



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

CAROLINA TOLENTINO MARCUCCI

**ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E TEORES DE COMPOSTOS  
BIOATIVOS EM CAFÉS SOLÚVEIS COMERCIAIS  
BRASILEIROS**

---

Londrina  
2012

CAROLINA TOLENTINO MARCUCCI

**ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E TEORES DE COMPOSTOS  
BIOATIVOS EM CAFÉS SOLÚVEIS COMERCIAIS  
BRASILEIROS**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Marta de Toledo Benassi

Londrina  
2012

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

M322a Marcucci, Carolina Tolentino.  
Atividade antioxidante e teores de compostos bioativos em cafés solúveis comerciais brasileiros / Carolina Tolentino Marcucci. – Londrina, 2012.  
65 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, 2012.  
Inclui bibliografia.

1. Alimentos – Análise – Teses. 2. Café solúvel – Compostos bioativos – Teses. 3. Café solúvel – Controle de qualidade – Teses. 4. Café solúvel – Antioxidantes – 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

CAROLINA TOLENTINO MARCUCCI

**ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E TEORES DE COMPOSTOS  
BIOATIVOS EM CAFÉS SOLÚVEIS COMERCIAIS  
BRASILEIROS**

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Marta de Toledo Benassi  
UEL – Londrina – PR

---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Josiane Alessandra Vignoli  
UEL – Londrina – PR

---

Prof<sup>º</sup> Dr<sup>º</sup> Marcelo Caldeira Viegas  
UNOPAR – Londrina – PR

Londrina, 17 de maio de 2012.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a. Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Marta de Toledo Benassi, pelos seus conhecimentos passados, paciência, confiança, carinho e acolhimento durante não apenas estes dois anos decorridos para realização do mestrado, mas por todos os outros anteriores, desde a minha graduação;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro;

A todos os professores e funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos;

Aos membros participantes da banca;

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Suzana Lucy Nixdorf, pelo apoio técnico e intelectual na reta final do trabalho, sempre disposta e pronta para ajudar;

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Josiane Alessandra Vignoli pela colaboração durante a realização da parte experimental;

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elza Youssef Youssef, Patricia Sambatti e Neusa Cassula dos Santos por toda a disposição, atenção e auxílio prestado nas atividades laboratoriais;

A Mariana Bortholazzi Almeida, pela paciência, companhia, disposição e apoio. Sem sua ajuda o caminho teria sido muito mais longo e menos divertido;

Aos meus pais, Valdir e Divina, e ao meu irmão, Christian, que sempre apoiaram minhas escolhas e decisões, e me incentivaram a seguir em frente buscando crescimento pessoal e profissional, sempre compreensivos e pacientes;

Ao Rodrigo Cardoso Santos pela atenção e apoio nos momentos de dificuldade e desânimo, onde sempre esteve presente com palavras incentivo;

A todos os amigos que estiveram ao meu lado durante a realização do curso, em especial Viviane Dutra, Giovani Arieira, Talita e Paulo Molina, que sempre estiveram presentes, nas horas de elaboração textual e principalmente nos momentos de descontração.

MARCUCCI, Carolina Tolentino. **Atividade antioxidante e teores de compostos bioativos em cafés solúveis comerciais brasileiros**. 2012. 65f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, 2012.

## RESUMO

O café solúvel é um produto com grande valor agregado e de fácil preparo, obtido pela desidratação do extrato aquoso do café torrado. Na sua produção podem ser usados blends de *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (robusta), o primeiro pela melhor qualidade sensorial e o segundo pelo aumento no teor de sólidos solúveis. O café solúvel é consumido pelo efeito estimulante, facilidade de preparo e efeitos biológicos na prevenção de doenças crônico-degenerativas, além de se destacar pela atividade antioxidante atribuída principalmente aos compostos fenólicos, cafeína, trigonelina e melanoidinas. Com exceção da melanoidina, que pode ser estimada por método espectrofotométrico, os outros componentes podem ser quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A avaliação da atividade antioxidante (AA) pode ser feita por diversos métodos, não existe porém uma metodologia eficiente e universal de medida. Tendo em vista a importância do café e pouca quantidade de dados na literatura, este trabalho teve como objetivo a caracterização de cafés solúveis comerciais brasileiros quanto à composição em substâncias bioativas e AA. A atividade antioxidante estimada pelas metodologias de ABTS (TEAC) e Folin-Ciocalteu foi correlacionada às principais substâncias bioativas presentes no produto. Foram estudados 33 cafés solúveis produzidos por diferentes processos de secagem (aglomeração, atomização ou liofilização), englobando produtos regulares (dentre eles produtos Gourmet) e descafeinados, num total de 17 marcas do mercado nacional. Sempre que possível foram avaliados 3 lotes. Os produtos apresentavam diversidade no grau de torra ( $L^*$  de 19,5 a 43,7). Os teores (em base seca) variaram de 0,47 a 2,15 g de trigonelina  $100\text{ g}^{-1}$ , 0,38 a 2,66 g de 5-ACQ  $100\text{ g}^{-1}$  e 2,32 a 4,08 g de cafeína  $100\text{ g}^{-1}$  para os produtos regulares, e de 1,10 a 1,85 g de trigonelina  $100\text{ g}^{-1}$ , 1,18 a 2,42 g de 5-ACQ  $100\text{ g}^{-1}$  e 0,06 a 0,24 g de cafeína  $100\text{ g}^{-1}$  para os descafeinados. Para melanoidina (avaliada como compostos escuros) observaram-se valores de 0,253 a 0,476 UA, para cafés solúveis regulares, e valor médio de 0,330 UA, para os descafeinados. Embora tenha sido observada grande diversidade na composição, houve menor diferença na AA. Observou-se correlação entre os valores de AA estimada por Folin e ABTS ( $r=0,66$ ). Os valores de AA variaram de 9,91 a 15,41 g de ácido gálico  $100\text{ g}^{-1}$  de produto (Folin) e de 20,39 a 37,02 g de Trolox  $100\text{ g}^{-1}$  de produto (ABTS). Apesar das diferenças de matéria-prima e dos processos empregados na produção, todos os produtos comerciais analisados apresentaram teores expressivos de compostos bioativos, mas com grande variação entre lotes de um mesmo produto. Não se observou relação entre o tipo de processo de secagem (pó, aglomerado e liofilizado) e composição e/ou AA. No geral, os cafés Gourmet e os descafeinados apresentavam maior teor de trigonelina e 5-ACQ e menos cafeína e melanoidinas. Os cafés Gourmet, que empregam mais café arábica, apresentaram menor valor de AA comparados aos cafés regulares. Os cafés solúveis descafeinados, apesar do teor de cafeína inferior aos regulares, possuíam boa AA. De forma geral, os produtos comerciais caracterizaram-se pela expressiva atividade antioxidante, resultante do balanço de compostos bioativos.

**Palavras-chave:** Cafeína. Trigonelina. 5-ACQ. Compostos escuros. Folin. ABTS.

MARCUCCI Carolina Tolentino. **Antioxidant activity and levels of bioactive compounds in commercial Brazilian instant coffees**. 2012. 65p. Dissertation (Mester's degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

## ABSTRACT

Instant coffee is a product with high aggregate value and easy preparing, obtained by the dehydration of the aqueous extract of roasted coffee. Blends of *Coffea Arabica* and *Coffea canephora* (robusta) are used in its production, the first one by the superior sensory quality and the second one by the increase of the soluble solids content. Instant coffee is consumed by the stimulating effect, easy preparing and biological effects in the prevention of chronic degenerative diseases. The antioxidant activity, mainly attributed to phenolic compounds, caffeine, trigonelline and melanoidins, had been highlighted. Except for the melanoidins, which can be estimated by spectrophotometric method, the other components could be quantified by high performance liquid chromatography (HPLC). Evaluation of antioxidant activity (AA) could be made by several methodologies but there is no efficient and universal method of measurement. Considering the importance of coffee and lack of information on the literature, the objective of this work was to characterize commercial Brazilian instant coffees based on the bioactive compounds profile and AA. The antioxidant activity estimated by ABTS (TEAC) and Folin-Ciocalteu methods was correlated with the main bioactive substances components of the product Instant coffees (33 products) including regular (among them Gourmet coffees) and decaffeinated products totaling 17 brands from the local market were studied. They were produced by different drying processes (agglomeration, spray-dry or freeze-dry). Three batches of each product were evaluated, whenever it was possible. The products presented diversity in the degree of roasting ( $L^*$  19.5 to 43.7). The compounds content (dry basis) ranged from 0.47 to 2.15 g of trigonelline  $100\text{ g}^{-1}$ , 0.38 to 2.66 g of 5-CQA  $100\text{ g}^{-1}$  and 2.32 to 4.08 g caffeine  $100\text{ g}^{-1}$  for regular products, and 1.10 to 1.85 g of trigonelline  $100\text{ g}^{-1}$ , 1.18 to 2.42 g of 5-CQA  $100\text{ g}^{-1}$  and 0.06 to 0.24 g caffeine  $100\text{ g}^{-1}$  for decaffeinated coffee. For melanoidins (evaluated as dark coloured compounds) were observed values from 0.253 to 0.476 AU for regular instant coffees and average value of 0.330 AU for decaffeinated ones. Despite the great diversity in composition, it was observed less difference in AA of coffees. and correlation between values of AA estimated by Folin and ABTS ( $r=0.66$ ). The AA values ranged from 9.91 to 15.41 g of galic acid  $100\text{ g}^{-1}$  of product (Folin) and from 20.39 to 37.02 g of Trolox  $100\text{ g}^{-1}$  of product (ABTS). Although the diversity of raw materials and process used on production, all commercial products analyzed had significant levels of bioactive compounds, but high variation between products batches were observed. No relation was observed between the kind of drying process (powder, agglomerated and freeze-dry) and the products composition and/or AA. In general, Gourmet and decaffeinated coffees had a higher content of trigonelline and 5-CQA and less caffeine and melanoidins. Gourmet coffees, which use more arabica beans, had lower AA values compared to regular ones. Decaffeinated instant coffee, despite lower caffeine content than regular ones, had good AA. Generally, commercial products were characterized by higher antioxidant activity resulting from the balance of bioactive compounds.

**Keywords:** Caffeine. Trigonelline. 5-CQA. Brownd compounds. Folin. ABTS.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO I

- Figura 1** –Estrutura química de alguns ácidos clorogênicos..... 21
- Figura 2** –Estrutura química da cafeína ..... 22
- Figura 3** –Estrutura química da trigonelina ..... 23
- Figura 4** –Componentes da estrutura de melanoidinas ..... 24

### CAPÍTULO II

- Figura 1** –Cromatograma típico de café solúvel regular (A) e descafeinado (B) com detecção a 272 nm. Picos: trigonelina (1); 5-ACQ (2); cafeína (3)..... 39

### CAPÍTULO III

- Figura 1** –Análise de Componentes Principais a partir da atividade antioxidante e compostos bioativos: projeção das variáveis (a) e gráfico de amostras (b)..... 59

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO II

<b>Tabela 1</b> – Teores de trigonelina, 5-ACQ, cafeína ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) e melanoidinas (A) de cafés solúveis regulares comerciais brasileiros .....	41
<b>Tabela 2</b> – Teores de trigonelina, 5-ACQ, cafeína ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) e melanoidinas (A) de cafés solúveis descafeinados comerciais brasileiros .....	42
<b>Tabela 1S</b> – Valores de luminosidade e umidade de cafés solúveis regulares e descafeinados comerciais (n=3) .....	49

### CAPÍTULO III

<b>Tabela 1</b> – Teor de compostos bioativos dos cafés solúveis .....	54
<b>Tabela 2</b> – AA de cafés solúveis de mercado medidas por Folin-Ciocalteau (g de ácido gálico/100g de amostra b.s.) e ABTS (g de Trolox/100 g de amostra b.s.) .....	58
<b>Tabela 3</b> – Correlação (r) entre variáveis ativas (composição) e suplementares (AA) .....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a*	Componente vermelho-verde (CIELAB)
A	Absorvância
AA	Atividade antioxidante
ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ABTS	2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline 6-sulfonate acid)
ABTS**	Radical cátion do ABTS
ACGs	Ácidos clorogênicos
ACP	Análise de Componentes Principais
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
b*	Componente amarelo-azul (CIELAB)
b.s.	Base seca
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CP	Componente Principal
CV	Coefficiente de variação
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
DMPD	N, N-dimethyl-p-phenylenediamine
DPPH	2,2 Diphenil-1-picrilhidrazil
F-C	Folin-Ciocalteu
FRAP	Ferric Reducing Antioxidant Power
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
KDa	Quilo Dalton
L*	Luminosidade (CIELAB)
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
ORAC	Oxygen Radical Absorbance Capacity
p	Nível de significância
PM	Peso molecular
TEAC	Trolox-equivalent antioxidant capacity (Capacidade antioxidante em equivalente de trolox)
UV	Região do espectro Ultravioleta
Vis	Região do espectro Visível
5-ACQ	Ácido 5-cafeoilquínico (ácido clorogênico)

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E REVISÃO DE LITERATURA	
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	11
<b>2 OBJETIVOS</b>	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b>	15
3.1 O CAFÉ SOLÚVEL	15
3.2 BENEFÍCIOS ATRIBUÍDOS AO CONSUMO DE CAFÉ	17
3.3 MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	17
3.4 COMPOSTOS RELACIONADOS A ATIVIDADE ANTIOXIDANTE NO CAFÉ SOLÚVEL	19
REFERÊNCIAS	26
CAPÍTULO II – TEORES DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM CAFÉS SOLÚVEIS COMERCIAIS BRASILEIROS	
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	33
<b>2 PARTE EXPERIMENTAL</b>	36
2.1 MATERIAL E CARACTERIZAÇÃO	36
2.2 REAGENTES	36
2.3 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ESCUROS (MELANOIDINAS)	37
2.4 DETERMINAÇÃO DE TRIGONELINA, 5-ACQ E CAFEÍNA	37
2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	38
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	39
<b>4 CONCLUSÃO</b>	45
REFERÊNCIAS	46
MATERIAL SUPLEMENTAR	49
CAPÍTULO III – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE CAFÉS SOLÚVEIS COMERCIAIS BRASILEIROS	
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	51
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b>	54
2.1 MATERIAL	54
2.1.1 Reagentes e Equipamentos	54

2.2 MÉTODOS .....	55
2.2.1 Caracterização da Atividade Antioxidante (AA).....	55
2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	55
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>62</b>
<b>CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>65</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Depois do petróleo, o café é o produto mais importante no comércio mundial. Estima-se que, globalmente, entre 20 e 25 milhões de pessoas dependem do café para a subsistência. Além disso, bebidas produzidas a partir do café estão entre as mais consumidas em todo o mundo, e o tipo de preparo empregado, o tamanho da xícara padrão e a quantidade consumida variam com o local e com os indivíduos (CLARKE; VITZTHUM, 2001). Em pesquisas divulgadas pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), o café foi citado como a segunda bebida mais consumida pelos brasileiros no período compreendido entre 2003 e 2010, atrás apenas da água natural ou mineral (MAPA, 2012).

Existem várias espécies de café, sendo as de maior comercialização no mundo a *Coffea arabica* (café arábica) e a *Coffea canephora* (café robusta ou conilon), responsáveis por 70% e 30% do mercado mundial de café respectivamente (CHU, 2012). A primeira estimativa de produção de café (arábica e conilon) para a safra 2012 indica que o Brasil deverá obter entre 48,97 e 52,27 milhões de sacas de 60 quilos de café beneficiado, o que representa um acréscimo entre 12,6% e 20,2%, quando comparada com a produção de 43,48 milhões de sacas na safra anterior (CONAB, 2012). O consumo interno brasileiro de café tem crescido continuamente, no período de novembro de 2010 a outubro de 2011 foram consumidas 19,72 milhões de sacas, representando um acréscimo de 3% em relação ao período anterior correspondente (novembro de 2009 a outubro de 2010) (ABIC, 2012).

O café solúvel é responsável por apenas 17% do consumo de café no Brasil (MAPA, 2010), mas representa uma importante fonte de receitas para o país com sua exportação, devido ao maior valor agregado do produto (ABIC, 2012). O volume de exportação de café solúvel em 2011 foi o equivalente a 3,47 milhões de sacas de 60 quilos (MAPA, 2012). O produto solúvel é amplamente consumido mundialmente (responsável por 35% do consumo de café na Europa Oriental, 53% na Ásia/Pacífico, 79% na Austrália e 90% no Reino Unido), destacando-se em países onde o chá é uma bebida tradicional (GEA-group, 2012), e apresenta um apelo para o consumidor pela facilidade de preparo (ABIC, 2012).

O primeiro fator que deve ser levado em consideração para definir a qualidade de um produto de café é a espécie utilizada, já que existem grandes diferenças entre os cafés arábica e robusta. O arábica é um café mais fino, com aroma e sabor mais intenso e característico. O café da espécie robusta utilizado em conjunto (blend) com o arábica, tem a

finalidade de conferir mais corpo e diminuir a acidez da bebida, oferecendo um produto de menor custo e ajustando a bebida à preferência dos consumidores (ABIC, 2012; CHU, 2012; FERNANDES et al., 2003; CLARKE; VITZTHUM, 2001). Os grãos das diferentes espécies após torrados e moídos, não podem ser discriminados visualmente por pertencerem à mesma família e possuem poucas diferenças físico-químicas que permitam a diferenciação. Compostos presentes em diferentes concentrações no café arábica e robusta podem ser utilizados como ferramentas de discriminação das espécies, já tendo sido proposta a avaliação de vários componentes hidrossolúveis como cafeína, ácido nicotínico, ácido clorogênico, trigonelina e ácidos cinâmicos (PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008; ALVES et al., 2006; DIAS, 2005) ou lipossolúveis, como os diterpenos (CAMPANHA; BENASSI; DIAS, 2010; DIAS et al., 2010; DIAS, 2009).

O café solúvel é produzido principalmente a partir de café robusta devido ao alto teor de sólidos solúveis dessa matriz (CEPLAC, 2012; CHU, 2012; FERNANDES et al., 2003). No entanto, considerando as diferentes espécies e variedades de café produzidas no país associadas à diversidade na ocupação geográfica das plantações do produto brasileiro e nos processos de pós-colheita e secagem empregados nos grãos, a indústria nacional tem a possibilidade de elaborar um grande número de misturas de grãos (blends) para atender aos diferentes paladares dos consumidores (EMBRAPA, 2012).

As misturas das espécies de café levam a produção de blends de café torrado com diferentes composições químicas, mas o processo de torra também contribui de maneira expressiva na composição com a formação e degradação de componentes (MORAIS et al., 2009). Como o café solúvel é obtido por extração do café torrado (granulado), é possível verificar diferenças na composição do material solúvel, que dependerão além das condições de processamento, das espécies utilizadas nos blends. O processo de extração utilizado também contribui para diversidade de composição (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011). Maiores teores de cafeína e ácidos clorogênicos e menores de trigonelina podem ser observados em grãos verdes de café conilon quando comparado ao café arábica (DIAS, 2005; NOGUEIRA; TRUGO, 2003; KY et al., 2001). Maior intensidade no processo de torra leva a maior concentração de melanoidinas e menor teor de ácidos clorogênicos e trigonelina (ALMEIDA; BENASSI, 2011; DE SOUZA et al., 2010; GÓMEZ-RUIZ; AMES; LEAKE, 2008).

Na produção do café solúvel, o café torrado e granulado é submetido à extração sob pressão em altas temperaturas (100 a 220°C) utilizando percoladores.

Dependendo das condições de pressão e temperatura pode-se favorecer a extração de sólidos solúveis ou obtenção de um produto mais aromático. O processo de secagem também pode empregar condições mais ou menos agressivas de temperatura gerando produtos com características e forma de apresentação diferenciados (CLARKE; VITZTHUM, 2001; VIGNOLI, 2009).

Nos últimos anos, inúmeras evidências têm indicado a associação entre a presença de radicais livres e outros compostos oxidantes, com os processos de envelhecimento e maior incidência de doenças crônicas e degenerativas associadas ao avanço da idade, como câncer, problemas cardiovasculares, catarata, declínio do sistema imune e disfunções cerebrais (ATOUI et al., 2005).

Os compostos bioativos são reconhecidos por suas propriedades benéficas à saúde humana (SVILAAS et al., 2004). As substâncias bioativas são, além dos nutrientes, os não nutrientes que possuem ação metabólica ou fisiológica específica (BRASIL, 2002).

A bebida de café tem se destacado pelo seu apelo a saúde, com ênfase na atividade antioxidante (AA). Vários estudos têm sido conduzidos e no geral relatam que existem poucas evidências de risco a saúde e consideráveis evidências de benefícios para adultos no consumo moderado de café (CHU, 2012; BUTT; SULTAN, 2011; ESQUIVEL; JIMÉNES, 2011; LIMA et al., 2010; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; PARRAS et al., 2007; HIGDON; FREI, 2006; MONTEIRO; TRUGO, 2005; YEN et al., 2005). A atividade antioxidante de café solúvel tem sido atribuída, entre outras, a substâncias bioativas como cafeína, trigonelina, compostos fenólicos (em que se destacam os ácidos clorogênicos) e compostos resultantes da reação de Maillard, como as melanoidinas (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011; WANG; QIAN; YAO, 2011; FERNANDEZ-PANCHON et al., 2008; GEORGE; RAMALAKSMI; RAO, 2008; GÓMEZ-RUIZ; AMES; LEAKE, 2008)

Existem poucos trabalhos sobre a composição de produtos comerciais de café brasileiros tanto para café torrado e moído (DE SOUZA et al., 2010; MONTEIRO; TRUGO, 2005), quanto para café solúvel (NOGUEIRA; TRUGO, 2003).

Tendo em vista que a matéria-prima (espécie, variedade, grau de maturidade dos grãos) e os processos de torra e extração podem afetar a composição dos cafés solúveis, e consequentemente a atividade antioxidante, o estudo conjunto dos principais compostos bioativos de interesse (ácidos clorogênicos, cafeína, trigonelina e melanoidinas) e da AA permite avaliar o impacto da composição na atividade antioxidante de cafés solúveis comerciais nacionais.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho teve como objetivo caracterizar cafés solúveis comerciais brasileiros quanto à composição das principais substâncias bioativas, correlacionando-as a atividade antioxidante do produto.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar os teores de ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ), cafeína e trigonelina por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Estimar melanoidinas empregando método espectrofotométrico.

Avaliar a atividade antioxidante de cafés solúveis comerciais pelos métodos de Folin-Ciocalteu e ABTS (TEAC).

Avaliar a influência dos métodos de secagem no teor de bioativos e/ou atividade antioxidante.

Correlacionar a composição do produto com a atividade antioxidante por Análise Estatística Multivariada.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 O CAFÉ SOLÚVEL

Café solúvel é o produto resultante da desidratação do extrato aquoso obtido exclusivamente do café torrado, através de métodos físicos, utilizando água como único agente extrator (BRASIL, 1999). A produção tipicamente envolve tratamento do café torrado e granulado com água quente e alta pressão para extração dos compostos hidrossolúveis e, após, resfriamento, concentração para a redução da umidade (abaixo de 5%) (CHU, 2012; CLARKE; VITZTHUM, 2001). O produto é designado "café solúvel", podendo ser seguido de sua classificação e/ou espécie que lhe deu origem, e, quando for descafeinado, esta característica deve constar na embalagem (BRASIL, 1999).

No processo de extração para produção do café solúvel, são utilizados percoladores que possibilitam a extração dos compostos de interesse. Os equipamentos podem apresentar diferentes configurações, mas contam com uma etapa em que são utilizadas temperaturas mais amenas (abaixo de 120°C), que resultam em um extrato rico em aroma, e outra etapa utilizando altas temperaturas (até 220°C) e alta pressão, onde ocorre enriquecimento do extrato com sólidos solúveis. Após pré concentração o extrato resultante é então desidratado originando o produto solúvel (CLARKE; VITZTHUM, 2001).

O café solúvel é classificado de acordo com o processo de desidratação e forma de apresentação. O produto em pó, atomizado ou "spray dried" é obtido pelo uso de alta temperatura e pressão para secagem do extrato aquoso. Nesse processo, o extrato líquido de café sofre concentração previa e é pulverizado em atmosfera aquecida formando partículas secas devido a evaporação da água. O café solúvel granulado ou "aglomerado" é o produto obtido por processamento no qual as partículas de café solúvel atomizadas são fundidas para formar partículas maiores (grânulos). No processo de aglomeração vapor ou água podem ser empregados para reumidecer a superfície das partículas, seguindo-se de secagem para produzir o aglomerado. O produto liofilizado ou "freeze-dried" é obtido por processamento no qual o café, no estado líquido, é congelado e a água é removida por sublimação formando partículas secas de formas irregulares. As baixas temperaturas empregadas no processo, para se conseguir a sublimação, e a mudança direta do estado sólido para o gás, garantem um produto final com qualidade geralmente superior a obtida por outros processos (CHU, 2012; CLARKE; VITZTHUM, 2001; BRASIL, 1999).

O café solúvel pode também ser produzido a partir de grãos descafeinados. A cafeína é extraída dos grãos de café ainda verde, antes da torra. Esse produto é uma opção para consumidores que não desejam o efeito estimulante da cafeína, que pode causar agitação e afetar a capacidade de adormecer, bem como para crianças, grávidas ou indivíduos com doenças ou condições de saúde que impeçam o consumo desse alcalóide (CHU, 2012; GEORGE; RAMALAKSMI; RAO, 2008; CLARKE; VITZTHUM, 2001).

O processo de descafeinação consiste de 5 etapas principais: inchaço dos grãos com água para solubilizar a cafeína e deixá-la disponível para extração; extração da cafeína utilizando solvente; remoção de resíduos do solvente (quando necessário); regeneração dos adsorventes (quando aplicável); secagem dos grão de café (até sua umidade inicial) (CLARKE; VITZTHUM, 2001). Os principais métodos para extração são os que usam solventes orgânicos (diclorometano ou acetato de metila), água ou dióxido de carbono supercrítico (CHU, 2012; CLARKE; VITZTHUM, 2001).

O café solúvel deve ser preparado obrigatoriamente a partir de extrato aquoso de café torrado. A legislação brasileira define que a umidade deve ser, no máximo, 5% p/p; pH (em solução a 2%) de 5,0 a 5,5; resíduo mineral fixo de, no máximo, 14% p/p, e cafeína de, no mínimo, 2,0 p/p para café solúvel comum e, no máximo, 0,3 p/p para café solúvel descafeinado (BRASIL, 1999).

O sabor e o aroma das bebidas de café são altamente complexos, resultantes da presença combinada de vários constituintes químicos voláteis e não voláteis, destacando-se entre eles os ácidos, aldeídos, cetonas, açúcares, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, compostos fenólicos e também a ação de enzimas em alguns destes constituintes (SARRAZIN et al., 2000).

A trigonelina, os ácidos clorogênicos e a cafeína são facilmente solubilizados em água quente e, portanto, estarão presentes na bebida do café, em teores dependentes de suas estabilidades aos processos degradativos que ocorrem durante o processo de torra. As proporções desses compostos serão acentuadamente modificadas no extrato seco, já que toda a parte insolúvel, presente no café torrado não será mais considerada na composição percentual do café solúvel. Entretanto, a composição desse material solúvel dependerá, além das condições do processamento, das espécies e variedades utilizadas nos blends, tendo em vista as diferenças no perfil dos componentes em questão para as diferentes matrizes. A participação de cada espécie utilizada pelo fabricante e as condições empregadas na torra serão, portanto, determinantes na composição final do café solúvel obtido

(NOGUEIRA; TRUGO, 2003). O processo de extração também pode alterar a composição final do produto (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011) assim como o processo de descafeinação, tendo em vista que com a remoção da cafeína, esta passa a não estar mais presente na composição percentual do produto.

### 3.2 BENEFÍCIOS ATRIBUÍDOS AO CONSUMO DE CAFÉ

Atualmente na literatura muitos estudos relatam os efeitos benéficos atribuídos ao consumo moderado de café. Dentre as principais propriedades atribuídas à bebida, algumas estão amplamente comprovadas em estudos clínicos e epidemiológicos como a prevenção de diabetes do tipo 2 e de doenças autodegenerativas (doença de Parkinson e Alzheimer), os efeitos hipoglicêmico e hepatoprotetor (redução do risco de câncer de fígado, inibição da cirrose hepática e pancreatite associada ao consumo de álcool), a redução de danos oxidativos ao DNA, os efeitos antioxidante e estimulante no sistema nervoso central (CHU, 2012; BUTT; SULTAN, 2011; ESQUIVEL; JIMENEZ, 2011; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; GEORGE; RAMALAKSHIMI; RAO, 2008; HIGDON; FREI, 2006).

Alguns autores também citam a prevenção de tipos específicos de câncer como o de intestino (colo-retal) e carcinoma hepatocelular (ESQUIVEL; JIMENEZ, 2011; GEORGE; RAMALAKSHIMI; RAO, 2008; HIGDON; FREI, 2006), e redução do risco para outros (renal, de ovário, de endométrio, de pâncreas, de esôfago e de faringe) (BUTT; SULTAN, 2011). Ainda são mencionados com menor frequência efeitos como: redução e prevenção dos sintomas da asma (ESQUIVEL; JIMENEZ, 2011; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009), prevenção de pelagra, alívio de cefaléias, ansiolítico e antidepressivo (ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009), melhora do humor e atividade anti viral (ESQUIVEL; JIMENEZ, 2011) e redução da fadiga (GEORGE; RAMALAKSHIMI; RAO, 2008).

### 3.3 MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Diversas técnicas são utilizadas para caracterizar a capacidade antioxidante. Entretanto, não há nenhum método universal pelo qual a atividade antioxidante possa ser medida precisamente e quantitativamente (FERNANDEZ-PANCHON et al., 2008; FRANKEL; MEYER, 2000; PRIOR; WU; SCHAICH, 2005). Para cafés têm sido citadas diversas metodologias (FRAP, DMPD, deoxirribose, DPPH, ORAC) (VIGNOLI; BASSOLI;

BENASSI, 2011; DELGADO-ANDRADE; RUFIAÑ-HENARES; MORALES, 2005; PRIOR; WU; SCHAICH, 2005; SANCHEZ-GONZÁLEZ; JIMÉNEZ-ESCRIG; SAURACALIXTO, 2005; BORRELI et al., 2002), com destaque para Folin-Ciocalteu e ABTS (TEAC) (ALMEIDA; BENASSI, 2011; VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011; BREZOVÁ; ŠLEBODOVA; STAŠKO, 2009; DELGADO-ANDRADE; RUFIAÑ-HENARES; MORALES, 2005).

O método de Folin-Ciocalteu (F-C) é tradicionalmente utilizado para determinar a atividade antioxidante. O ensaio F-C, utilizado há muitos anos como medida de compostos fenólicos totais em produtos naturais, tem como mecanismo básico uma reação de oxidação/redução e, como tal, pode ser considerado um método de medida da atividade antioxidante (PRIOR; WU; SCHAICH, 2005). O método é simples, sensível e preciso; porém pouco específico. Os resultados podem ter interferência tanto de substâncias orgânicas (açúcares, aminas aromáticas, dióxido de enxofre, ácido ascórbico e outros ácidos orgânicos) quanto inorgânicas (sulfatos de amônia e de ferro, hidrazina, nitrito de potássio, fosfato de sódio), necessitando correção de interferentes (BOX, 1983). Singleton e Rossi (1965) melhoraram o método utilizando um reagente que reduz fenóis mais especificamente. Algumas condições foram impostas para obter dados confiáveis, previsíveis e com menor variabilidade: razão volume de álcali reagente de F-C; tempo e temperatura de reação ótimos para o desenvolvimento da cor, monitoramento da densidade óptica e uso de ácido gálico como padrão fenólico de referência. Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) e Brezová, Šlebodova e Staško (2009) verificaram uma alta correlação ( $r= 0,82$  e  $r= 0,73$ , respectivamente) entre os resultados da atividade antioxidante avaliada pelos métodos de F-C e ABTS na avaliação em cafés solúveis.

Os resultados de F-C são usualmente expressos em g de ácido gálico  $100\text{ g}^{-1}$  de produto e na literatura valores de  $11,4\text{ g }100\text{ g}^{-1}$  a  $18,54\text{ g }100\text{ g}^{-1}$  são descritos para café solúvel (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011; BREZOVÁ; ŠLEBODOVA; STAŠKO, 2009).

Os ensaios utilizando o radical ABTS, entre eles a medida da capacidade antioxidante em equivalente de Trolox, do inglês Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC), são baseados na habilidade dos antioxidantes em seqüestrar o cátion radical de longa vida  $\text{ABTS}^{\bullet+}$ . Neste ensaio o ABTS é oxidado pelo radical peroxil ou outros oxidantes para seu radical cátion,  $\text{ABTS}^{\bullet+}$ , que é intensamente colorido. A capacidade antioxidante é medida pela habilidade que o composto em teste possui em decrescer a cor reagindo diretamente com

o radical ABTS<sup>•+</sup> (PRIOR; WU; SCHAICH, 2005). É um método operacional simples e por isso tem sido utilizado em muitos estudos de avaliação da capacidade antioxidante. Além disso, o ABTS<sup>•+</sup> é solúvel tanto em solventes aquosos como orgânicos e não é afetado pela força iônica podendo então ser usado em muitos meios para identificar a capacidade antioxidante de extratos lipofílicos e hidrofílicos (AWIKA et al., 2003). O método também pode ser utilizado em uma grande faixa de pH. Termodinamicamente, um composto pode reduzir ABTS<sup>•+</sup> quando tem um potencial redox menor que o ABTS (0,68V). Muitos compostos fenólicos têm baixos potenciais redox e podem então reagir com ABTS<sup>•+</sup>. É importante observar que existem algumas reações lentas que levam um tempo maior para atingir o ponto final da reação. Nesses casos é necessário cuidado, pois se for usado um ponto final de curta duração (4 a 6 minutos) a leitura pode ser feita antes da reação estar terminada e resultar em menores valores de TEAC (AWIKA et al., 2003; ARNAO, 2000).

Os resultados de ABTS (TEAC) são usualmente expressos em g de trolox 100 g<sup>-1</sup> de produto ou mmol equivalente de Trolox g<sup>-1</sup> de produto e na literatura valores de 18,77 a 36,05 g de Trolox 100 g<sup>-1</sup> (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011) e de 0,59 a 1,20 mmol g<sup>-1</sup> (BREZOVÁ; ŠLEBODOVA; STAŠKO, 2009; DELGADO-ANDRADE; RUFIAÑ-HENARES; MORALES, 2005) são descritos para café solúvel.

### 3.4 COMPOSTOS RELACIONADOS A ATIVIDADE ANTIOXIDANTE NO CAFÉ SOLÚVEL.

Dentre todos os compostos com potencial de atividade antioxidante, no café solúvel se destacam os ácidos clorogênicos, a cafeína, a trigonelina e as melanoidinas.

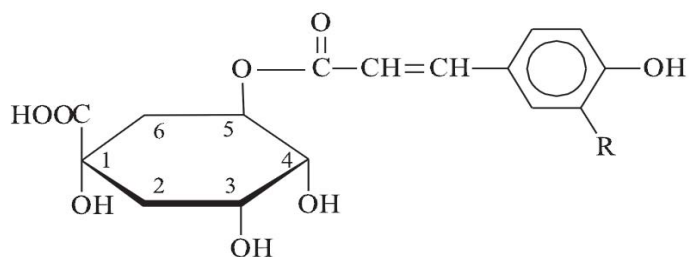
Os ácidos clorogênicos (ACGs) (figura 1) são um grupo de compostos fenólicos, que designam uma família de ésteres formados, principalmente, pela esterificação do ácido quínico e alguns derivados do ácido cinâmico (ácidos caféico, ferúlico, ou *p*-cumárico) (CLIFFORD, 1985b). Estão divididos em cinco grupos principais e possuem vários isômeros. Os grupos são: ácidos cafeoilquínicos (ACQ) sendo os isômeros 3, 4 e 5 os principais; dicafeoilquínicos (ADICQ) cujos isômeros principais são 3,4; 3,5; e 4,5; feruloilquínicos (AFQ) principalmente 3, 4 e 5; ácidos *p*-cumaroilquínicos (pCoQA), e os ácidos cafeoilferuloilquínicos (CFQA). O ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ), usualmente denominado ácido clorogênico, é o isômero encontrado predominantemente (FARAH; DONANGELO, 2006; NOGUEIRA; TRUGO, 2003; CLIFFORD, 1999) e, nesse estudo, foi empregado como um representante da categoria dos ACGs.

Os ácidos clorogênicos são os principais precursores de compostos fenólicos em café torrado (LELOUP; LOUVRIER; LIARDON, 1995) e alcançam até 14% (em peso seco) da fração fenólica em grãos de café verde (FARAH; DONANGELO, 2006). Os ACGs reagem durante a torra, produzindo compostos ácidos, lactonas e outros derivados fenólicos que contribuem para o aroma e sabor, acidez final e adstringência da bebida (LÓPEZ-GALILEA; PAZ DE PEÑA; CID, 2007; MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000). O excesso de adstringência pode ser associado à menor qualidade da bebida. A destruição dos ACGs é progressiva com a torra, com aproximadamente 8 a 10% de perdas para cada 1% de perda de matéria seca (CLIFFORD, 1985a), assim produtos obtidos de grãos fortemente torrados apresentam menores teores de ACGs (CLIFFORD, 1999). São encontrados, em grãos de café verde, maior teor de ACG na espécie robusta que na arábica (DE MARIA; MOREIRA, 2004), porém a perda de ACG, com o aumento no grau de torra, é mais sensível na matriz de café robusta, sendo encontrado maior teor de ACG na espécie arábica, quando considera-se torras escuras (DIAS, 2005; VIGNOLI, 2009).

Os ácidos clorogênicos são descritos como antioxidantes (ESQUIVEL; JIMÉNES, 2011) que provavelmente atuam como sequestrantes de radicais, sendo relatado sua capacidade de doar hidrogênio e sua habilidade de estabilizar os radicais fenoxil resultantes (MARINOVA; TONEVA; YANISHLIEVA, 2009).

Os teores de ACGs presentes em café solúvel são dependentes da formulação do blend e das condições de processamento. Nogueira e Trugo (2003) descrevem para café solúvel comercial, teores de ácidos clorogênicos variando desde traços ( $0,7 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ ) até valores consideráveis ( $5,9 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ ). Vignoli, Bassoli e Benassi (2011), avaliando cafés solúveis com diferentes grau de torra e processos de extração, encontraram teores de 5-ACQ que variaram de  $0,40$  a  $4,11 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$  para café arábica e  $0,21$  a  $4,24 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$  para café robusta.

**Figura 1** – Estrutura química de alguns ácidos clorogênicos.

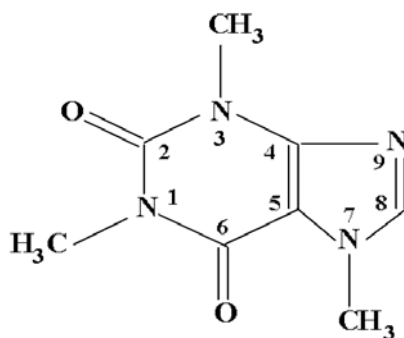


R = H ácido 5-*p*-cumaroilquínico  
 R = OH ácido 5-cafeoilquínico  
 R = OCH<sub>3</sub>, ácido 5-feruloilquínico

**Fonte:** Toci, Farah e Trugo (2006)

A cafeína (figura 2) é um alcalóide pertencente ao grupo das xantinas e suas principais fontes alimentares são café, mate e guaraná. Ela é inodora e possui sabor amargo bastante característico, contribuindo com uma nota de amargor importante para o sabor da bebida do café (MONTEIRO; TRUGO, 2005). São atribuídos à cafeína o efeito estimulante do sistema nervoso central e do músculo cardíaco, a diminuição do sono, e a capacidade antioxidante (BUTT; SULTAN, 2011; HIGDON; FREI, 2006). O mecanismo de ação sugerido para a atividade antioxidante do composto está associado à presença de um anel amidazol intacto e a existência de um doador de elétrons no grupo imidazol (GOMÉZ-RUIZ; LEAKE, AMES, 2008).

A cafeína é estável às temperaturas usualmente utilizadas no processo de torra (200-230°C) (MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000). Nogueira e Trugo (2003) relataram para cafês solúveis comerciais variação entre 1,6 a 3,2g de cafeína 100g<sup>-1</sup>, sendo que a maioria dos produtos apresentou teor de cafeína em torno de 2,7g 100g<sup>-1</sup>. Tendo em vista a estabilidade térmica do composto, as diferenças nos valores obtidos foram atribuídas a variação dos blends de café utilizados uma vez que maior proporção de café robusta implicaria em maior teor de cafeína. Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) descreveram teores de cafeína de 2,84 a 4,12g 100g<sup>-1</sup> para café arábica e 3,98 a 5,82g 100g<sup>-1</sup> para café robusta utilizando amostras com grau de torra variado e dois processos de extração. Para produtos descafeinados, Meinhart et al. (2010) encontraram valores na faixa de 0,058 a 0,414 g de cafeína 100g<sup>-1</sup>.

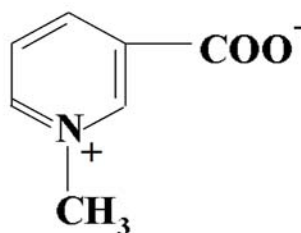
**Figura 2** –Estrutura química da cafeína.

Fonte: Nogueira e Trugo (2003)

A trigonelina (figura 3) também pertencente da classe dos alcaloides, é uma piridina derivada conhecida por contribuir para a formação de aroma durante o processo de torra do café, quando é rapidamente degradada gerando furanos, pirazinas, alquil-piridinas e pirroles (MORAIS et al., 2008; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008; MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 1999). Daglia et al. (2004), avaliando o poder de sequestro de radicais OH<sup>•</sup>, observaram que a trigonelina na concentração 3,0 mM inibiu a degradação de deoxirribose em 19,3% *in vitro* e 15,7% em condições *ex vivo*. A desmetilação que ocorre durante o processo de torra dá origem ao ácido nicotínico, que atua como vitamina (niacina) (DE MARIA; MOREIRA, 2011; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; HIGDON; FREI, 2006).

O grão verde de café arábica apresenta maior teor de trigonelina que o robusta, mas observou-se que a trigonelina é mais sensível a degradação na matriz de robusta (VIGNOLI, 2009; DIAS, 2005). Alguns autores citam a presença de ácido nicotínico em teores de até 36 mg 100g<sup>-1</sup> de café torrado (CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; MONTEIRO; TRUGO, 2005; DE SOUZA et al., 2010), no entanto, em condições mais agressivas de torra, o ácido nicotínico é também degradado (DIAS, 2005).

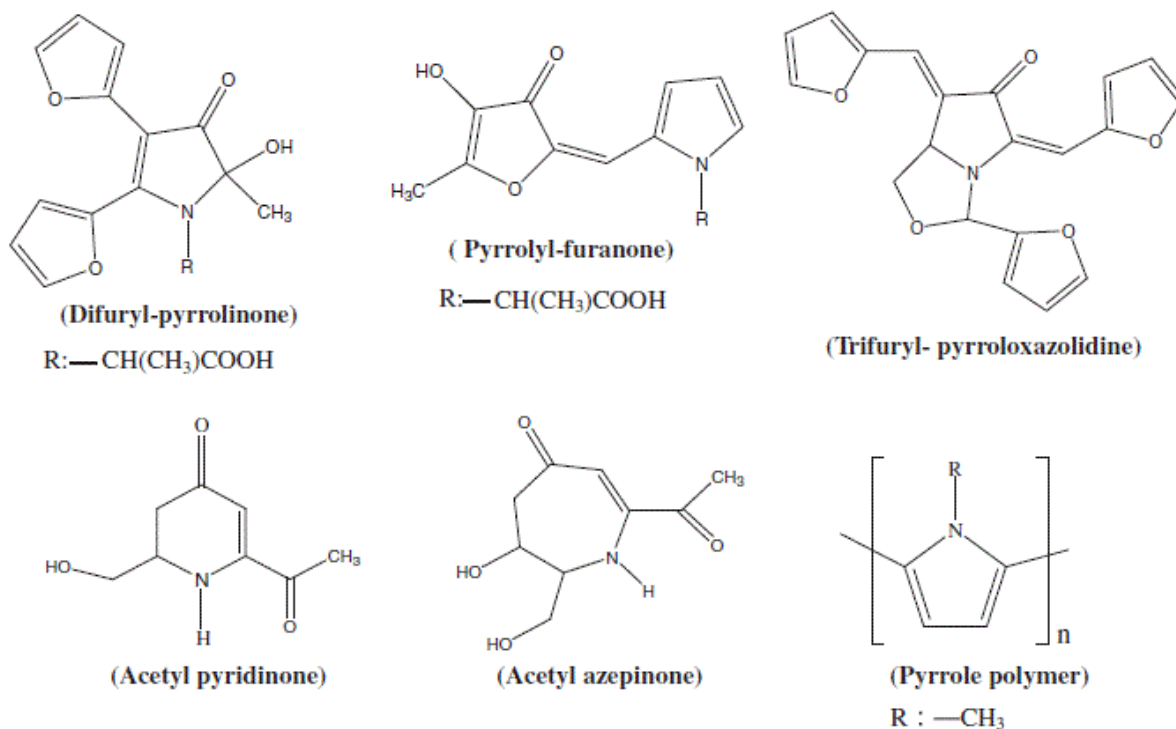
Devido a baixa estabilidade térmica da trigonelina, variações nos seus teores entre produtos pode ser atribuída tanto a matéria-prima quanto as diferentes condições de processamento utilizadas. Para cafés solúveis comerciais foram descritos valores variando de 0,3 a 1,0g de trigonelina 100g<sup>-1</sup> (NOGUEIRA; TRUGO, 2003).

**Figura 3** – Estrutura química da trigonelina.

Fonte: Nogueira e Trugo (2003)

As melanoidinas (figura 4) são produtos escuros de natureza polimérica decorrentes de uma série de transformações iniciadas pela interação de açúcares redutores, por meio da carbonila, com uma amina livre geralmente proveniente das proteínas e seus produtos de hidrólise (peptonas e aminoácidos), seguida por etapas de condensação, degradação e polimerização ( reação de Maillard) (BASTOS et al., 2012; WANG; QIAN; YAO, 2011; DAMODARAN, 2010). As melanoidinas são compostos solúveis em água e são um dos principais componentes da bebida de café, contribuindo com 25% de sua matéria seca aproximadamente (BORRELLI et al., 2002). Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) relataram teores de melanoidinas em cafés solúveis com diferente grau de torra e processos de extração de 18 a 29g 100g<sup>-1</sup> para produtos fabricados com café arábica e 19 a 30g 100g<sup>-1</sup> para produtos com robusta. Considerando que as melanoidinas são produtos escuros formados durante a reação de Maillard, a determinação de compostos escuros pela leitura da absorvância a 420 nm tem sido tradicionalmente citada como uma forma de estimar a melanoidina em produtos de café (WANG; QIAN; YAO, 2011; LÓPEZ-GALILEA; PAZ DE PEÑA; CID, 2007; RUFIAÑ-HENARES; MORALES, 2007).

**Figura 4** – Componentes da estrutura de melanoidinas.



Fonte: Wang, Qian e Yao (2011)

Estudos recentes sugerem que o esqueleto da melanoidina é construído principalmente dos produtos de degradação de açúcares, formado nos estágios iniciais da reação de Maillard. Outra proposta sugere que as melanoidinas são polímeros constituídos de unidades de furanos e ou pirróis formados durante estágios avançados da reação (WANG; QIAN; YAO, 2011). A composição das melanoidinas difere dependendo da composição do alimento e dos processamentos empregados (BORRELLI et al., 2002). No processo de torra do café são formadas inicialmente melanoidinas de peso molecular (PM) intermediário, com aumento da intensidade ocorre a formação de compostos com maior PM (>12-14 KDa) (BEKEDAM et al., 2008b).

Tem sido atribuído as melanoidinas atividades antioxidante e antimicrobiana e função de quelantes de metais (BORRELLI et al., 2002). Nos grãos de café torrado, as melanoidinas apresentam incorporação de compostos fenólicos (ácidos clorogênicos, quínico e cafeico) à estrutura, o que confere atividade antioxidante ao composto (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2011; BEKEDAM et al., 2008a, RUFÍAN-HENARES; MORALES, 2007). Vignoli (2009), estudando melanoidinas de café, relatou maior atividade antioxidante para as frações de baixo PM (1-3 KDa), rica em compostos fenólicos, e alto peso molecular (>12 KDa), comparativamente as melanoidinas de PM médio (3-12 KDa).

Apesar da importância comercial do café solúvel e do interesse pelo impacto do consumo na saúde, são bastante restritas as informações sobre a composição desse produto. Trugo, Macrae e Dick (1983) estudaram o teor de vários alcalóides dentre eles, trigonelina e cafeína, em 13 cafés solúveis e em outras bebidas. Trugo e Macrae (1984) relatam teores de vários isômeros de ácidos clorogênicos, dentre eles o 5-ACQ, de treze cafés solúveis comerciais. Trugo, De Maria e Werneck (1991) estudaram o conteúdo de ácidos clorogênicos totais e cafeína de seis cafés solúveis. Nogueira e Trugo (2003) reportam valores de ácidos clorogênicos (diferentes isômeros, incluindo o 5-ACQ), trigonelina e cafeína para nove cafés solúveis comerciais brasileiros. Perrone, Donangelo e Farah (2008) quantificaram cafeína e trigonelina em dois cafés solúveis comerciais. Delgado-Andrade, Rufián-Henares e Morales (2005) analisando cafés solúveis, com diferentes graus de torra, avaliaram a atividade antioxidante correlacionando com o conteúdo de melanoidinas. Brezová, Šlebodova e Staško (2009) avaliaram a atividade antioxidante de nove cafés solúveis por diferentes métodos avaliando o potencial antioxidante do ácido cafeico e da cafeína. Meinhart et al. (2010) reportaram teores de cafeína de oito cafés solúveis descafeinados comerciais. Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) estudaram cafés solúveis produzidos em condições controladas de matéria-prima e processos (de torra, extração e secagem) quantificando 5-ACQ, cafeína e melanoidinas e avaliaram a atividade antioxidante da bebida. Os trabalhos mencionados anteriormente avaliam poucas amostras de cafés solúveis, nem sempre utilizam amostras comerciais e/ou analisam todos os componentes bioativos de interesse (trigonelina, 5-ACQ, trigonelina e melanoidinas). Deve-se considerar também que apenas Vignoli, Bassoli e Benassi (2011), Brezová, Šlebodova e Staško (2009) e Delgado-Andrade, Rufián-Henares e Morales (2005) tentaram associar a composição em bioativos a atividade antioxidante do produto, o primeiro trabalho correlacionou trigonelina, 5-ACQ, cafeína e melanoidinas, o segundo cafeína e ácido cafeico a atividade antioxidante e o terceiro melanoidinas a atividade antioxidante.

Considerando-se o grande número e a diversidade de cafés solúveis no mercado nacional bem como existir poucos dados disponíveis na literatura sobre a atividade antioxidante e sobre o perfil de bioativos desses produtos, verifica-se a necessidade de estudos que ofereçam essa informação ao consumidor.

## REFERÊNCIAS

ABIC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 25 jan. 2012.

ALVES, R.C.; CASAL, S.; OLIVEIRA, B. Benefícios do café na saúde: Mito ou realidade? **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2169-2180, 2009.

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. 1164-1168, 2006.

ALMEIDA, M. B.; BENASSI, M.T. Atividade antioxidante e estimativa do teor de melanoidinas em cafés torrados comerciais. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, suplemento 1, p. 1893-1900, 2011.

ARNAO, M. B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 11, n. 11, p. 419–421, 2000.

ATOUI, A.K.; MANSOURI, A.; BOSKOU, G.; KEFALAS, P. Tea and herbal infusions: their antioxidant. Activity and phenolic profile. **Food Chemistry**, Oxford, v. 89, n. 1, p. 27-39, 2005.

AWIKA, J.M.; ROONEY, L.W.; Wu, X.; PRIOR, R.L.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Screening methods to measure antioxidant activity of sorghum (*Sorghum bicolor*) and sorghum products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v.51, n. 23, p. 6657-6662, 2003.

BASTOS, D. M.; MONARO, E.; SIGUEMOTO, E.; SÉFORA, M. **Maillard Reaction Products in Processed Food: Pros and Cons**. Chapter 15. In: VALDEZ, B. **Food Industrial Processes - Methods and Equipment**. Shanghai: In Tech, p. 281- 300, 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/how-to-link/food-industrial-processes-methods-and-equipment>> Acesso em: 02 mar. 2012.

BEKEDAM, E. K.; SCHOLS, H.A.; BOEKEL M.A.J.S.V.; SMIT, G. Incorporation of chlorogenic acids in coffee brew melanoidins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v.56, n.6, p. 2055-2063, 2008a.

BEKEDAM, E. K.; LOOTS, M. J.; SCHOLS, H.A.; BOEKEL M.A.J.S.V.; SMIT, G. Roasting effects on formation mechanisms of coffee brew melanoidins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v.56, n.16, p. 7138-7145, 2008b.

BORRELLI, R.C.; VISCONTI, A.; MENNELLA, C.; ANESE, M.; FOGLIANO, V. Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 50, n. 22, p. 6527-6533, 2002.

BOX, J.D. Investigation of Folin-Ciocalteu phenol reagent for determination of polyphenolic substances in natural waters. **Water Research**, New York, v. 17, n. 5, p. 511-525, 1983.

BRASIL. Resolução MS- RDC nº 2 de 07 de janeiro de 2002. Regulamento técnico de substâncias bioativas e probióticos isolados com alegação de propriedades funcional e ou de saúde. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 12 nov. 2011.

BRASIL. SVS/MS - Portaria nº 130, de 19 de fevereiro 1999. Regulamento técnico para café solúvel. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 12 nov. 2011.

BREZOVÁ, V.; ŠLEBODOVA, A.; STAŠKO, A. Coffee as a source of antioxidants: An EPR study. **Food Chemistry**, Oxford, v. 114, n. 3, p. 859-868, 2009.

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

CAMPANHA, F. G.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T. Discriminação de espécies de café por cafeol e cafestol: influência da torra e dos defeitos. **Coffee Science**, Lavras, v. 5, n. 1, p. 87-96, 2010.

CEPLAC - COMISSÃO EXECUTIVA DO PLANO DA LAVOURA CACAUEIRA. **Café**. Disponível em <<http://www.ceplac.gov.br>>. Acesso em: 09 dez. 2011.

CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B.; FERREIRA, M. A. HPLC/diode-array applied to the thermal degradation of trigonelline, nicotinic acid and caffeine in coffee. **Food Chemistry**, Oxford, v. 68, n. 4, p. 481-485, 2000.

CHU, Y.-F. **Coffe: Emerging Health Effects and Disease Prevention**. Oxford: Wiley-Blackwell, 2012, 352 p.

CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. **Coffee: Recent Developments**. Londres: Blackwell Science, 2001, 272 p.

CLIFFORD, M. N. Chemical and physical aspects of green coffee and coffee products. In: CLIFFORD, M. N.; WILLSON, K. C. (Eds). **Coffee: Botany, biochemistry and production of beans and beverage**. Londres: Chapman and Hall, 1985a, p. 305-374.

CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds). **Coffee Z-Chemistry**. Londres: Elsevier Applied Science Publishers, 1985b, p. 153-202.

CLIFFORD, M.N. Chlorogenic acids and other cinnamates - nature, occurrence and dietary burden. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, New Jersey, v. 79, n. 3, p. 362-372, 1999.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de café: safra 2012, primeira estimativa**. Brasília: CONAB, 2012. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 07 fev. 2012.

DAGLIA, M.; RACCHI, M.; PAPETTI, A.; LANNI, C.; GOVONI, E.; GAZZANI, G. In vitro and ex vivo antihydroxyl radical activity of green and roasted coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v.52, n. 6, p.1700-1704, 2004.

DAMODARAN, S. Aminoácidos, peptídeos e proteínas. In: DAMODARAN, S., PARKIN, K. L., FENNEMA, O. R (Eds). **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed., Porto Alegre: Artmed, 2010, p. 181-262.

DE MARIA, C. A. B; MOREIRA, R. F. A. A intrigante bioquímica da niacina – Uma revisão crítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 10, p. 1739-1752, 2011.

DE MARIA, C. A. B; MOREIRA, R. F. A. Métodos para análise de ácido clorogênico. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 586-592, 2004.

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, n. 4, p. 885-890, 2010.

DELGADO-ANDRADE, C.; RUFIAÑ-HENARES, J. A.; MORALES F. J. Assessing the antioxidant activity of melanoidins from coffee brews by different antioxidant methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 53, n. 20, p. 7832-7836, 2005.

DIAS, R.C.E. **Discriminação de espécies de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) em diferentes graus de torra**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000108937>>. Acesso em: 29 mar. 2012.

DIAS, R.C.E. **Diterpenos em café: desenvolvimento de metodologia para análise, avaliação em cafés torrados e em diferentes tecidos do fruto, e estudo da estabilidade com o processo de torra**. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2009. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000149860>>. Acesso em: 29 mar. 2012.

DIAS, R. C. E.; CAMPANHA, F. G.; VIEIRA, L. G. E.; FERREIRA, L. P; POT, D.; MARRACCINI, P. E.; 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**, Columbus, v. 58, n. 1, p. 88-93, 2010.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Cenários de longo prazo para a cafeicultura brasileira: 2006 – 2015**. Disponível em: <[http://www.cnpm.embrapa.br/publica/download/newsdownload/artigos\\_resumos%20anais%20eventos/apc\\_44cbesrsob06\\_cenarcafebr\\_ary.pdf](http://www.cnpm.embrapa.br/publica/download/newsdownload/artigos_resumos%20anais%20eventos/apc_44cbesrsob06_cenarcafebr_ary.pdf)>. Acesso em: 11 jan. 2012.

ESQUIVEL, P; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, Ottawa, 2011, doi:10.1016/j.foodres.2011.05.028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996911003449>>. Acesso em: 18 jan. 2012.

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

FERNANDES, S. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; PINTO, N. A. V. D.; NERY, M. C.; PÁDUA, R. F. M. Constituintes químicos e teores de extrato aquoso de cafés arábica (*Coffea arabica* L.) e conilon (*Coffea canephora* Pierre) torrados. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 27, n.5, p. 1076-1081, 2003.

- FERNANDEZ-PANCHON, M. S.; VILLANO, D.; TRONCOSO, A. M.; GARCIA-PARRILLA, M. C. Antioxidant activity of phenolic compounds: from *in vitro* results to *in vivo* evidence. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 48, n. 7, p. 649–671, 2008.
- FRANKEL, E. N.; MEYER, A. S. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, New Jersey, v. 80, n. 13, p.1925-1941, 2000.
- GEA-Group. **Coffee** – The drink that changed the world. Disponível em: <<http://www.geagroup.com/en/loesungen/kaffee.html>>. Acesso em: 18 fev. 2012.
- GEORGE, S. E.; RAMALAKSHMI, K.; RAO, L. J. M. A perception on health benefits of coffee. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 48, n. 5, p. 464-486, 2008.
- GÓMEZ-RUIZ, J.A.; AMES, J.M.; LEAKE, D.S. Antioxidant activity and protective effects of green and dark coffee components against human low density lipoprotein oxidation. **European Food Research and Technology**, Heidelberg, v. 227, n. 4, p. 1017-1024, 2008.
- HIGDON, J. V.; FREI, B. Coffee and health: a review of recent human research. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 46, n. 2, p. 101-123, 2006.
- 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**, Oxford, v. 75, n. 2, p. 223-230, 2001.
- LELOUP, V.; LOUVRIER, A.; LIARDON, R. Degradation mechanisms of chlorogenic acids during roasting. In: **Proceedings 16<sup>th</sup> Scientific International Coffee (Kioto), ASIC**, Paris p. 192–198, 1995.
- 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 relacionadas às doenças cardiovasculares. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 23, n. 6, p.1063-1073, 2010.
- LÓPEZ-GALILEA, I.; PAZ DE PEÑA, I.; CID, C. Correlation of selected constituents with the total antioxidant capacity of coffee beverages: influence of the brewing procedure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 55, n. 15, p. 6110-6117, 2007.
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Informe Estatístico do café** – Janeiro 2012. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas>>. Acesso em: 20 jan. 2012.
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Tendências de Consumo de Café** – VI (2010). Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 15 jan. 2012.
- 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.

MEINHART, A. D.; BIZZOTTO, C. S.; BALLUS, C. A.; PRADO, M. A.; BRUNS, R. E.; FILHO, J. T.; GODOY, H. T. Optimisation of a CE method for caffeine analysis in decaffeinated coffee. **Food Chemistry**, Oxford, v. 120, n. 4, p. 1155-1161, 2010.

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.

MORAIS, S.A.L.; AQUINO, F.J.T.; NASCIMENTO, E.A.; OLIVEIRA, G.S.; CHANG, R.; SANTOS, N.C.; ROSA, G.M.; Análise de compostos bioativos, grupos ácidos e da atividade antioxidante do café arábica (*Coffea arabica*) do cerrado e de seu PVA submetidos a diferentes torras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, suplemento 0, p. 198-207, 2008.

MORAIS, S.A.L.; AQUINO, F.J.T.; NASCIMENTO, P.M.N.; NASCIMENTO, E.A.; CHANG, R., Compostos bioativos e atividade antioxidante do Café Conilon submetido a diferentes graus de torra. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 327-331, 2009.

MOREIRA, R.F.A.; TRUGO, L.C.; DE MARIA, C.A.B.; Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 209-217, 1999.

MOREIRA, R.F.A.; TRUGO, L.C.; DE MARIA, C.A.B.; Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 195, 2000.

NOGUEIRA, M.; TRUGO, L.C. Distribuição de isômeros de ácido clorogênico e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 296-299, 2003.

PARRAS, P.; MARTINEZ-TOME, M.; JIMENEZ, A.M.; MURCIA, M.A. Antioxidant capacity of coffees of several origins brewed following three different procedures. **Food Chemistry**, Oxford, v. 102, n. 3, p. 582-592, 2007.

PERRONE, D.; DONANGELO, C. M.; FARAH, A. Fast simultaneous analysis of caffeine, trigonelline, nicotinic acid and sucrose in coffee by liquid chromatography-mass spectrometry. **Food Chemistry**, Oxford, v. 110, n. 4, p. 1030-1035, 2008.

PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 53, n. 10, p. 4290-4302, 2005.

RUFIAÑ-HENARES, J. A.; MORALES F. J. Functional properties of melanoidins: In vitro antioxidant, antimicrobial and hypertensive activities. **Food Research International**, Ottawa, v. 40, n. 8, p. 995-1002, 2007.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, I.; JIMÉNEZ-ESCRIG, A.; SAURA-CALIXTO, F. *In vitro* antioxidant activity of brewed using different procedures (Italian, espresso and filter). **Food Chemistry**, Oxford, v. 90, n. 1-2, p.133-139, 2005.

SARRAZIN, C.; LEQUÉRE, J. L.; GRETSCH, C.; LIARDON, R. Representativeness of coffee aroma extracts: a comparison of different extraction methods. **Food Chemistry**, Oxford, v.70, n. 1, p.99-106, 2000.

SINGLETON, V.L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **Food and Chemical Toxicology**, Davis, v. 16, p. 144-158, 1965.

SVILAAS, A.; SAKHI, A.K.; ANDERSEN, L.F.; SVILAAS, T.; STRÖM, E.C.; JACOBS Jr, D.R.; OSE, L.; BLOMHOFF, R. Intakes of antioxidants in coffee, wine, and vegetables are correlated with plasma carotenoids in humans. **Journal of Nutrition**, New York, v. 134, n. 3, p. 562-567, 2004.

TOCI, A; FARAH, A.; TRUGO, L. C. Efeito do processo de descafeinação com diclorometano sobre a composição química dos cafés arábica e robusta antes e após a torração. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, 965-971, 2006.

TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B.; WERNECK, C. C. Simultaneous determination of total chlorogenic acid and caffeine in coffee by high performance gel filtration chromatography. **Food Chemistry**, Oxford, v. 42, n. 1, p. 81-87, 1991.

TRUGO, L. C.; MACRAE, R. Chlorogenic acid composition of instant coffee. **Analyst**, Londres, v. 109, n.3, p. 263-266, 1984.

TRUGO, L. C.; MACRAE, R.; DICK, J. Determination of purine alkaloids and trigonelline in instant coffee and other beverages using high performance liquid chromatography. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, New Jersey, v. 34, n. 3, p. 300-306, 1983.

VIGNOLI, J.A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. **Food Chemistry**, Oxford, v. 124, n. 3, p. 863-868, 2011.

VIGNOLI, J.A. **Efeito da matéria-prima e do processamento nos compostos bioativos e na atividade antioxidante do café**. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000148700>>. Acesso em: 20 fev 2011.

WANG, H-Y.; QIAN, H.; YAO, W-R. Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. **Food Chemistry**, Oxford, v. 128, n. 3, p. 573-584, 2011.

YEN, W.J; WANG, B.S.; CHANG, L.W.; DUH, P.D. Antioxidant properties of roasted coffee residues. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 53, n. 7, p. 2658-2663, 2005.

CAPITULO II  
TEORES DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM CAFÉS SOLÚVEIS COMERCIAIS  
BRASILEIROS (\* Enviado para a revista Química Nova)

MARCUCCI, C. T.; ALMEIDA, M. B.; NIXDORF, S. L.; BENASSI, M. T.

**RESUMO**

O café solúvel é consumido pelo seu efeito estimulante, facilidade de preparo, e efeitos biológicos na prevenção de doenças crônico-degenerativas, com destaque para a atividade antioxidante, atribuída principalmente aos compostos fenólicos, cafeína, trigonelina, e melanoidinas. É o produto resultante da extração a altas temperaturas e pressão do café torrado com subsequente concentração do extrato e secagem. Na sua produção são utilizados comumente blends de café arábica e robusta, devido à alta qualidade sensorial do primeiro e aos altos teores de sólidos solúveis do segundo. Tendo em vista a importância em se conhecer a composição em componentes bioativos, e considerando-se a diversidade dos processos produtivos empregados e a limitação de dados na literatura dos cafés solúveis comerciais brasileiros, este trabalho teve como objetivo caracterizá-los quanto à composição. Foram estudados 33 cafés solúveis produzidos por diferentes processos de secagem (aglomeração, atomização, liofilização), englobando produtos regulares e descafeinados, num total de 17 marcas do mercado nacional. Sempre que possível foram avaliados 3 lotes. Os teores por 100 g dos cafés regulares variaram de: 0,47 a 2,15 g de trigonelina; 0,38 a 2,66 g de ácido-5-cafeiolquínico (5-ACQ) e 2,32 a 4,08 g de cafeína. Enquanto, para os descafeinados foram de: 1,10 a 1,85 g de trigonelina; 1,18 a 2,42 g de 5-ACQ e 0,06 a 0,24 g de cafeína para cada 100 g de café. As melanoidinas (compostos escuros) dos cafés regulares apresentaram valores de absorvância de 0,253 a 0,476 e um valor médio de 0,330 para os descafeinados. Apesar da diversidade de matéria-prima e dos processos empregados na produção, todos os produtos comerciais apresentaram teores expressivos de compostos bioativos, porém, houve grande variação entre os teores para lotes de um mesmo produto (CV de até 45%). No geral os cafés Gourmet e os descafeinados apresentaram maiores teores de trigonelina e 5-ACQ e menores de cafeína e melanoidinas.

**Palavras-chave:** Cafeína. Trigonelina. 5-ACQ. Compostos escuros. Café instantâneo.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo responsável por 30% do mercado internacional, e um dos maiores exportadores de café solúvel e café torrado e moído. É também o segundo mercado consumidor atrás somente dos Estados Unidos (ABIC, 2012; MAPA, 2012). No Brasil o café é a segunda bebida mais consumida entre pessoas acima de 15 anos, atrás somente da água (MAPA, 2012).

As espécies de café mais comercializadas são *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (robusta) constituindo 70% e 30% da produção mundial respectivamente (ABIC, 2012; CEPLAC, 2012). O café arábica é um produto com aroma e sabor mais intenso e característico apresentando maior valor comercial e qualidade sensorial. O café robusta, utilizado em blends com o arábica, tem a finalidade de conferir mais corpo à bebida, ajustada à preferência dos consumidores. Por possuir maior teor de sólidos solúveis e diminuir a acidez da bebida, oferece um produto de menor custo (ABIC, 2012; FERNANDES et al., 2003; CLARKE; VITZTHUM, 2001).

A fabricação do café torrado e moído é um processo simples e de poucas etapas, sendo elas: composição do blend de café, processo de torra, moagem, embalagem e armazenamento. Certos cuidados e escolhas são decisivos para a qualidade do café como as etapas de: colheita, secagem, composição da mistura (espécies, variedades e presença de defeitos) e o grau de torra (ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009). O café solúvel é o produto resultante da desidratação do extrato aquoso obtido exclusivamente do café torrado, através de métodos físicos, utilizando água como único agente extrator e dependendo do método de desidratação que pode ser classificado em granulado ou aglomerado, pó ou atomizado (*spray dried*) e liofilizado (*freeze dried*) (BRASIL, 1999).

Os cafés arábica e robusta apresentam diferenças no teor de diversos componentes, assim, variações nos blends empregados, impactam também na composição e qualidade da bebida (ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; NOGUEIRA; TRUGO, 2003). Em grãos verdes, observa-se maior teor de cafeína e ácidos clorogênicos e menor teor de trigonelina no café robusta quando comparado ao café arábica (DIAS, 2005; KY et al., 2001). Além da matéria-prima, o processo de torra também influencia na composição pela formação e degradação de compostos, sendo que uma maior intensidade de torra aumenta a concentração de produtos de reação de Maillard como melanoidinas e reduz os teores de compostos termolábeis como ácidos clorogênicos e trigonelina (VIGNOLI; BASSOLI;

BENASSI, 2011; MORAIS et al., 2009). Os processos de extração e, eventualmente, de descafeinação empregados na produção do café solúvel também alteram a composição do produto final (TOCI; FARAH; TRUGO, 2006; VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011).

Produtos de café, muitas vezes consumidos pelo seu efeito estimulante e propriedades sensoriais, possuem uma composição química bastante diversificada com presença de componentes responsáveis por variados efeitos biológicos, sendo citados como funcionais (previnem doenças e mantêm a saúde) ou nutracêuticos (propriedades nutricionais e farmacêuticas) (ESQUIVEL; JIMÉNES, 2011). Esquivel e Jiménez (2011) Alves, Casal e Oliveira (2009) e Higdon e Frei (2006) descrevem o efeito benéfico do consumo de café na prevenção de doenças como diabetes tipo II, asma, cirrose alcoólica, Parkinson e Alzheimer, alguns tipos de câncer e na redução no nível de glicose no plasma. O café destaca-se também pela atividade antioxidante atribuída principalmente a cafeína, trigonelina, compostos fenólicos e melanoidinas.

Dos componentes naturalmente presentes no café, a cafeína, é um alcalóide estável ao processo de torra e o principal psicoativo. O consumo de cafeína tem efeito na melhoria do estado de alerta, energia, capacidade de concentração, desempenho em tarefas simples, vigilância auditiva, tempo de retenção visual e diminuição da sonolência e do cansaço. A trigonelina, também um alcalóide, é rapidamente degradada durante o processo de torra, dando origem a compostos como o ácido nicotínico, convertendo-se em vitamina e compostos aromáticos (DE MARIA; MOREIRA, 2011; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; HIGDON; FREI, 2006). Os ácidos clorogênicos, termolábeis, possuem propriedades hepatoprotetora, hipoglicêmica e atividade antiviral (DE MARIA; MOREIRA, 2011; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; HIGDON; FREI, 2006). Entre os compostos formados no processo de torra, as melanoidinas também apresentam atividade antioxidante (ESQUIVEL; JIMÉNES, 2011; DELGADO-ANDRADE; RUFÍAN-HENARES; MORALES, 2005).

Apesar da importância do produto, são bastante restritos os dados de composição de café solúvel. Quando estudados, os autores analisaram poucas amostras, nem sempre utilizam produtos comerciais e poucas vezes analisam vários dos componentes bioativos no mesmo trabalho (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011; MEINHART ET AL., 2010; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008; NOGUEIRA; TRUGO, 2003; TRUGO; DE MARIA; WERNECK, 1991; TRUGO; MACRAE, 1984; TRUGO; MACRAE; DICK, 1983). Assim, tendo em vista a importância do produto para a economia e dada a existência

de poucos dados na literatura, este trabalho teve como objetivo caracterizar cafés solúveis comerciais regulares e descafeinados quanto à composição das principais substâncias bioativas (trigonelina, 5-ACQ, cafeína e melanoidina).

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 MATERIAL E CARACTERIZAÇÃO

Foram estudados 33 cafés solúveis produzidos por diferentes processos de secagem (aglomeração, atomização e liofilização), englobando produtos regulares (com cafeína) e descafeinados, totalizando 17 marcas comercializadas no mercado nacional. Os cafés possuíam diferentes denominações no rótulo como: extra forte, forte, tradicional, Gourmet, entre outros. Os cafés Gourmet eram todos desidratados pelo processo de liofilização, os demais eram aglomerados ou em pó. Sempre que possível foram utilizados 3 lotes de cada amostra, totalizando 85 lotes analisados (Tabelas 1 e 2).

Os cafés solúveis foram caracterizados quanto à umidade e cor, as análises foram realizadas em triplicata.

Utilizou-se uma balança de umidade equipada com lâmpada halógena (OHAUS MB45, Heuwinkelstrasse, Suíça) com temperatura ajustada em 105°C por 7 minutos. Os valores de umidade foram empregados para cálculo dos teores dos compostos em base seca. Os produtos apresentaram umidade variando de 2,14% a 6,97% (média 3,73%) (Material Suplementar), sendo que apenas 4 dos 85 lotes analisados apresentaram teores acima de 5%, valor máximo permitido pela legislação (BRASIL, 2005).

Para determinação da luminosidade ( $L^*$ ), as amostras foram acondicionadas em recipiente cilíndrico escuro, e foi utilizado um colorímetro portátil (KONICA Minolta CR400, Osaka, Japão), com iluminante D65 e geometria 45/0. Os produtos apresentaram luminosidade variando de 19,52 a 43,70 (Material Suplementar).

### 2.2 REAGENTES

Os padrões de ácido-5-cafeoilquínico, cafeína e trigonelina com pureza analítica de  $\geq 98,0\%$ ,  $99,9\%$  e  $99,0\%$ , respectivamente, foram obtidos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). A acetonitrila e o ácido acético glacial (grau HPLC), utilizados nas fases móveis, foram adquiridos da J. T. Baker (Phillipsburg, EUA). A água, empregada no preparo da fase móvel e amostras, foi obtida por sistema de purificação e filtração Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Molsheim, França). O ácido acético foi filtrado em sistema de filtração a vácuo

utilizando membranas de éster de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore, São Paulo, Brasil) e para acetonitrila utilizou-se membrana de nylon de 0,22  $\mu\text{m}$  (Whatman, Maidstone, Inglaterra).

### 2.3 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ESCUROS (MELANOIDINAS)

Os compostos escuros foram estimados adaptando-se a metodologia descrita por López-Galilea, Paz de Peña e Cid (2007). Os cafés solúveis foram diluídos diretamente em água (0,3000 g em 50,0 mL) a temperatura ambiente (25°C), e 1,0 mL desse extrato foi adicionado a 3,0 mL de água, obtendo-se concentração de final de 1,5  $\text{mg mL}^{-1}$ . A absorvância das soluções foi medida a 420 nm em espectrofotômetro UV-VIS Biochrom Libra S22 (Cambridge, Inglaterra). As análises foram realizadas em triplicata. O valor de absorvância, sugerido por diversos autores como indicativo da formação de compostos escuros na torra de café, foi considerado como estimativa de melanoidinas (ALMEIDA; BENASSI, 2011; BEKEDAM et al, 2006; CHARURIN et al, 2002; DEL CASTILLO; AMES; GORDON, 2002).

### 2.4 DETERMINAÇÃO DE TRIGONELINA, 5-ACQ E CAFEÍNA

Os cafés solúveis foram diluídos diretamente em solução de ácido acético (5%), na concentração de 1,0  $\text{mg mL}^{-1}$ , e filtrados em membrana de nylon Millex<sup>®</sup> 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore, São Paulo, Brasil) antes da injeção no cromatógrafo. A análise foi realizada em duplicata.

Foi utilizado um cromatógrafo a líquido de alta eficiência Alliance modelo e2695 da marca Waters<sup>®</sup>. O sistema cromatográfico consistia de um gerenciador de solventes composto por bomba quaternária e módulo de degaseificação, amostrador automático com controle de temperatura, forno de colunas, e um detector de arranjo de fotodiodos (PDA - "Photodiode Array Detector" modelo 2998) controlado pelo *software* Empower 2 (Waters, Milford, MA, EUA).

As condições cromatográficas foram adaptadas da descrição feita por Alves et al. (2006) e Vignoli, Bassoli e Benassi (2011). Empregou-se coluna Spherisorb<sup>®</sup> ODS 1 (250 x 4,6 mm de diâmetro interno, 5 $\mu\text{m}$ , Waters, Milford, MA, EUA). Utilizou-se gradiente linear de ácido acético 5% (A) e acetonitrila (B) na vazão de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ , sendo: 0 a 5 min, 3% de B; 5 a 10 min, 15% de B; 10 a 20 min, 15% de B; 20 a 23 min, 3% de B; 23 a 30 min,

3% de B. A detecção dos compostos foi realizada no  $\lambda$  de máxima absorvância: 260 nm para trigonelina, 272 nm para cafeína, e 320 nm para 5-ACQ. O volume de injeção foi de 20,0  $\mu$ L, com temperatura de coluna controlada em 25°C.

A identificação foi realizada baseando-se nos tempos de retenção, espectro no UV e co-cromatografia dos padrões. A quantificação foi feita por padronização externa utilizando-se curvas de calibração analíticas construídas a partir das áreas dos picos cromatográficos, nas faixas dinâmicas de trabalho de 2,0 a 25,0 mg L<sup>-1</sup> para trigonelina, 3,0 a 25,0 mg L<sup>-1</sup> para 5-ACQ e 0,2 a 45,0 mg L<sup>-1</sup> para cafeína. O método mostrou-se linear ( $R^2 \geq 0,999$ ) para todos os compostos e apresentou precisão intermediária ( $CV_{\text{médio}} = 0,54\%$ , para  $n = 6$  em dias consecutivos).

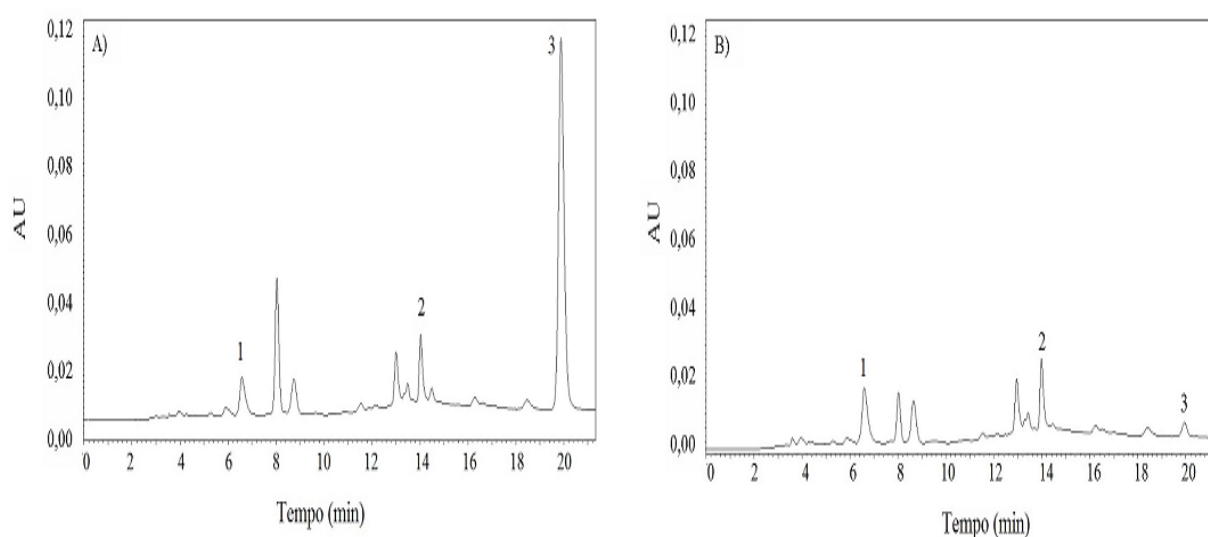
## 2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram submetidos à ANOVA, considerando-se a amostra como causa de variação, e teste de médias de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), modificado para número desigual de repetições (Unequal N HSD), utilizando o programa Statistica 7.1 (STATSOFT, 2006). Os dados de cada categoria (cafés regulares e descafeinados) foram analisados separadamente.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características (tipo, processamento e luminosidade) e o perfil de componentes bioativos (trigonelina, 5-ACQ, cafeína e melanoidinas) dos produtos estão apresentados nas Tabelas 1 (cafés regulares) e 2 (descafeinados). Um cromatograma típico de cada categoria (regular e descafeinado) pode ser observado na Figura 1.

**Figura 1** –Cromatograma típico de café solúvel regular (A) e descafeinado (B) com detecção a 272 nm. Picos: trigonelina (1); 5-ACQ (2); cafeína (3).



Além das diferenças já indicadas pelos fabricantes referentes à matéria-prima (Gourmet ou blends) e no processo de secagem (pó, aglomerado ou liofilizado) e processo de descafeinação, observou-se variação de luminosidade ( $L^*$  de 19,52 a 43,70) indicando diversidade nas cores de torra e métodos de secagem dos produtos (Tabelas 1, 2 e 1S). Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) já haviam descrito  $L^*$  entre 14 e 33 para cafés solúveis produzidos com diferentes matérias-primas e processos.

Dentre as amostras avaliadas, os cafés regulares apresentaram maior diversidade no tipo, secagem e  $L^*$  comparando-se aos observados para cafés descafeinados (Tabelas 1 e 2 e 1S).

De forma geral, entre os compostos bioativos estudados, os componentes termolábeis (trigonelina e 5-ACQ) se destacaram pela maior variação entre produtos (Tabelas 1 e 2).

Os teores de trigonelina variaram de 0,47 a 2,15 g 100 g<sup>-1</sup> do produto em base seca para cafés regulares e na faixa de 1,10 a 1,85 g 100 g<sup>-1</sup> para cafés descafeinados,

observando-se diferença significativa entre as marcas nas duas categorias de produtos (Tabelas 1 e 2). Essa variabilidade poderia ser atribuída a diferenças na matéria-prima, mas provavelmente está mais associada à diversidade nos processos de torra e extração empregados. Na literatura são relatados teores de 0,35 a 1,69 g de trigonelina 100 g<sup>-1</sup> para cafés solúveis regulares e de 0,95 a 1,12 g 100 g<sup>-1</sup> para descafeinados (NOGUEIRA; TRUGO, 2003; TRUGO; MACRAE; DICK, 1983).

Para 5-ACQ observou-se ainda maior variação: 0,38 a 2,66 g 100 g<sup>-1</sup> para cafés regulares e 1,18 a 2,42 g 100 g<sup>-1</sup> para descafeinados (Tabelas 1 e 2). Nogueira e Trugo (2003), estudando cafés solúveis comerciais, observaram valores entre 0,24 a 1,78 g 100 g<sup>-1</sup> para sete cafés regulares e 1,29 e 1,79 g 100 g<sup>-1</sup> para dois produtos descafeinados. Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) relataram que os teores de 5-ACQ variaram de 0,21 a 4,24 g 100 g<sup>-1</sup> para cafés solúveis com vários graus de torra e de diferentes espécies que foram submetidos a diferentes processos de extração, sendo que os maiores valores foram observados para produtos feitos com café robusta, torra clara e extração empregando temperaturas mais baixas.

Para cafeína, os teores nos produtos regulares apresentaram menor variabilidade, de 2,32 a 4,08 g 100 g<sup>-1</sup> (Tabela 1). Essa variação pode ser mais facilmente atribuída à matéria-prima uma vez que a cafeína, diferentemente da trigonelina e 5-ACQ, é termicamente estável (DE SOUZA et al., 2010; MONTEIRO; TRUGO, 2005), assim os processos de torra, extração e secagem devem ter menor influência no teor final de cafeína no produto. Nogueira e Trugo (2003) relataram para cafés solúveis comerciais concentração na faixa de 1,6 a 3,2 g de cafeína 100 g<sup>-1</sup>. Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) descreveram maior variabilidade (2,84 a 5,82 g de cafeína 100 g<sup>-1</sup>), mas trabalharam com produtos com grande variação nas condições de matéria-prima e processo (espécie de café, grau de torra e extração).

**Tabela 1** – Teores de trigonelina, 5-ACQ, cafeína (g 100 g<sup>-1</sup>) e melanoidinas (A) de cafés solúveis regulares comerciais<sup>1</sup>.

Produto <sup>2</sup>	Denominação	Trigonelina <sup>3</sup>	5-ACQ <sup>3</sup>	Cafeína <sup>3</sup>	Melanoidinas <sup>3</sup>
A1*	Aglomerado/Extraforte	0,95 <sup>d,f,g,h,i,j,k</sup> (5,92)	0,96 <sup>c,d,e</sup> (12,49)	3,58 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (10,40)	0,36 <sup>a,b,c,d,e,f,g,h</sup> (3,86)
A2*	Aglomerado/Forte	0,93 <sup>d,f,g,h,i,j,k</sup> (3,37)	1,14 <sup>c,d,e</sup> (3,21)	3,59 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (0,51)	0,35 <sup>c,d,e,f,g,h,i</sup> (0,52)
A3*	Aglomerado	0,89 <sup>f,g,h,i,j,k,l</sup> (1,33)	1,09 <sup>c,d,e</sup> (1,37)	3,67 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (8,54)	0,33 <sup>c,d,e,f,g,h,i</sup> (6,67)
A4*	Pó	0,67 <sup>j,k,l,m</sup> (5,87)	0,75 <sup>d,e</sup> (9,78)	3,62 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (2,88)	0,42 <sup>a,b,c</sup> (5,50)
B1*	Aglomerado	0,80 <sup>g,h,i,j,k,l,m</sup> (8,64)	0,87 <sup>c,d,e</sup> (19,21)	3,35 <sup>d,f,g</sup> (6,49)	0,43 <sup>a,b,c</sup> (2,60)
B2*	Liofilizado/Gourmet	1,15 <sup>c,d,e,f</sup> (5,90)	1,15 <sup>c,d,e</sup> (12,15)	2,69 <sup>h,i,j</sup> (2,76)	0,34 <sup>c,d,e,f,g,h,i</sup> (6,51)
B3*	Pó	1,17 <sup>c,d,e,f</sup> (3,23)	2,34 <sup>a</sup> (2,87)	3,51 <sup>b,c,d,e,f</sup> (1,79)	0,31 <sup>d,e,f,g,h,i</sup> (5,82)
C1*	Aglomerado	1,04 <sup>d,e,f,g,h</sup> (9,92)	0,98 <sup>c,d,e</sup> (8,10)	3,79 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (5,73)	0,40 <sup>a,b,c,d</sup> (4,99)
C2*	Liofilizado/Gourmet	1,29 <sup>b,c,e</sup> (10,18)	1,37 <sup>b,c,d</sup> (12,23)	2,62 <sup>i,j</sup> (6,60)	0,39 <sup>a,b,c,d,e,g</sup> (6,63)
C3*	Pó	0,90 <sup>f,g,h,i,j,k,l</sup> (5,62)	1,16 <sup>c,d,e</sup> (3,91)	3,61 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (2,72)	0,29 <sup>f,g,h,i</sup> (12,92)
C4*	Aglomerado	0,59 <sup>l,m</sup> (11,71)	0,59 <sup>e</sup> (17,11)	3,88 <sup>a,b,c,e</sup> (2,89)	0,36 <sup>a,c,d,e,f,g,h</sup> (6,19)
C5*	Aglomerado	0,71 <sup>i,j,k,l,m</sup> (13,16)	0,75 <sup>d,e</sup> (18,04)	3,45 <sup>c,d,e,f</sup> (3,84)	0,46 <sup>b</sup> (2,19)
D1*	Aglomerado	0,65 <sup>k,l,m</sup> (2,09)	0,69 <sup>e</sup> (6,48)	4,08 <sup>a</sup> (0,29)	0,39 <sup>a,b,c,d,e,g</sup> (1,80)
D2*	Pó	0,99 <sup>d,e,f,g,h,i,j</sup> (6,46)	1,36 <sup>b,c,d</sup> (10,88)	3,98 <sup>a,b,c</sup> (2,02)	0,34 <sup>c,d,e,f,g,h,i</sup> (13,72)
E1*	Aglomerado	1,03 <sup>d,e,f,g,h</sup> (5,01)	1,46 <sup>b,c</sup> (3,13)	3,74 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (3,40)	0,30 <sup>e,f,g,h,i</sup> (6,99)
E2***	Pó	0,47 <sup>m</sup> (0,43)	0,38 <sup>e</sup> (0,86)	3,52 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (0,13)	0,48 <sup>a,b</sup> (2,67)
F1*	Aglomerado	1,60 <sup>b</sup> (7,49)	2,66 <sup>a</sup> (10,78)	3,89 <sup>a,b,c,e</sup> (5,88)	0,28 <sup>f,h,i</sup> (4,57)
G1*	Pó	1,00 <sup>d,e,f,h,i</sup> (4,50)	1,45 <sup>b,c</sup> (6,30)	3,56 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (1,59)	0,36 <sup>c,d,e,f,g,h</sup> (7,41)
H1*	Pó	0,87 <sup>f,g,h,i,j,k,l</sup> (19,18)	0,81 <sup>d,e</sup> (28,40)	3,88 <sup>a,b,c,e</sup> (2,18)	0,40 <sup>a,b,c,d,e</sup> (2,30)
I1*	Aglomerado	1,09 <sup>c,d,e,f,g</sup> (23,00)	1,38 <sup>b,c,d</sup> (44,55)	3,65 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (9,13)	0,37 <sup>a,b,c,d,e,f,g,h</sup> (18,79)
J1*	Aglomerado	1,41 <sup>b,c</sup> (10,42)	1,03 <sup>c,d,e</sup> (11,00)	2,32 <sup>j</sup> (8,16)	0,29 <sup>f,g,h,i</sup> (32,40)
K1*	Liofilizado/Gourmet	2,15 <sup>a</sup> (5,23)	2,37 <sup>a</sup> (16,94)	2,85 <sup>g,h,i</sup> (2,06)	0,25 <sup>i</sup> (5,96)
L1***	Aglomerado	0,86 <sup>f,g,h,i,j,k,l,m</sup> (0,58)	0,93 <sup>c,d,e</sup> (0,30)	3,50 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (0,30)	0,44 <sup>a,b,c</sup> (1,89)
M1**	Aglomerado	0,81 <sup>f,g,h,i,j,k,l,m</sup> (33,79)	0,98 <sup>c,d,e</sup> (48,94)	3,93 <sup>a,b,c,d,e</sup> (0,88)	0,39 <sup>a,b,c,d,e,f,g</sup> (3,49)
N1***	Aglomerado	0,84 <sup>f,g,h,i,j,k,l,m</sup> (0,15)	1,03 <sup>c,d,e</sup> (0,19)	3,33 <sup>d,e,f,g,h</sup> (0,08)	0,43 <sup>a,b,c</sup> (3,57)
P1***	Aglomerado	1,32 <sup>b,c,d,e</sup> (0,05)	2,09 <sup>a,b</sup> (0,00)	3,22 <sup>f,g,h,i</sup> (0,17)	0,26 <sup>h,i</sup> (1,97)
Q1*	Aglomerado	0,73 <sup>h,i,j,k,l,m</sup> (0,89)	0,76 <sup>d,e</sup> (1,68)	3,98 <sup>a,b</sup> (0,83)	0,34 <sup>c,d,e,f,g,h,i</sup> (2,83)
Valores médios		1,00	1,20	3,51	0,36

\* Média de 3 lotes e entre parêntesis o CV % entre lotes, \*\* Média de 2 lotes e entre parêntesis o CV % entre lotes, \*\*\* Média de duplicata e entre parêntesis o CV % analítico.

<sup>1</sup> Valores médios de duplicata (trigonelina, 5-ACQ, cafeína) e triplicata (luminosidade, melanoidinas) analítica. <sup>2</sup> Letra maiúscula referente ao Fabricante (Marca), seguido de número referente ao produto. <sup>3</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 2** – Teores de trigonelina, 5-ACQ, cafeína ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) e melanoidinas (A) de cafés solúveis descafeinados comerciais<sup>1</sup>.

Produto <sup>2</sup>	Denominação	Trigonelina <sup>3</sup>	5-ACQ <sup>3</sup>	Cafeína <sup>3</sup>	Melanoidina <sup>3</sup>
A5**	Aglomerado	1,10 <sup>b</sup> (4,81)	1,18 <sup>b</sup> (2,38)	0,06 <sup>b</sup> (8,48)	0,37 <sup>a</sup> (5,26)
C6*	Aglomerado	1,36 <sup>a,b</sup> (5,26)	1,68 <sup>b</sup> (10,03)	0,12 <sup>b</sup> (6,81)	0,31 <sup>a</sup> (6,20)
D3*	Aglomerado	1,47 <sup>a,b</sup> (11,74)	1,73 <sup>a,b</sup> (7,21)	0,08 <sup>b</sup> (18,96)	0,32 <sup>a</sup> (8,07)
E3*	Aglomerado	1,29 <sup>b</sup> (19,14)	1,37 <sup>b</sup> (26,71)	0,11 <sup>b</sup> (44,94)	0,36 <sup>a</sup> (9,92)
G2***	Pó	1,85 <sup>a</sup> (0,02)	2,43 <sup>a</sup> (0,10)	0,24 <sup>a</sup> (0,47)	0,33 <sup>a</sup> (3,14)
O1***	Aglomerado	1,40 <sup>a,b</sup> (0,03)	1,72 <sup>b</sup> (0,16)	0,09 <sup>b</sup> (0,06)	0,32 <sup>a</sup> (3,41)
Média geral		1,41	1,68	0,12	0,33

\* Média de 3 lotes e entre parêntesis o CV % entre lotes, \*\* Média de 2 lotes e entre parêntesis o CV % entre lotes, \*\*\* Média de duplicata e entre parêntesis o CV % analítico. <sup>1</sup> Valores médios de duplicata (trigonelina, 5-ACQ, cafeína) e triplicata (luminosidade, melanoidinas) analítica. <sup>2</sup> Letra maiúscula referente ao Fabricante (Marca), seguido de número referente ao produto. <sup>3</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

Os produtos descafeinados apresentaram concentração de 0,06 a 0,24 g de cafeína  $100 \text{ g}^{-1}$ , sendo que o café G2 se diferenciou pelo teor mais alto (Tabela 2). Segundo a legislação brasileira que regulamenta características mínimas de qualidade de produtos de café, o teor máximo de cafeína em produtos solúveis descafeinados é de 0,3%, portanto, todas as amostras avaliadas, considerando-se o valor médio entre lotes, encontram-se dentro do preconizado pela legislação (BRASIL, 2005). Meinhart et al. (2010) citaram faixa de valores mais ampla (de 0,058 a 0,4 g de cafeína  $100 \text{ g}^{-1}$ ) para oito cafés solúveis descafeinados.

Nas amostras avaliadas os produtos descafeinados apresentavam concentração de trigonelina e 5-ACQ superiores a dos cafés regulares quando se comparou produtos da mesma marca. Observou-se teores médios de trigonelina e 5-ACQ de  $1,00 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  e  $1,20 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, para produtos regulares contra  $1,14 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  e  $1,68 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  nos descafeinados (Tabelas 1 e 2). No processo de descafeinação, a cafeína é reduzida na composição do produto, portanto, as porcentagens dos demais compostos são modificadas no extrato seco, tendendo a aumentar proporcionalmente seus teores desde que não tenham sido eluídos simultaneamente com a cafeína na descafeinação. Na literatura são descritas perdas expressivas de ácidos clorogênicos nos grãos verdes de café arábica e robusta na descafeinação com diclorometano, no entanto, valores similares de 5-ACQ foram obtidos para café arábica torrado e moído regular e descafeinado em torra escura (FARAH et al., 2006; TOCI; FARAH; TRUGO, 2006). Toci, Farah e Trugo (2006) reportam teores similares de trigonelina em cafés arábica torrados de grau médio a escuro comparando produto regular e descafeinado, e teores mais altos de trigonelina no café robusta descafeinado cru e em todos os graus de torra.

Para melanoidina, o único dos componentes bioativos estudados que foi formado no processo de torra, observou-se valores de absorvância de 0,253 e 0,476 para cafés regulares (Tabela 1) e valor médio de 0,330 para descafeinados (Tabela 2), onde não houve diferença entre produtos descafeinados. Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) relataram que os teores de melanoidinas em cafés solúveis variaram com a espécie de café e processo de extração, mas foram mais afetados pelo grau de torra. A maior variabilidade na melanoidina observada para os cafés regulares poderia assim ser atribuída a uma maior variação no grau de torra nessa categoria de produto, já indicada pelas grandes variações no  $L^*$  e nos componentes termolábeis (4,5 e 7 vezes, respectivamente para teores de trigonelina e 5-ACQ) (Tabela 1).

Para cafés torrados e moídos foi citada correlação entre teor de melanoidinas e  $L^*$ , onde produtos com menor grau de torra possuíam menor valor de  $L^*$  e melanoidinas (ALMEIDA; BENASSI, 2011) para cafés torrados e moídos comerciais.

No entanto não foi observada para os cafés solúveis estudados correlação entre a luminosidade ( $L^*$ ) medida no produto seco e a presença de compostos escuros (Tabelas 1, 2 e 1S). No café solúvel a luminosidade é dependente tanto do grau de torra quanto das condições do processo de secagem. Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) trabalhando com processo de secagem padronizado para todas as amostras, consideraram como melanoidinas a fração de peso molecular entre 12 e 14 kDa, reportaram teores mais altos de melanoidinas nos cafés solúveis mais torrados. Os autores observaram porém, que mesmo com a padronização das condições de preparo das amostras, em um dos tipos de extração estudados, amostras de torra clara apresentaram maior teor de melanoidinas do que cafés com torra média.

Nossos resultados mostraram que, para um produto solúvel comercial onde não se tem informação do grau de torra, a avaliação de intensidade do processo de torra não deve ser baseada em parâmetros de cor, mas sim no balanço do conjunto dos compostos formados e perdidos no processo.

Não se observou também correlação entre o tipo de secagem empregado na fabricação do café solúvel e o balanço de componentes bioativos na composição. Para os produtos liofilizados (B2, C2, e K1) observou-se altos valores de trigonelina e 5-ACQ e baixos valores de cafeína, quando comparados aos produtos aglomerados e em pó e a média geral para cafés solúveis regulares (Tabela 1). No entanto, essa variação pode ser mais atribuída à diferença na matriz de café utilizada que ao processo de secagem, uma vez que os cafés aglomerados e em pó, que não tinham especificação dos fabricantes, devem ser produtos

de blends das espécies robusta e arábica e, os liofilizados, foram descritos como Gourmet indicando o uso de café arábica. Cabe ressaltar também que é recomendado o emprego de torra menos intensa (de médio claro a quase médio) para cafés Gourmet (SÃO PAULO, 2007). O café K1, por exemplo, apresentou maior teor dos componentes termolábeis (trigonelina e 5-ACQ), e menor presença de compostos escuros, indicando menor grau de torra (Tabela 1). Assim, os dados de composição indicam que as diferenças nos produtos liofilizados devem ser mais devidas ao emprego de matéria-prima e torra adequados aos produtos Gourmet do que ao processo de secagem em si.

Com relação às variações em lotes dos mesmos produtos (2 ou 3 lotes), observou-se para cafés regulares que as diferenças na composição foram mais expressivas para os compostos formados ou perdidos no processo de torra como trigonelina (CV de até 23%), 5-ACQ (até 44,55%) e melanoidinas (até 32,40%). Para cafeína, cuja variação poderia ser mais atribuída à diversidade de matéria-prima, os CVs foram inferiores a 9,13% (Tabela 1).

Para cafés solúveis descafeinados, além da variabilidade observada para trigonelina (CV até 19,14%), 5-ACQ (até 26,71%) e melanoidinas (até 9,92%), observou-se também variação para cafeína (até 44,94%) atribuída à diversidade entre os lotes dos grãos obtidos do processo de descafeinação (Tabela 2). Meinhart et al. (2010), estudando cafés descafeinados torrados e moídos e solúveis, também encontrou grande diferença de teor de cafeína entre diferentes lotes da mesma marca, reportando CV na faixa de 5 a 25% para cafés solúveis e 6 a 111% para os torrados.

#### **4 CONCLUSÃO**

Apesar da diversidade de matéria-prima e dos processos empregados na produção, todos os produtos comerciais analisados apresentaram teores expressivos de compostos bioativos, porém com grande variação (CVs de até 45%) entre os lotes de um mesmo produto. Em geral os cafés Gourmet e os descafeinados apresentavam maior teor de trigonelina e 5-ACQ e menos cafeína e melanoidinas.

## REFERÊNCIAS

ABIC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 06 jan. 2012.

ALMEIDA, M. B.; BENASSI, M.T. Atividade antioxidante e estimativa do teor de melanoidinas em cafés torrados comerciais. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, suplemento 1, p. 1893-1900, 2011.

ALVES, R.C.; CASAL, S.; OLIVEIRA, B. Benefícios do café na saúde: Mito ou realidade? **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2169-2180, 2009.

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. 1164-1168, 2006.

BEKEDAM, E.K.; SCHOLS, H.A.; VAN BOEKEL, M.A.J.S.; SMIT, G. High molecular weight melanoidins from coffee brew. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 54, n.20, p. 7658-7666, 2006.

BRASIL. SVS/MS - Portaria nº 130, de 19 de fevereiro 1999. Regulamento técnico para café solúvel. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 12 jan. 2012.

BRASIL. Resolução MS- RDC nº 277 de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 12 jan. 2012.

CEPLAC - COMISSÃO EXECUTIVA DO PLANO DA LAVOURA CACAUEIRA. **Café**. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br>>. Acesso em: 06 jan. 2012.

CHARURIN, P.; AMES, J.M.; DEL CASTILLO, M.D. Antioxidant activity of coffee model systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 50, n.13, p. 3751-3756, 2002.

CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. **Coffee: Recent Developments**. Londres: Blackwell Science, 272 p., 2001.

DE MARIA, C. A. B; MOREIRA, R. F. A. A intrigante bioquímica da niacina – Uma revisão crítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 10, p. 1739-1752, 2011.

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, n. 4, p. 885-890, 2010.

DEL CASTILLO, M. D.; AMES, J. M.; GORDON, M. H. Effect of roasting on the antioxidant activity of coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v.50, n.13, p.3698- 3703, 2002.

DELGADO-ANDRADE, C.; RUFIAÑ-HENARES, J. A.; MORALES F. J. Assessing the antioxidant activity of melanoidins from coffee brews by different antioxidant methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 53, n. 20, p. 7832-7836, 2005.

DIAS, R.C.E. **Discriminação de espécies de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) em diferentes graus de torra**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000108937>>. Acesso em: 29 mar. 2012.

ESQUIVEL, P; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, Ottawa, 2011, doi:10.1016/j.foodres.2011.05.028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996911003449>>. Acesso em: 18 jan. 2012.

FARAH, A.; DE PAULIS, T.; MOREIRA, D. P.; TRUGO, L. C.; MARTIN, P. R. Chlorogenic acids and lactones in regular and water-decaffeinated arabica coffees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 54, n. 1, p. 374-381, 2006.

FERNANDES, S. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; PINTO, N. A. V. D.; NERY, M. C.; PÁDUA, R. F. M. Constituintes químicos e teores de extrato aquoso de cafés arábica (*Coffea arabica* L.) e conilon (*Coffea canephora* Pierre) torrados. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 27, n.5, p. 1076-1081, 2003.

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

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**, Oxford, v. 75, n. 2, p. 223-230, 2001.

LÓPEZ-GALILEA, I.; PAZ DE PEÑA, I.; CID, C.; Correlation of selected constituents with the total antioxidant capacity of coffee beverages: Influence of the Brewing Procedure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 55, n. 15, p. 6110-6117, 2007.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Tendências de consumo de café**: VI (2010) Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 06 jan. 2012.

MEINHART, A. D.; BIZZOTTO, C. S.; BALLUS, C. A.; PRADO, M. A.; BRUNS, R. E.; FILHO, J. T.; GODOY, H. T. Optimization of a CE method for caffeine analysis in decaffeinated coffee. **Food Chemistry**, Oxford, v. 120, n. 4, p. 1155-1161, 2010.

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.

MORAIS, S.A.L.; AQUINO, F.J.T.; NASCIMENTO, P.M.N.; NASCIMENTO, E.A.; CHANG, R. Compostos bioativos e atividade antioxidante do Café Conilon submetido a diferentes graus de torra, **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 02, p. 327-331, 2009.

NOGUEIRA, M.; TRUGO, L.C. Distribuição de isômeros de ácido clorogênico e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 296-299, 2003.

PERRONE, D.; DONANGELO, C. M.; FARAH, A. Fast simultaneous analysis of caffeine, trigonelline, nicotinic acid and sucrose in coffee by liquid chromatography-mass spectrometry. **Food Chemistry**, Oxford, v. 110, n. 4, p. 1030-1035, 2008.

SÃO PAULO. Resolução SAA nº 31, de 22 de junho de 2007. Define Norma de Padrões Mínimos de Qualidade para Café Torrado em Grão e Torrado e Moído - Classificação Especial: Café Gourmet, como base para Certificação de Produtos pelo Sistema de Qualidade de Produtos Agrícolas, Pecuários e Agroindustriais do Estado de São Paulo, instituído pela Lei 10.481, 29/12/1999. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, v.117, n. 117, p. 24/25, 23 jun. 2007. Seção 1. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 02 jan. 2012.

STATSOFT 7.1; Statistic for Windows: Computer program manual; Software Inc., Tulsa, 2006.

TOCI, A; FARAH, A.; TRUGO, L. C. Efeito do processo de descafeinação com diclorometano sobre a composição química dos cafés arábica e robusta antes e após a torração. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 965-971, 2006.

TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B.; WERNECK, C. C. Simultaneous determination of total chlorogenic acid and caffeine in coffee by high performance gel filtration chromatography. **Food Chemistry**, Oxford, v. 42, n. 1, p. 81-87, 1991.

TRUGO, L. C.; MACRAE, R.; DICK, J. Determination of purine alkaloids and trigonelline in instant coffee and other beverages using high performance liquid chromatography. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, New Jersey, v. 34, n. 3, p. 300-306, 1983.

TRUGO, L. C.; MACRAE, R. Chlorogenic acid composition of instant coffee. **Analyst**, Londres, v. 109, n. 3, p. 263-266, 1984.

VIGNOLI, J.A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. **Food Chemistry**, Oxford, v. 124, n. 3, p. 863-868, 2011.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

**Tabela 1S** – Valores de luminosidade e umidade de cafés solúveis regulares e descafeinados comerciais (n=3).

Produto <sup>1</sup>	Umidade <sup>2</sup>	L <sup>*2</sup>
A1*	3,96% <sup>b,c,d,e,f</sup> (6,28)	23,27 <sup>f,g,h,i,j</sup> (4,67)
A2*	4,17% <sup>b,c</sup> (3,35)	23,11 <sup>g,h,i,j,k</sup> (3,85)
A3*	4,05% <sup>b,c,d,e</sup> (5,50)	23,90 <sup>f,g,h,i</sup> (3,79)
A4*	2,72% <sup>e,f,g</sup> (3,74)	29,47 <sup>c,d,e</sup> (3,68)
A5**	4,08% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (8,59)	22,77 <sup>f,g,h,i,j,k</sup> (3,89)
B1*	2,60% <sup>g</sup> (18,62)	23,32 <sup>f,g,h,i,j</sup> (0,82)
B2*	3,31% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (12,69)	34,78 <sup>b</sup> (3,43)
B3*	2,73% <sup>e,f,g</sup> (6,74)	33,00 <sup>b,c</sup> (2,86)
C1*	3,79% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (7,28)	19,52 <sup>k</sup> (2,85)
C2*	3,02% <sup>c,d,e,f,g</sup> (6,13)	34,63 <sup>b</sup> (3,74)
C3*	4,27% <sup>b,c</sup> (1,43)	30,18 <sup>c,d</sup> (1,53)
C4*	4,16% <sup>b,c,d</sup> (2,58)	20,74 <sup>i,j,k</sup> (1,68)
C5*	2,80% <sup>d,e,f,g</sup> (6,01)	22,45 <sup>h,i,j,k</sup> (10,90)
C6*	4,18% <sup>b,c</sup> (34,98)	26,01 <sup>e,f,g,h</sup> (0,56)
D1*	3,85% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (3,34)	23,79 <sup>f,g,h,i</sup> (1,93)
D2*	2,67% <sup>f,g</sup> (14,82)	27,67 <sup>d,e</sup> (5,49)
D3*	3,93% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (3,09)	26,88 <sup>d,e</sup> (3,26)
E1*	3,81% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (3,56)	22,57 <sup>h,i,j,k</sup> (4,03)
E2***	3,75% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (2,41)	26,94 <sup>d,e,f</sup> (2,11)
E3*	4,22% <sup>b,c</sup> (4,48)	21,70 <sup>i,j,k</sup> (4,26)
F1*	4,00% <sup>b,c,d,e,f</sup> (8,26)	20,73 <sup>i,j,k</sup> (4,39)
G1*	4,40% <sup>b</sup> (31,69)	28,03 <sup>d,e</sup> (2,07)
G2***	6,94% <sup>a</sup> (1,88)	26,60 <sup>d,e,f,g</sup> (1,83)
H1*	3,55% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (6,56)	19,85 <sup>j,k</sup> (5,71)
I1*	4,32% <sup>b,c</sup> (8,45)	23,46 <sup>f,g,h,i,j</sup> (3,77)
J1*	3,31% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (20,49)	21,73 <sup>i,j,k</sup> (9,63)
K1*	4,48% <sup>b</sup> (4,97)	43,70 <sup>a</sup> (5,65)
L1***	3,32% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (1,93)	22,85 <sup>h,i,j,k</sup> (0,37)
M1**	4,07% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (15,56)	25,12 <sup>e,f,g,h,i</sup> (13,37)
N1***	3,51% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (1,64)	22,32 <sup>h,i,j,k</sup> (0,92)
O1***	3,78% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (2,42)	21,65 <sup>i,j,k</sup> (2,58)
P1***	4,09% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (0,78)	21,73 <sup>i,j,k</sup> (5,20)
Q1*	3,47% <sup>b,c,d,e,f,g</sup> (6,71)	21,73 <sup>i,j,k</sup> (4,81)
Valores médios	3,80%	25,34

\* Média de 9 valores (3 lotes e 3 repetições analíticas) e entre parêntesis o CV% entre lotes; \*\* Média de 6 valores (2 lotes e 3 repetições analíticas) e entre parêntesis o CV% entre lotes; \*\*\* Média de 3 valores (1 lote e 3 repetições analíticas) e entre parêntesis o CV% analítico; <sup>1</sup> Letra maiúscula referente ao Fabricante (Marca), seguido de número referente ao produto. <sup>2</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

## CAPÍTULO III

## ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE CAFÉS SOLÚVEIS COMERCIAIS BRASILEIROS.

MARCUCCI, C. T.; ALMEIDA, M. B.; BENASSI, M. T.

## RESUMO

O café solúvel é um produto com grande valor agregado e de fácil preparo, é obtido pela desidratação do extrato aquoso do café torrado e granulado. As espécies de café mais comercializadas mundialmente são *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (robusta), usualmente encontradas como blends em produtos comerciais. O café contém vários componentes bioativos, em destaque os antioxidantes, cujo consumo tem sido correlacionado a redução da incidência de doenças crônicas e degenerativas. Diferentes métodos são utilizados para caracterizar a capacidade antioxidante de alimentos, mas não existe uma metodologia eficiente e universal de medida. O objetivo deste trabalho foi avaliar e comparar a atividade antioxidante de 33 cafés solúveis comerciais brasileiros pelas metodologias de ABTS (TEAC) e Folin-Ciocalteu, correlacionado-as com as principais substâncias bioativas presentes. Ao avaliar produtos de diferentes marcas, tipos (regulares, gourmet e descafeinados) e processos de secagem (pó, aglomerado e liofilizado), com dois ou três lotes de cada amostra, observou-se que, apesar da diversidade entre os valores médios, notadamente para ABTS, houve em poucos casos diferença significativa na AA. Os valores de AA medida por Folin variaram de 9,91 a 15,41 g de ácido gálico por 100 g de produto e a medida por ABTS variou de 20,39 a 37,02 g de Trolox por 100 g de produto. Observou-se para os dois métodos boa repetibilidade com coeficientes de variação (CV) analíticos na faixa de 0,9 a 8,6% (média de 2,4%) para Folin e 0,5 a 8,9% (média de 5,2%) para ABTS e correlação entre os valores de AA medida por Folin e ABTS ( $r=0,66$ ). Conclui-se então que o café solúvel possui expressiva atividade antioxidante que é resultante do balanço de compostos bioativos. Não se observou relação entre o tipo de secagem (pó, aglomerado e liofilizado) e a AA. Os cafés Gourmet, que empregam basicamente café arábica, apresentaram menor valor de AA comparados aos cafés regulares. Os cafés solúveis do tipo descafeinados, apesar de possuírem teor de cafeína inferior aos regulares, ainda possuem boa atividade antioxidante.

**Palavras-chave:** Folin. ABTS. Gourmet. Descafeinado. Café instantâneo.

## 1 INTRODUÇÃO

Depois do petróleo, o café é o produto mais importante no comércio mundial e sua bebida, é uma das mais consumidas em todo o mundo (GEA-group, 2012; ICO, 2012). Em pesquisa divulgada pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, o café foi citado como a segunda bebida mais consumida pelos brasileiros acima de 15 anos entre 2003 e 2010, atrás apenas da água natural ou mineral. O Brasil é o maior e mais importante país produtor e exportador de café do mundo, com o segundo maior consumo interno e a maior indústria de café solúvel dentre os países produtores (MAPA, 2012; SEBRAE, 2012). O café solúvel é um produto com grande valor agregado, sendo o volume de exportação brasileira em 2011 de aproximadamente 3,47 milhões de sacas (60kg). Cerca de 2/3 da população mundial não consome café, optando pelo chá. O café solúvel pode atingir essa parcela da população mundial devido a semelhança na forma de preparo dos produtos, tendo assim um grande potencial de crescimento (ABIC, 2012).

Existem várias espécies de café, as mais plantadas e de maior importância para o mercado mundial são a *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (robusta) (CEPLAC, 2012). A diferença genética (espécie ou cultivar) é um dos principais fatores na definição da composição química final da bebida, mas variações são possíveis também devido a condições de cultivo (edafoclimáticas, práticas agrícolas), colheita e tratamentos pós-colheita (maturação dos grãos, presença de defeitos, secagem) e processamento (torra, extração para café solúvel, e eventual descafeinação) (ESQUIVEL; JIMÉNES, 2011; DE SOUZA et al., 2010; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; GEORGE; RAMALAKSMI; RAO, 2008; MONTEIRO; TRUGO, 2005; NOGUEIRA; TRUGO, 2003; CLARKE; VITZTHUM, 2001; KY et al., 2001; MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000).

O café é rico em compostos com potenciais efeitos benéficos para a saúde humana, destacando-se pelos efeitos anticarcinogênico e hepatoprotetor, na prevenção da diabetes tipo 2 e doença de Parkinson, e pela expressiva atividade antioxidante. Compostos oxidantes são produzidos pelo metabolismo normal do organismo e, se não inativados, podem provocar maior incidência de doenças crônicas e degenerativas. Estudos clínicos e epidemiológicos têm mostrado evidências de redução da incidência dessas doenças em populações cujas dietas possuem alta ingestão de alimentos ricos em compostos antioxidantes (CHU, 2012; BUTT; SULTAN, 2011; ESQUIVEL; JIMÉNES, 2011; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; GEORGE; RAMALAKSMI; RAO, 2008; HIGDON; FREI, 2006).

Dentre os componentes com potencial atividade antioxidante particularmente no café solúvel, se destacam os compostos fenólicos (ácidos clorogênicos), a cafeína, a trigonelina e as melanoidinas (GEORGE; RAMALAKSMI; RAO, 2008; VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011), cujos teores nos produtos dependem da matéria-prima e processos empregados. Na produção do café solúvel, os grãos torrados e granulados são submetidos à extração sob pressão e altas temperaturas e posterior concentração do extrato e secagem, promovendo um enriquecimento de sólidos solúveis em relação ao café torrado. Trigonelina, ácidos clorogênicos e cafeína, são facilmente solubilizados em água quente e, portanto, estarão presentes no café solúvel em teores dependentes da estabilidade: a cafeína é estável a processamentos térmicos enquanto a trigonelina e o 5-ACQ (isômero mais representativo da classe dos ácidos clorogênicos) são termolábeis (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011; DE SOUZA et al., 2010; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; MORAIS et al., 2008; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008; NOGUEIRA; TRUGO, 2003). A melanoidina, produto formado pela reação de Maillard durante o processo de torra, apresenta incorporação de compostos fenólicos (ácidos clorogênicos, quínico e cafeico) em sua estrutura, os quais conferem atividade antioxidante ao composto (BASTOS et al., 2012; VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011; WANG; QIAN; YAO, 2011; BEKEDAM et al., 2008; RUFIAÑ-HENARES; MORALES, 2007).

Não há nenhum método universal pelo qual a atividade antioxidante (AA) possa ser medida precisamente e quantitativamente (FERNANDEZ-PANCHON et al., 2008; PRIOR, 2005; FRANKEL; MEYER, 2000). Para produtos de café, têm sido citadas diversas metodologias para avaliar a AA (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011; ALMEIDA; BENASSI, 2011) com destaque para os métodos de Folin-Ciocalteu, que determina teor de compostos fenólicos totais e apresenta como mecanismo uma reação de óxido-redução (PRIOR; WU; SCHAICH, 2005), e ABTS entre eles a medida da capacidade antioxidante em equivalente de Trolox, do inglês Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC), que se baseia na capacidade dos antioxidantes em sequestrar o ânion radical de longa vida ABTS<sup>•+</sup> (AWIKA et al., 2003; ARNAO, 2000)

Na literatura, informações associando a composição à atividade antioxidante em café solúvel são escassas (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011, BREZOVÁ; ŠLEBODOVA; STAŠKO, 2009; DELGADO-ANDRADE; RUFIAÑ-HENARES; MORALES, 2005), portanto este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar a atividade

antioxidante de cafés solúveis comerciais brasileiros pelas metodologias de ABTS (TEAC) e Folin-Ciocalteu, correlacionado-as com as principais substâncias bioativas presentes.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAL

Para o estudo utilizou-se 33 cafés solúveis comerciais, regulares e descafeinados, abrangendo 17 diferentes marcas produzidas no Brasil. Sempre que possível foram utilizados 3 lotes de cada amostra totalizando 85 lotes analisados. Os cafés foram caracterizados quanto a umidade, medida em balança de umidade equipada com lâmpada halógena (OHAUS MB45, Heuwinkelstrasse, Suíça) a 105°C por 7 minutos, para expressão dos resultados em base seca.

Foram selecionados para o estudo cafés solúveis bastante diferenciados, que recebiam diferentes denominações no rótulo como extra forte, forte, tradicional, Gourmet, entre outras. Os produtos haviam sido elaborados por diferentes processos de secagem (aglomeração, atomização e liofilização), sendo que os cafés denominados Gourmet eram todos liofilizados e os demais eram aglomerados ou em pó. Em trabalho anterior (MARCUCCI et al., 2012) verificou que os produtos estudados apresentavam composição em bioativos diferenciada, indicando possíveis variações na AA (Tabela 1).

**Tabela 1** – Teor de compostos bioativos dos cafés solúveis (adaptado de MARCUCCI et al., 2012).

Características <sup>1</sup>	Regular		Descafeinados
	Tradicional	Gourmet	
Trigonelina	0,47 a 1,60	1,15 a 2,15	1,10 a 1,85
5-ACQ	0,38 a 2,66	1,15 a 2,37	1,18 a 2,43
Cafeína	2,32 a 4,08	2,62 a 2,85	0,06 a 0,24
Melanoidina	0,26 a 0,48	0,25 a 0,39	0,31 a 0,37

<sup>1</sup> Teor de trigonelina, 5-ACQ e cafeína expresso em g 100g<sup>-1</sup>, melanoidina estimada pela absorvância a 420 nm.

#### 2.1.1 Reagentes e Equipamentos

O Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico), o ABTS (2,2-azino-bis-(3-etilbenzotiazolona-6-ácido sulfônico)) e o ácido gálico foram obtidos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha) e o persulfato de potássio da Across Organics (New Jersey, EUA). O reagente de Folin-Ciocalteu foi obtido da Merck (Alemanha). A água empregada no preparo de padrões e soluções foi obtida por sistema de purificação e filtração

Milli-Q® (Millipore, Molsheim, França). Utilizou-se um espectrofotômetro UV-VIS Biochrom (modelo Libra S22) (Cambridge, Inglaterra).

## 2.2 MÉTODOS

### 2.2.1 Caracterização da Atividade Antioxidante (AA)

A AA foi avaliada utilizando o método de Folin-Ciocalteu e pela capacidade de sequestro do radical ABTS<sup>•+</sup> (TEAC) com base nas concentrações e condições descritas e validadas por Vignoli, Bassoli e Benassi (2012) para café solúvel. As análises foram realizadas em triplicata.

Na determinação de compostos fenólicos totais, 100 µL das amostras foram adicionados a 7,5 mL de água destilada e 300 µL do reagente de Folin-Ciocalteu 0,9N. Após agitação, foi acrescentado 1 mL de solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 20% e 1,1 mL de água destilada. Após 1 hora (a temperatura ambiente) foi realizada leitura em espectrofotômetro a 760 nm. A curva de calibração analítica foi linear na faixa de 0,38 g L<sup>-1</sup> a 1,13 g L<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>= 0,999) utilizando ácido gálico como padrão. Os resultados foram expressos como g de ácido gálico por 100 g de amostra em base seca.

Na análise por ABTS, foi produzida solução de radicais ABTS (ABTS<sup>•+</sup>) em meio aquoso reagindo 7 mM da solução estoque ABTS com 2,45 mM de persulfato de potássio. A mistura foi armazenada em frasco escuro e temperatura ambiente por 12 h. A solução de ABTS<sup>•+</sup> foi diluída com tampão fosfato (pH 7,4) até atingir absorvância de 0,7 a 730 nm. Foi adicionado 10 µL da amostra a 4 mL da solução de ABTS<sup>•+</sup> diluída e após 6 minutos de reação foi realizada leitura em espectrofotômetro a 730 nm. A curva de calibração analítica foi linear na faixa de 0,13 g L<sup>-1</sup> a 2,00 g L<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>= 0,999) utilizando Trolox como padrão. Os resultados foram expressos como g de Trolox por 100 g de amostra em base seca.

### 2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), considerando a amostra como causa de variação, e teste de médias Tukey ( $p \leq 0,05$ ), modificado para número desigual de repetições (Unequal N HSD), e Análise de Componentes Principais (ACP) utilizando-se o programa Statistica 7.1 (Software Inc., Tulsa, 2006). Na

ACP foram utilizados como variáveis ativas os parâmetros de composição (teores de trigonelina, 5-ACQ, cafeína e melanoidinas) e, como variáveis suplementares, os métodos de AA (ABTS e Folin- Ciocalteau), de maneira a observar possíveis correlações da AA com a composição.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de atividade antioxidante dos produtos avaliados por ABTS e Folin-Ciocalteu.

Observou-se para os dois métodos boa repetibilidade entre as extrações com coeficientes de variação (CV) analíticos na faixa de 0,9 a 8,6% para Folin e 0,5 a 8,9% para ABTS. Os valores encontram-se dentro da faixa descrita por Vignoli, Bassoli e Benassi (2012) para precisão das metodologias (3,7 a 4,9 para Folin e 8 a 12% para ABTS).

Os valores de AA medida por Folin variaram de 9,91 a 15,41 g de ácido gálico 100 g<sup>-1</sup>, observando-se pequena diferenciação entre os produtos (Tabela 2). No geral houve pouca variabilidade entre lotes (CVs até 6%), com exceção do café regular J1 com 16%. Maior diferença foi observada na AA medida por ABTS (20,39 a 37,02 g de Trolox 100 g<sup>-1</sup>), assim como maior variabilidade entre lotes (CVs entre 0,26 e 32,3%) (Tabela 2).

Os valores e a faixa de variação ficaram próximos aos descritos por Vignoli, Bassoli e Benassi (2011), de 12,08 a 18,54 g de ácido gálico 100 g<sup>-1</sup> para Folin e de 18,77 a 36,05 g de Trolox 100 g<sup>-1</sup> para ABTS, para cafés solúveis liofilizados produzidos com condições bastante diferenciadas de matéria-prima e processo: diferentes espécies (arábica e robusta), em três graus de torra (clara, média e escura) e duas condições de extração (temperaturas diferentes).

O café solúvel regular J1 destacou-se pela baixa AA independentemente do método de medida (9,91 g de ácido gálico 100 g<sup>-1</sup> para Folin e 20,39 g de Trolox 100 g<sup>-1</sup> para ABTS) (Tabela 2), indicando composição diferenciada em compostos bioativos.

Os cafés solúveis Gourmet, produtos B2, C2 e K1, que pela legislação nacional deveriam ser compostos por 100% de café arábica, também apresentaram valores de ABTS e Folin no limite inferior da faixa (22,48, 24,34 e 27,05 g de Trolox 100 g<sup>-1</sup> e 12,79, 12,47, 12,83 g de ácido gálico 100 g<sup>-1</sup>, respectivamente), provavelmente devido ao menor teor de cafeína em cafés arábica (Tabela 2). Vignoli, Bassoli e Benassi (2011), comparando cafés solúveis produzidos a partir de diferentes espécies, também descreveram AA mais baixa para cafés arábica (de 18,77 a 24,78 g de Trolox 100 g<sup>-1</sup> e de 12,08 a 15,14 g de ácido gálico 100 g<sup>-1</sup>) do que para robusta (de 27,28 a 36,05 g de Trolox 100 g<sup>-1</sup> e de 13,44 a 18,54 g de ácido gálico 100 g<sup>-1</sup>).

Os cafés solúveis descafeinados A5, C6, D3, E3, G2 e O1 apresentaram similaridade nos valores de Folin (AA média de 14,16 g de ácido gálico 100 g<sup>-1</sup>) e uma ampla faixa de valores para a AA pelo método ABTS (25,17 a 34,92 g de Trolox 100 g<sup>-1</sup>) (Tabela 1). Apesar da importante contribuição desse composto na AA de cafés solúveis (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011), produtos com teor reduzido de cafeína ainda apresentaram AA expressiva e bastante diversificada entre as marcas.

**Tabela 2** – AA de cafés solúveis de mercado medidas por Folin-Ciocalteu (g de ácido gálico 100 g<sup>-1</sup>) e ABTS (g de Trolox 100 g<sup>-1</sup>) (n=3).

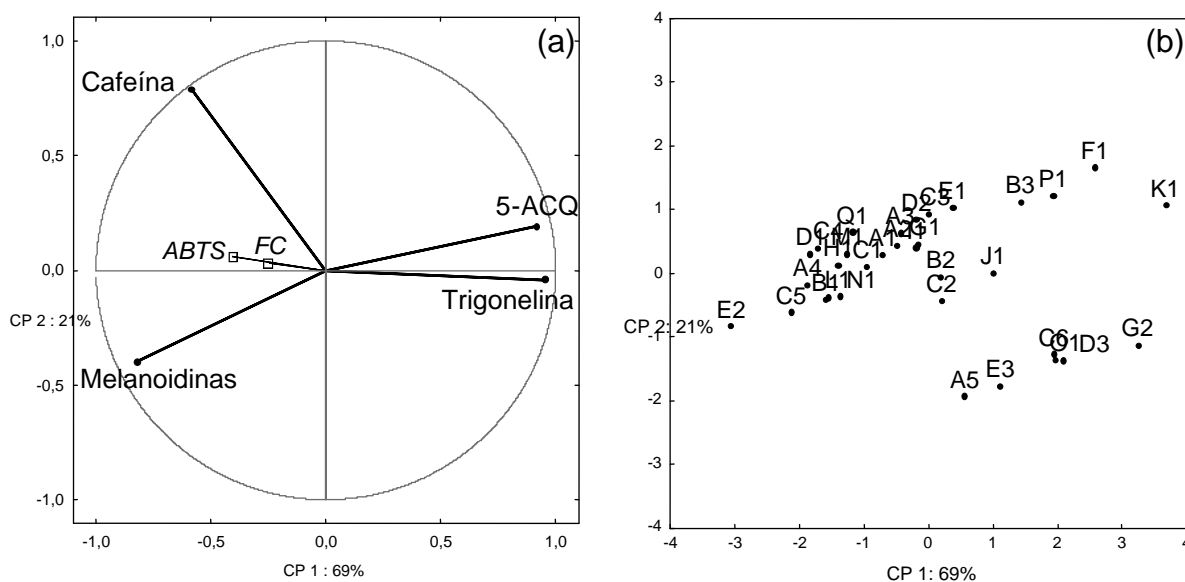
Amostra	Tipo <sup>1</sup>	Processo	Folin-Ciocalteu <sup>2</sup>	ABTS <sup>2</sup>
A1*	R	Aglomerado	13,58 <sup>c,d,e</sup> (3,93)	28,42 <sup>a,c,d,e,f,g,h,i</sup> (18,10)
A2*	R	Aglomerado	13,83 <sup>b,c,d,e</sup> (1,07)	26,20 <sup>f,g,h,i,j</sup> (17,61)
A3*	R	Aglomerado	13,94 <sup>b,c,d</sup> (4,01)	28,41 <sup>a,c,d,e,f,g,h,i</sup> (2,67)
A4*	R	Pó	13,93 <sup>b,c,d</sup> (1,88)	30,50 <sup>a,b,c,d,e,f,g,h</sup> (19,10)
A5**	D	Aglomerado	14,19 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (1,40)	27,20 <sup>c,d,e,f,g,h,i,j</sup> (32,33)
B1*	R	Aglomerado	14,04 <sup>b,c</sup> (1,83)	28,45 <sup>a,c,d,e,f,g,h,i</sup> (14,98)
B2*	G	Liofilizado	12,79 <sup>e,f</sup> (5,37)	22,48 <sup>i,j</sup> (7,79)
B3*	R	Pó	14,40 <sup>a,b,c</sup> (4,20)	26,73 <sup>e,f,g,h,i,j</sup> (12,91)
C1*	R	Aglomerado	14,41 <sup>a,b,c</sup> (2,57)	27,67 <sup>d,e,f,g,h,i</sup> (14,29)
C2*	G	Liofilizado	12,47 <sup>f</sup> (3,52)	24,34 <sup>h,i,j</sup> (10,01)
C3*	R	Pó	14,23 <sup>b,c</sup> (5,11)	29,03 <sup>a,c,d,e,f,g,h,i</sup> (21,06)
C4*	R	Aglomerado	13,55 <sup>c,d,e,f</sup> (3,41)	31,76 <sup>a,b,c,d,e,f,g</sup> (8,41)
C5*	R	Aglomerado	14,16 <sup>b,c</sup> (3,98)	31,69 <sup>a,b,c,d,e,f,g</sup> (19,95)
C6*	D	Aglomerado	14,06 <sup>b,c</sup> (1,81)	25,17 <sup>g,h,i,j</sup> (9,31)
D1*	R	Aglomerado	14,77 <sup>a,b</sup> (0,93)	32,26 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (14,15)
D2*	R	Pó	15,41 <sup>a</sup> (5,31)	32,14 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (9,23)
D3*	D	Aglomerado	14,27 <sup>b,c</sup> (1,90)	29,30 <sup>a,b,c,d,e,f,g,h,i</sup> (23,39)
E1*	R	Aglomerado	14,60 <sup>a,b,c</sup> (5,21)	29,14 <sup>a,b,c,d,e,f,g,h,i</sup> (1,87)
E2***	R	Pó	15,22 <sup>a,b,c</sup> (5,26)	36,65 <sup>a,b,c,d,e,f,g</sup> (10,49)
E3*	D	Aglomerado	14,41 <sup>a,b,c</sup> (2,27)	34,92 <sup>a,b,c</sup> (1,01)
F1*	R	Aglomerado	14,88 <sup>a,b</sup> (5,97)	33,51 <sup>a,b,c,d,e</sup> (7,42)
G1*	R	Pó	14,39 <sup>a,b,c</sup> (2,81)	34,91 <sup>a,b,c</sup> (19,11)
G2***	D	Pó	13,64 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (0,78)	31,31 <sup>a,b,c,d,e,f,g,h,i,j</sup> (6,44)
H1*	R	Pó	14,24 <sup>b,c</sup> (2,67)	33,16 <sup>a,b,c,d,e</sup> (0,26)
I1*	R	Aglomerado	14,64 <sup>a,b,c</sup> (3,04)	34,32 <sup>a,b,c,d</sup> (12,10)
J1*	R	Aglomerado	9,91 <sup>g</sup> (15,62)	20,39 <sup>j</sup> (31,88)
K1*	G	Liofilizado	12,83 <sup>d,e,f</sup> (4,92)	27,05 <sup>e,f,g,h,i,j</sup> (6,69)
L1***	R	Aglomerado	14,55 <sup>a,b,c,d,e</sup> (4,53)	32,95 <sup>a,b,c,d,e,f,g,h,i</sup> (2,98)
M1**	R	Aglomerado	14,78 <sup>a,b,c</sup> (0,29)	36,69 <sup>a,b</sup> (3,05)
N1***	R	Aglomerado	13,87 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (4,37)	37,02 <sup>a,b,c,d,e,f,g</sup> (3,88)
O1***	D	Aglomerado	14,40 <sup>a,b,c,d,e</sup> (2,65)	25,72 <sup>a,b,c,d,e,f,g,h,i,j</sup> (3,68)
P1***	R	Aglomerado	13,72 <sup>a,b,c,d,e,f</sup> (2,49)	29,11 <sup>a,b,c,d,e,f,g,h,i,j</sup> (6,83)
Q1*	R	Aglomerado	14,32 <sup>a,b,c</sup> (4,90)	36,06 <sup>b</sup> (2,60)
Valores médios			14,01	30,14

<sup>1</sup> Tipo de café solúvel: Gourmet (G), Regular (R) e Descafeinado (D) <sup>2</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ). \*Média de 9 valores (3 lotes e 3 repetições analíticas) e entre parêntesis o CV% entre lotes; \*\*Média de 6 valores (2 lotes e 3 repetições analíticas) e entre parêntesis o CV% entre lotes; \*\*\* Média de 3 valores (1 lotes e 3 repetições analíticas) e entre parêntesis o CV% analítico.

Não se observou correlação entre o tipo de processo de secagem (em pó, aglomerado e liofilizado) e a AA dos produtos (Tabela 2).

Na ACP, os dois primeiros componentes explicaram 90% da variabilidade entre os dados. O Componente Principal 1 (CP1) foi correlacionado positivamente aos teores de trigonelina e 5-ACQ e, negativamente, a melanoidina, indicando associação com processo de torra (compostos formados ou degradados no processo). O Componente Principal 2 (CP2) foi positivamente correlacionado a cafeína indicando efeito da matéria-prima (espécie de café) ou do processo de descafeinação (Figura 1).

**Figura 1** – Análise de Componentes Principais a partir da atividade antioxidante e compostos bioativos: projeção das variáveis (a) e gráfico de amostras (b). Variáveis ativas (●): Cafeína, trigonelina, 5-ACQ e melanoidinas. Variáveis suplementares (□): ABTS, FC (Folin-Ciocalteu) e  $L^*$ .



Considerando-se a correlação entre variáveis, a melanoidina foi associada negativamente a trigonelina ( $r = -0,69$ ) e ao 5-ACQ ( $r = -0,72$ ). Os compostos sensíveis a torra (trigonelina e 5-ACQ) aumentam na mesma direção, enquanto produtos formados durante a torra (melanoidina) tem comportamento oposto (Figura 1, Tabela 3).

Observou-se correlação entre os valores de AA medida por Folin e ABTS ( $r = 0,66$ ) (Figura 1, Tabela 3). Resultados similares foram descritos por Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) e por Brezová, Šlebodova e Staško (2009) que também observaram correlação entre os métodos ABTS e Folin-Ciocalteu estudando cafés solúveis ( $r = 0,82$  e  $r = 0,73$ , respectivamente).

A AA (medida por Folin-Ciocalteu e ABTS) foi positivamente associada a cafeína e melanoidinas (Figura 1, Tabela 3) e negativamente associada a 5-ACQ e trigonelina. Assim, cafés com maior teor de cafeína e/ou maior grau de torra também apresentam maior atividade antioxidante (Figura 1, Tabela 2).

**Tabela 3** –Correlação (r) entre variáveis ativas (composição) e suplementares (AA).<sup>1</sup>

	Trigonelina	5-ACQ	Cafeína	Melanoidinas	<b>Folin</b>	<b>ABTS</b>
Trigonelina	1	0,86	-0,55	-0,69	-0,35	-0,41
5-ACQ	0,86	1	-0,36	-0,72	-0,03	-0,22
Cafeína	-0,55	-0,36	1	0,23	0,17	0,32
Melanoidina	-0,69	-0,72	0,23	1	0,29	0,44
<b>Folin</b>	-0,35	-0,03	0,17	0,29	1	0,66
<b>ABTS</b>	-0,41	-0,22	0,32	0,44	0,66	1

<sup>1</sup> Variáveis suplementares destacadas em negrito

Cafés descafeinados (A5, C6, D3, E3, G2 e O1) e Gourmets (B2, C2 e K1) que possuíam menor teor de cafeína e, no caso dos Gourmets, apresentavam ainda menor grau de torra (Tabela 1), foram alocados na região a direita no gráfico (Figura 1) indicando menor atividade antioxidante para esses tipos de produto. O mesmo comportamento (menor AA) foi relatado por Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) para cafés solúveis arábica e de torras mais claras. Daglia et al. (2004), estudando cafés verdes e torrados de diferentes espécies, também observaram maior atividade antioxidante para cafés robusta com torra escura, associada a presença de maior quantidade de compostos escuros de alto peso molecular (melanoidinas).

A amostra J1, que já havia sido destacada pela baixa AA (Tabela 1), alocou-se próxima aos cafés Gourmets e descafeinados (Figura 1) devido ao baixo teor de cafeína (MARCUCCI et al., 2012). As demais amostras (B3, E1, F1 e P1) alocadas nessa região (Figura 1) apresentam alto teor de trigonelina ou 5-ACQ (MARCUCCI et al., 2012), indicando baixo grau de torra.

De forma geral observou-se que não houve um composto bioativo exclusivo ao qual a atividade antioxidante dos cafés solúveis pudesse ser diretamente correlacionada, demonstrando que todos os componentes analisados apresentaram impacto na AA do produto e que o valor da AA foi resultado do balanço desses compostos no café solúvel.

#### **4 CONCLUSÃO**

O café solúvel possui expressiva atividade antioxidante, que é resultante do balanço de compostos bioativos. Não se observou relação entre o tipo de secagem (pó, aglomerado e liofilizado) e a AA. Cafés Gourmet apresentaram menor valor de AA para ABTS comparados aos cafés regulares. Os cafés solúveis do tipo descafeinados, apesar de possuírem teor de cafeína inferior aos regulares, ainda possuem boa atividade antioxidante.

## REFERÊNCIAS

ABIC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 06 jan. 2012.

ALMEIDA, M. B.; BENASSI, M.T. Atividade antioxidante e estimativa do teor de melanoidinas em cafés torrados comerciais. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, suplemento 1, p. 1893-1900, 2011.

ALVES, R.C.; CASAL, S.; OLIVEIRA, B. Benefícios do café na saúde: Mito ou realidade? **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2169-2180, 2009.

ARNAO, M. B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 11, n. 11, p. 419–421, 2000.

AWIKA, J.M.; ROONEY, L.W.; Wu, X.; PRIOR, R.L.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Screening methods to measure antioxidant activity of sorghum (*sorghum bicolor*) and sorghum products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v.51, n. 23, p. 6657-6662, 2003.

BASTOS, D. M.; MONARO, E.; SIGUEMOTO, E.; SÉFORA, M. **Maillard Reaction Products in Processed Food: Pros and Cons**. Chapter 15. In: VALDEZ, B. **Food Industrial Processes - Methods and Equipment**. Shanghai: In Tech, p. 281- 300, 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/how-to-link/food-industrial-processes-methods-and-equipment>> Acesso em: 02 mar. 2012.

BEKEDAM, E. K.; SCHOLS, H.A.; BOEKEL M.A.J.S.V.; SMIT, G. Incorporation of Chlorogenic Acids in Coffee Brew Melanoidins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v.56, n.6, p. 2055-2063, 2008.

BREZOVÁ, V.; ŠLEBODOVA, A.; STAŠKO, A. Coffee as a source of antioxidants: An EPR study. **Food Chemistry**, Oxford, v. 114, n. 3, p. 859-868, 2009.

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

CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. **Coffee: Recent Developments**. Londres: Blackwell Science, p. 272, 2001.

CEPLAC - COMISSÃO EXECUTIVA DO PLANO DA LAVOURA CACAUEIRA. **Café**. Disponível em <<http://www.ceplac.gov.br>>. Acesso em: 06 jan. 2012.

CHU, Y.-F. **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention**. Oxford: Wiley-Blackwell, p. 352, 2012.

DAGLIA, M.; RACCHI, M.; PAPETTI, A.; LANNI, C.; GOVONI, E.; GAZZANI, G. In vitro and ex vivo antihydroxyl radical activity of green and roasted coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v.52, n. 6, p.1700-1704, 2004.

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, n. 4, p. 885-890, 2010.

DELGADO-ANDRADE, C.; RUFIAÑ-HENARES, J. A.; MORALES F. J. Assessing the antioxidant activity of melanoidins from coffee brews by different antioxidant methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 53, n. 20, p. 7832-7836, 2005.

ESQUIVEL, P; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, Ottawa, 2011, doi:10.1016/j.foodres.2011.05.028. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996911003449>>. Acesso em: 18 jan. 2012.

FERNADEZ-PANCHON, M. S.; VILLANO, D.; TRONCOSO, A. M.; GARCIA-PARRILLA, M. C. Antioxidant activity of phenolic compounds: from *in vitro* results to *in vivo* evidences. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 48, n. 7, p. 649-671, 2008.

FRANKEL, E. N.; MEYER, A. S. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, New Jersey, v. 80, n. 13, p.1925-1941, 2000.

GEA-Group. **Coffee – The drink that changed the world**. Disponível em: <<http://www.geagroup.com/en/loesungen/kaffee.html>>. Acesso em: 18 fev. 2012.

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

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

ICO – International Coffee Organization. **The story of coffee**. Disponível em: <[http://www.ico.org/coffee\\_story.asp](http://www.ico.org/coffee_story.asp)>. Acesso em: 18 fev. 2012.

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**, Oxford, v. 75, n. 2, p. 223-230, 2001.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Tendências de Consumo de Café – VI**. (2010). Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 06 jan. 2012.

MARCUCCI, C. T.; ALMEIDA, M. B.; NIXDORF, S. L.; BENASSI, M. T. Teores de compostos bioativos em cafés solúveis comerciais brasileiros (enviado para Química Nova).

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.

MORAIS, S.A.L.; AQUINO, F.J.T.; NASCIMENTO, E.A.; OLIVEIRA, G.S.; CHANG, R.; SANTOS, N.C.; ROSA, G.M.; Análise de compostos bioativos, grupos ácidos e da atividade

antioxidante do café arábica (*Coffea arabica*) do cerrado e de seu PVA submetidos a diferentes torras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28 (Suppl. 0), p. 198, 2008.

MOREIRA, R.F.A.; TRUGO, L.C.; DE MARIA, C.A.B.; Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 195, 2000.

NOGUEIRA, M.; TRUGO, L.C. Distribuição de isômeros de ácido clorogênico e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 296-299, 2003.

PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 53, n. 10, p. 4290–4302, 2005.

PERRONE, D.; DONANGELO, C. M.; FARAH, A. Fast simultaneous analysis of caffeine, trigonelline, nicotinic acid and sucrose in coffee by liquid chromatography-mass spectrometry. **Food Chemistry**, Oxford, v. 110, n. 4, p. 1030-1035, 2008.

RUFIAÑ-HENARES, J. A.; MORALES F. J. Functional properties of melanoidins: In vitro antioxidant, antimicrobial and hypertensive activities. **Food Research International**, Ottawa, v. 40, n. 8, p. 995-1002, 2007.

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio a Pequenas Empresas. **Café**. Disponível em: <[http://www.sebrae.com.br/setor/cafe/o-setor/mercado/integra\\_bia/ident\\_unico/18335](http://www.sebrae.com.br/setor/cafe/o-setor/mercado/integra_bia/ident_unico/18335)>. Acesso em: 02 mar. 2012.

STATSOFT 7.1; Statistic for Windows: Computer program manual; Software Inc., Tulsa, 2006.

VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. **Food Chemistry**, Oxford, v. 124, n. 3, p. 863-868, 2011.

VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Atividade antioxidante de cafés torrado e solúvel: padronização e validação de métodos. **Coffee Science**, Lavras, v. 7, n. 1, *in press*, 2012.

WANG, H-Y.; QIAN, H.; YAO, W-R. Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. **Food Chemistry**, Oxford, v. 128, n. 3, p. 573-584, 2011.

## CONCLUSÃO GERAL

Apesar da diversidade de matéria-prima e dos processos empregados na produção, todos os produtos comerciais analisados apresentaram teores expressivos de compostos bioativos, mas com grande variação entre os teores para lotes de um mesmo produto (CVs de até 45 %). No geral os cafés Gourmet e os descafeinados apresentaram maior teor de trigonelina e 5-ACQ e menor teor de cafeína e melanoidinas. Os café solúveis comerciais caracterizaram-se pela expressiva atividade antioxidante, resultante do balanço de todos os compostos bioativos avaliados. Não se observou relação entre o tipo de secagem (aglomeração, atomização, liofilização) e a composição e/ou AA. Cafés Gourmet apresentaram menor valor de AA para ABTS comparados aos cafés regulares. Os cafés solúveis descafeinados, apesar do teor de cafeína inferior aos regulares, ainda possuíam boa atividade antioxidante.