	891 ^{bc} ± 1	511 ^{defg} ± 51	716 ^{nopq} ± 77	1227 ± 83	0,71	1,74	0,73
30	1006 ^{cd} efghi ± 3	662 ^{ijk} ± 84	896 st ± 77	1557 ± 136	0,74	1,52	0,65
31	1135 ^{kl} ± 2	639 ^{ij} ± 25	582 ^{ijk} ± 22	1221 ± 106	1,10	1,78	0,93
32	1147 ^{kl} ± 3	877 ^{mn} ± 581	580 ^{ijk} ± 18	1457 ± 270	1,51	1,31	0,79

*Caracterização dos cafés descritos no Anexo, ** Soma = soma dos teores de caveol e cafestol.

Médias (± desvio padrão) seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si (Tukey, p < 0,05).

Em relação aos resultados de diterpenos houve variação ainda mais expressiva que a observada para cafeína, mas não se constatou também relação entre os processamentos pós-colheita ou a procedência dos cafés e os teores individuais ou a soma de caveol e cafestol (Tabela 2 e Anexo 1).

A soma dos teores de diterpenos (caveol + cafestol) variou no intervalo de 372 a 1747 mg 100 g⁻¹ (Tabela 2), uma variabilidade que ainda não havia sido reportada na literatura. O menor valor observado para soma dos diterpenos nesse trabalho ficou abaixo do valor mínimo para cafés arábica torrados (440 mg 100 g⁻¹) relatado na abrangente revisão sobre diterpenos de Kurzrock e Speer (2001). Verificou-se, também, que o valor máximo ficou acima do reportado em trabalhos com cafés arábica brasileiros, em que a faixa da soma, caveol + cafestol, estava entre 769 e 1453 mg 100 g⁻¹ (CAMPANHA et al., 2010; DIAS et al. 2010; De SOUZA; BENASSI, 2012; KITZBERGER, 2012; KITZBERGER et al. 2013). Destaca-se dessa forma a importância de trabalhos em que um maior número de amostras com variabilidade de procedência e processos são avaliados, para identificar e representar mais adequadamente as variações observadas na composição dos cafés arábica.

O conteúdo de caveol teve variação na faixa de 175 a 1068 mg 100 g⁻¹ (610%) com um teor médio de 628 mg 100 g⁻¹ (Tabela 2). Para cafestol, observou-se variação de 176 a 966 mg 100 g⁻¹ (550%) e uma média de 535 mg 100 g⁻¹ (Tabela 2). O intervalo de valores relatados na literatura para cafés arábica brasileiros é de 439 a 1096 mg 100 g⁻¹, para caveol, e 246 a 668 mg 100 g⁻¹, para cafestol (CAMPANHA et al., 2010; DIAS et al. 2010; De SOUZA; BENASSI, 2012; KITZBERGER, 2012, KITZBERGER et al., 2013). Assim, cabe ressaltar que tanto para caveol quanto para cafestol, os menores valores determinados nesse estudo foram inferiores aos valores mínimos já relatados, e para cafestol o maior valor foi superior ao valor máximo já citado para cafés brasileiros, relatado por KITZBERGER et al. (2013).

Em trabalho com discriminação de espécies em cafés comerciais foi proposto, por De Souza e Benassi (2012), a utilização de relações entre os teores de cafeína, caveol e cafestol, como uma forma de se verificar a adição de café canéfora em cafés arábica. Os autores sugeriram que maiores valores na razão caveol/cafestol, acima de 1,00, associados a menores valores na razão cafeína/caveol, na faixa de 1,00 a 3,00, seriam indicativos de café arábica. Valores

na razão cafeína/caveol superiores a 4,00 foram sugeridos como indicativos da presença de café canéfora.

Nesse estudo, a razão caveol/cafestol variou de 0,63 e 2,77 (Tabela 2). Interessante observar que quase 50% dos cafés estudados, 15 amostras (9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 22, 26, 27, 29 e 30), de diferentes procedências e com diferentes processamentos pós-colheita, apresentaram valores da razão caveol/cafestol inferiores a 1 (Tabela 2 e Anexo 1). Nos estudos de Kitzberger (2012) e Kitzberger et al. (2013) também foram relatados para cafés arábica brasileiros de diferentes cultivares mas com condições de cultivo e processo padronizadas, grande variação na relação caveol/cafestol com valores de 0,6 a 3,5, mostrando que a diversidade genética dentro da espécie arábica afeta significativamente esse parâmetro.

A razão cafeína/caveol teve ainda maior variação, de 0,84 a 5,15 (Tabela 2), extrapolando tanto os limites inferiores quanto superiores da faixa proposta por De Souza e Benassi (2012) como indicativa de café arábica (de 1 a 3). Dois cafés (amostras 9 e 20), que tiveram os menores valores de caveol, apresentaram razão cafeína/caveol superior a 4 (Tabela 2), sobrepondo-se a faixa (acima de 4) que havia sido proposta como indicador da presença de café canéfora (DE SOUZA; BENASSI, 2012).

Os resultados reforçam o interesse por esses indicadores, mas também a importância de que sejam estudados de forma mais ampla antes de seu emprego, avaliando-se um grande número de amostras de maneira a tentar representar mais adequadamente as variações que poderiam ser encontradas nos cafés comerciais no mercado. Os cafés 9 e 20, por exemplo, apresentaram um comportamento bastante atípico com razão caveol/cafestol abaixo de 1 e razão cafeína/caveol acima de 4 (Tabela 2) e poderiam ser erroneamente classificados como apresentando adição de canéfora, quando são produtos arábica, que inclusive apresentam boa qualidade de bebida (Anexo 1).

Como proposta para indicadores eficientes para o café arábica, a partir de nossos resultados, sugerimos também a utilização de um novo parâmetro: a razão cafeína/soma diterpenos. Tendo em vista que a variabilidade nos valores dessa razão, de 0,54 e 2,39 foi menor do que observada para a razão cafeína/caveol, a avaliação desse parâmetro em conjunto com os já propostos por De Souza e Benassi (2012) poderia permitir melhor caracterização de cafés arábica.

A partir dos resultados desse trabalho propõe-se que a princípio as faixas de valores dos parâmetros propostos deveriam ser ampliadas, considerando-se como indicativos de café arábica valores de razão caveol/cafestol acima de 0,50, associados a valores na razão cafeína/caveol, inferiores a 5,50 e valores na razão cafeína/soma inferiores a 2,50.

4 CONCLUSÕES

Variações mais expressivas foram verificadas nas concentrações dos diterpenos caveol e cafestol do que nos teores de cafeína. Considerando a larga faixa de variação dos valores das razões caveol/cafestol e cafeína/caveol, foi sugerido o uso da razão cafeína/soma diterpenos (caveol + cafestol). Esse parâmetro apresentou menor variabilidade e pode ser utilizado, em conjunto com outros parâmetros já propostos, para caracterização da espécie arábica em cafés torrados comerciais brasileiros.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e Capes pelo apoio financeiro, ao Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) pela cessão das amostras.

REFERÊNCIAS

ABIC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: <www.abic.com.br>. Acesso em: 18 jan 2014.

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**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1167-1168, 2006.

AMORIM, A. C. L.; HOVELL, A. M. C.; PINTO, A. C.; EBERLIN, M. N.; ARRUDA, N. P.; PEREIRA, E. J.; BIZZO, H. R.; CATHARINO, R. R.; MORAIS-FILHO, Z. B.; REZENDE, C. M. Green and roasted arabica coffees differentiated by ripeness, process and cup quality via Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n.2, p. 313-321, 2009.

ANZUETO, F.; BAUMANN, T. W.; GRAZIOSI, G.; PICCIN, C. R.; SONDAHL, M. R.; VAN DER VOSSSEN, H. A. M. The plant. In: Espresso coffee: the science of quality, 2nd ed.; Illy, A., Viani, R., Eds.; Elsevier Academic Press: Amsterdam, The Netherlands, p 398, 2005.

BICHO, N. C.; LEITÃO, A. E.; RAMALHO, J. C.; LIDON, F. C. Identification of chemical clusters discriminators of the roast degree in arabica and robusta coffee beans. **European Food Research and Technology**, Berlin, v.233, n. 2, p. 303-311, 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio - Brasil 2012/13 a 2022/23 (2013). Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/projecoes%20-%20versao%20atualizada.pdf> Acesso em: 18 jan 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas>> Acesso em: 07 jan 2014.

CAMPANHA, F. G.; DIAS, R.C.E.; BENASSI, M.T. Discrimination of coffee species using kahweol and cafestol: effects of roasting and of defects. **Coffee Science**, Lavras, v. 5, n. 1, p. 87-96, 2010.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safra de café em 2014 estima produção entre 46,53 a 50,15 milhões de sacas**. Brasília, CONAB, 2014. Disponível em <<http://www.conab.gov.br/imprensa-noticia.php?id=32428>> Acesso em: 9 jan 2014.

De SOUZA, R. M. N.; BENASSI, M. T. Discrimination of Commercial Roasted and Ground Coffees According to Chemical Composition. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.23, n.7, p.1347-1354, 2012.

De SOUZA, R. M. N.; CANUTO, G. A. B.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T. Teores de compostos bioativos em cafés torrados e moídos comerciais. **Química Nova**, São Paulo, v.33, p. 885-890, 2010.

DIAS, R. C. E.; CAMPANHA, F. G.; VIEIRA, L. G. E.; FERREIRA, L. P.; POT, D.; MARRACCINI, P.; BENASSI, M. T. Evaluation of kahweol and cafestol in coffee tissues and roasted coffee by a new High-Performance Liquid Chromatography methodology. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 88-93, 2010.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em <<http://www22.sede.embrapa.br/cafe/outros/links.htm>> Acesso em: 18 dez 2013.

FRANCA, A.S.; MENDONÇA, J.C.F.; OLIVEIRA, S.D. Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. **LWT- Food Science and Technology**, Berlin, v. 38, n.7, p. 709-715, 2005.

GONZALEZ, A. G.; PABLOS, F.; MARTIN, M. J.; LEO-CAMACHO, M.; VALDENEBO, M. S. HPLC Analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. **Food Chemistry**, Barking, v.3, n.1, p.93-101, 2001.

KITZBERGER, C. S. G. **Caracterização e discriminação de cafés arábica de diferentes variedades cultivados nas mesmas condições edafoclimáticas.** 2012. 146p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012. Disponível em:

<<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000179338>>. Acesso em: 11 dez. 2013.

KITZBERGER, C. S. G. ; SCHOLZ, M. B. S. ; PEREIRA, L. F. P. ; VIEIRA, L. G. E. ; SERA, T. ; SILVA, J. B. G. D. ; BENASSI, M. T. Diterpens in green and roasted coffee of *Coffea arabica* cultivars growing in the same edapho-climatic conditions. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v.30, n. 1, p. 52-57, 2013.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Diterpenes and diterpen esters in coffee. **Food Reviews International**, Philadelphia, v. 17, n.4, p. 433-450, 2001.

KY, C. L.; LOUARN, J.; DUSSERT, S.; GUYOT, B.; HAMON, S.; NOIROT, M. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acid and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. Accessions. **Food Chemistry**, Barking, v.75, n.2, p.223-230, 2001.

LAGO, R. G. A. Lipídios em grãos de café. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v.19, n.2, p. 319-340, 2001.

VIGNOLI, J. A.; VIEGAS, M. C.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, Essex, 2013. doi: 10.1016/j.foodres.2013.06.006.

ANEXO

ANEXO A

Cafés arábicas procedentes do concurso estadual Café Qualidade Paraná ano 2012* e concurso nacional Cup Excellence 2011** e caracterização física das amostras

Amostra	Tipo de Processo	Procedência	Qualidade de Bebida	Umidade (g 100g ⁻¹)	L*
1	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*	3,3 ± 0,3	24,2 ± 0,3
2	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*	2,7 ± 0,2	22,6 ± 0,1
3	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*	2,8 ± 0,3	23,0 ± 0,1
4	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*	3,0 ± 0,6	25,9 ± 0,1
5	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*	2,2 ± 0,1	24,7 ± 0,2
6	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*	2,5 ± 0,0	26,4 ± 0,0
7	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*	2,8 ± 0,1	26,2 ± 0,1
8	Cereja Natural	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*	2,6 ± 0,1	22,8 ± 0,0
9	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*	2,4 ± 0,0	25,6 ± 0,1
10	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*	2,7 ± 0,1	26,5 ± 0,2
11	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*	2,8 ± 0,2	26,7 ± 0,3
12	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*	2,7 ± 0,2	25,8 ± 0,0
13	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*	2,6 ± 0,0	29,3 ± 0,2
14	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Intermediária*	2,7 ± 0,2	25,0 ± 0,2
15	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*	2,6 ± 0,0	23,4 ± 0,0
16	Cereja Descascado	Região Sul (Norte do Paraná)	Muito boa*	2,3 ± 0,1	23,3 ± 0,2
17	Não Informado	Região Sudeste	Muito boa**	2,8 ± 0,1	31,5 ± 0,1
18	Não Informado	Região Sudeste	Superior**	3,5 ± 0,1	28,2 ± 0,2
19	Não Informado	Região Sudeste	Muito boa**	2,7 ± 0,1	27,0 ± 0,1
20	Não Informado	Região Sudeste	Boa**	2,7 ± 0,1	31,0 ± 0,0
21	Não Informado	Região Sudeste	Menor**	3,0 ± 0,3	28,2 ± 0,2
22	Não Informado	Região Sudeste	Boa**	2,7 ± 0,2	25,2 ± 0,2
23	Não Informado	Região Sudeste	Boa**	2,5 ± 0,0	24,3 ± 0,0
24	Não Informado	Região Sudeste	Muito boa**	2,9 ± 0,0	28,9 ± 0,3
25	Não Informado	Região Sudeste	Muito boa**	2,9 ± 0,3	25,6 ± 0,5
26	Não Informado	Região Sudeste	Boa**	3,2 ± 0,1	26,5 ± 0,3
27	Não Informado	Região Sudeste	Superior**	2,6 ± 0,1	24,5 ± 0,1
28	Não Informado	Região Sudeste	Superior**	2,2 ± 0,1	26,7 ± 0,3
29	Não Informado	Região Sudeste	Menor**	2,4 ± 0,2	21,9 ± 0,3
30	Não Informado	Região Sudeste	Menor**	2,4 ± 0,1	24,5 ± 0,2
31	Não Informado	Região Sudeste	Muito boa**	2,3 ± 0,1	23,9 ± 0,0
32	Não Informado	Região Sudeste	Superior**	3,1 ± 0,0	30,6 ± 0,2

L* = luminosidade

Cafés procedentes do concurso estadual Café qualidade Paraná ano 2012* e concurso nacional Cup Excellence 2011**

CONCLUSÃO GERAL

Mesmo para produtos com boa qualidade de bebida e com grau de torra padronizado, observa-se grandes variações nos teores de ACG totais, 5-ACQ, cafeína, caveol e cafestol de cafés arábica brasileiro torrados provenientes de diferentes regiões e submetidos a diferentes processamentos (cereja natural e cereja descascado). Variações mais expressivas são verificadas nas concentrações dos diterpenos do que nos teores de cafeína e ácidos clorogênicos. Para os cafés e compostos estudados, não se observa uma relação entre o perfil de composição e o processo pós-colheita, procedência e/ou qualidade de bebida.

Foi proposto o uso da razão cafeína/soma diterpenos (caveol + cafestol), utilizado em conjunto com as razões caveol/caffestol e cafeína/caveol já propostas na literatura, para uma caracterização da espécie arábica em cafés torrados comerciais brasileiros.