



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

KARLA LETICIA WUERGES

**TEORES DE DITERPENOS EM BEBIDAS DE CAFÉ COM
DIFERENTES PREPAROS**

Londrina
2015

KARLA LETICIA WUERGES

**TEORES DE DITERPENOS EM BEBIDAS DE CAFÉ COM
DIFERENTES PREPAROS**

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: Profa. Dra. Marta de Toledo Benassi

Londrina
2015

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

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

W959t Wuerges, Karla Leticia.
Teores de diterpenos em bebidas de café com diferentes preparos / Karla Leticia
Wuerges. – Londrina, 2015.
62 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, 2015.
Inclui bibliografia.

1. Alimentos – Análise – Teses. 2. Diterpenos – Teses. 3. Café solúvel –
Teses. 4. Alimentos – Avaliação sensorial – Teses. 5. Café – Propriedades – 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

KARLA LETICIA WUERGES

**TEORES DE DITERPENOS EM BEBIDAS DE CAFÉ COM
DIFERENTES PREPAROS**

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.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Marta de Toledo Benassi
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Dr. Marcelo Caldeira Viegas
Companhia Iguaçu de café solúvel

Londrina, 27 de abril de 2015.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que possibilitou essa oportunidade na minha vida.

A Professora Dr^a Marta de Toledo Benassi que foi uma excelente orientadora, pela sua paciência, dedicação, incentivo e sabedoria que muito me auxiliou para que esse trabalho pudesse ser concluído.

Ao meu amado esposo Patrick por todo o seu companheirismo, amor, incentivo, torcida e principalmente pela compreensão dos momentos de ausência.

A minha família e aos meus amigos, pelo apoio e incentivo, pelo amor e pelo carinho.

Aos colegas de laboratório que sempre estiveram ao meu lado e tornaram o ambiente de trabalho mais alegre. Em especial ao André pelo treinamento para a operação do equipamento, por sua paciência em ensinar e pelos seus conhecimentos compartilhados e a Ana Carolina pelo auxílio e dedicação na realização do trabalho e pelos momentos divertidos juntos.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Ciência de Alimentos e Tecnologia de Alimentos da UEL.

A Cia Iguaçu de Café Solúvel, pelo fornecimento de amostras para a realização do trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo suporte financeiro.

Quem deseja ver o arco-íris, precisa aprender a gostar da chuva.
(Paulo Coelho)

WUERGES, Karla Leticia. **Teores de diterpenos em bebidas de café com diferentes preparos**. 2015. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo, levando ao aumento de estudos relacionados a sua composição e efeito do consumo sobre a saúde humana. As bebidas de café são preparadas de forma diferenciadas nas diversas regiões do mundo. A forma de preparo influencia a composição química da bebida e, conseqüentemente, o impacto de seu consumo à saúde. Caveol e cafestol, diterpenos presentes no café, são associados tanto a efeitos desejáveis, como proteção contra doenças crônicas degenerativas e ação anticarcinogênica, antioxidante, antiinflamatória e de proteção contra toxinas, como ao aumento do colesterol sérico, atribuído notadamente a ingestão de cafestol. A literatura apresenta uma grande variação nos teores de diterpenos em bebidas de café e a comparação de resultados é dificultada pois usualmente não se menciona a concentração de sólidos das bebidas e/ou outros dados importantes da matéria prima como a espécie, grau de torra e de moagem do café. O estudo teve por objetivo determinar o teor de caveol e cafestol em bebidas de café preparadas de diferentes formas abordando tanto preparos tipicamente empregados pelo consumidor brasileiro (bebidas filtradas em coador de pano e papel) como também bebidas de café solúvel, espressos tradicionais, e espressos preparados a partir de cápsulas comerciais, que tem se mostrado uma forte e recente tendência mundial de consumo. Para cada bebida foram feitas 5 repetições de preparo. Os diterpenos foram quantificados por cromatografia líquida de ultra eficiência. As bebidas filtradas e espresso tradicional foram produzidas com café arábica com grau de torra médio e granulometria fina, e a bebida de solúvel, a partir de um café solúvel produzido com o mesmo material. As cápsulas apresentavam diferenças na quantidade e tipo de café torrado e moído empregado e nas condições de tempo e volume de extração (dose) preconizadas pelo fabricante. Para as bebidas filtradas e espresso observou-se baixas concentrações dos compostos: teores na faixa de 0,12 a 0,16 mg de caveol e 0,11 a 0,14 mg de cafestol por dose de 50 mL, e variação nos teores no preparo inferiores a 20%. A bebida de café solúvel mostrou os menores teores de caveol e ausência de cafestol, sendo atribuída essa redução ao processo de fabricação do café solúvel. O uso de coador de pano gerou uma bebida com menor teor de sólidos, mas maior teor de diterpenos (mg/g de sólidos). Para as bebidas de espresso preparadas a partir de cápsulas comerciais, observou-se de 0,47 a 1,04 mg de caveol e 0,38 a 0,92 mg de cafestol por dose (de 35 a 120 mL), correspondentes a faixa de 0,40 a 2,96 mg de caveol por 100 mL e 0,32 a 2,62 mg de cafestol por 100 mL. A variação nos teores de diterpenos entre preparos para as cápsulas foi inferior a 30%. Considerando-se os teores de cafestol, há indicação que o consumo moderado de café com os preparos abordados neste estudo, não resultaria em efeito hipercolesterolêmico.

Palavras-chave: Caveol. Cafestol. Café filtrado. Café solúvel. Café espresso. Cápsulas de café. CLUE.

WUERGES, Karla Leticia. **Levels of diterpenes in coffee brews with different types of preparations.** 2015. 62 p. Dissertation (Master's Degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

Coffee is one of the most consumed beverages in the world, leading to an increase in studies related to its composition and the effect of consumption on human health. The coffee brews are prepared in different ways in several regions of the world. The type of preparation influences the chemical composition of the brew and, consequently, the impact of its consumption to the health. Kahweol and cafestol, diterpenes present in coffee, are associated with both desirable effects (as protection against chronic degenerative diseases and anticarcinogenic, antioxidant, anti-inflammatory actions and protection against toxins) such as the increase in serum cholesterol, notably associated with the consume of the cafestol. The literature presents a wide variation in the levels of diterpenes in coffee brews and the comparison of results is difficult because it is not usually mentioned the concentration of solids in brews and/or other important data from raw materials such as species, and degree of coffee roasting and grinding. The objective of the study was to determine the level of kahweol and cafestol in coffee brews prepared in different types addressing both typically used by the Brazilian consumer preparations (beverages filtered in cloth strainer and paper) as well as beverages of instant coffee, traditional espressos and espressos prepared with commercial capsules, which has been shown to be a strong and recent trend of world consumption. Five preparation repetitions were made for each brew. Diterpenes were quantified by ultra performance liquid chromatography. Filtered and traditional espresso brews were produced with Arabica coffee with medium roasting degree and fine granulometry; soluble brew was prepared using a soluble coffee produced with the same material. The capsules showed differences in the amount and type of the roasted and grinded coffee used. The conditions of time and volume of extraction recommended by the manufacturer for each brew was also different. Filtered and espresso brews that presented low concentrations of the compounds: levels in the range of 0.12 to 0.16 mg of kahweol and 0.11 to 0.14 mg of cafestol by dose of 50 mL; variation between preparation was less than 20%. The soluble coffee brew showed the lowest levels of kahweol and absence of cafestol, this reduction was attributed to the manufacturing process of soluble coffee. The use of cloth strainer produced a brew with less solids content, but with highest content of diterpenes (mg/g of solids). Espresso brews prepared with commercial capsules presented 0.47 to 1.04 mg of kahweol and 0.38 to 0.92 mg of cafestol per dose (varying from 35 to 120 mL). It was correspondent to the range of 0.40 to 2.96 mg kahweol by 100 mL and 0.32 to 2.62 mg of cafestol by 100 mL. The variation in levels of diterpenes among preparations using capsules was less than 30%. There is some indication that no hypercholesterolemic effect will be observed by a moderate consumption of coffee by the preparations covered in this study considering the levels of cafestol observed.

Keywords: Kahweol. Cafestol. Filtered coffee. Soluble coffee. Espresso coffee. Coffee capsules. UPLC.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO I

- Figura 1** – Evolução de consumo de bebidas no Brasil, em porcentagem, nos anos de 2003 e 2010.....15
- Figura 2** – Formas de preparo da bebida café por consumidores no Brasil, em porcentagem, informada nos anos de 2003 e 201015
- Figura 3** – Formas e locais de consumo da bebida café no Brasil16
- Figura 4** – Cafeteiras utilizadas no preparo dos cafés mocha, *french press* e turco17
- Figura 5** – Estrutura química dos diterpenos cafestol e caveol20

CAPÍTULO II

- Figura 1** – Fluxograma para a extração de caveol e cafestol38
- Figura 2** – Porcentagem de diterpenos extraídos.....42

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Tabela 1 – Caracterização das cápsulas	36
Tabela 2 – Condições cromatográficas para análise de caveol e cafestol.....	38
Tabela 3 – Características do café torrado e moído empregado nas cápsulas.....	39
Tabela 4 – Condições de extração (tempo e volume) e teor de sólidos das bebidas de cápsulas de café espresso	40
Tabela 5 – Teores de caveol em bebidas obtidas de cápsulas de cafés espresso.....	40
Tabela 6 – Teores de cafestol em bebidas obtidas de cápsulas de cafés espresso.....	41

CAPÍTULO III

Tabela 1 – Teores de sólidos das bebidas.....	53
Tabela 2 – Teores de caveol em bebidas de café com diferentes preparos	54
Tabela 3 – Teores de cafestol em bebidas de café com diferentes preparos	55

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 O CONSUMO DE CAFÉ	14
3.2 DIFERENTES PREPAROS DE BEBIDAS DE CAFÉ.....	16
3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ E SAÚDE.....	18
3.4 DITERPENOS NO CAFÉ	20
3.5 QUANTIFICAÇÃO DE DITERPENOS EM BEBIDAS DE CAFÉ	24
REFERÊNCIAS	25
CAPÍTULO II – TEORES DE DITERPENOS EM BEBIDAS DE CAFÉ ESPRESSO DE CÁPSULAS COMERCIAIS	34
RESUMO	34
1 INTRODUÇÃO	34
2 MATERIAL E MÉTODOS	36
2.1 CÁPSULAS DE CAFÉ TORRADO E MOÍDO	36
2.2 REAGENTES, PADRÕES E EQUIPAMENTOS	37
2.3 EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CAVEOL E CAFESTOL.....	37
2.4 ANÁLISE DE DADOS	39
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4 CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS	44
CAPÍTULO III – CAVEOL E CAFESTOL EM BEBIDAS DE CAFÉS: COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES PREPAROS	48
RESUMO	48
1 INTRODUÇÃO	48
2 MATERIAL E MÉTODOS	50
2.1 MATERIAL	50

2.2	DETERMINAÇÃO DE CAVEOL E CAFESTOL.....	51
2.3	ANÁLISE DE DADOS	52
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4	CONCLUSÃO.....	57
	REFERÊNCIAS.....	58
	CONCLUSÃO GERAL.....	62

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 INTRODUÇÃO

A planta do café pertence ao gênero *Coffea* da família Rubiaceae das quais as espécies mais cultivadas são *Coffea arabica* (café arábica) e *Coffea canephora* (café canéfora ou robusta). O café arábica originou-se na Etiópia (África), é uma planta mais delicada, que se desenvolve em elevadas altitudes e exige clima entre 15°C e 22 °C. O café canéfora é originário da região do Kouillou, no Gabão (África), sua espécie é mais resistente a pragas e a adversidades climáticas podendo ser cultivado ao nível do mar. O arábica é um café mais fino, que apresenta uma bebida de qualidade superior, com maior aroma e sabor. O café canéfora é utilizado nos *blends*, com o arábica, com a finalidade de conferir mais corpo a bebida e diminuir a acidez do arábica, sendo empregado também na fabricação de cafés solúveis por apresentar maior quantidade de sólidos solúveis (ABIC, 2015).

O café é um produto amplamente consumido no mundo e ocupa lugar de destaque na economia do Brasil, que é o maior produtor e maior exportador do grão (BRASIL, 2012). A área plantada com a cultura de café (espécies arábica e canéfora) no país totaliza 2.256,5 mil hectares, sendo que no estado de Minas Gerais está concentrada a maior área com 1.194,1 mil hectares, correspondendo a 67,7% da área ocupada com café arábica em nível nacional. No Espírito Santo está a segunda maior área plantada com a cultura cafeeira, totalizando 475.330 hectares, sendo 65,2% da espécie canéfora (CONAB, 2015).

Tendo em vista o grande consumo mundial e a importância do volume de produção, grande número de estudos tem sido focados na influência dos compostos químicos do café sobre a saúde humana. Entre os compostos bioativos mais abordados estão a cafeína, ácidos clorogênicos, melanoidinas e os diterpenos, sendo atribuído a esses componentes a atividade antioxidante e o efeito na prevenção de algumas doenças crônicas degenerativas observado com consumo regular de café (GEORGE; RAMALAKSHMI; RAO, 2008; CHU et al., 2011; BUTT; SULTAN, 2011). Em estudo realizado durante 14 anos nos Estados Unidos com mais de 400 mil pessoas, Freedman et al. (2012) observaram que o consumo de

duas a três xícaras de café por dia, reduziu em 12% o risco de morte por doenças crônicas.

Os diterpenos caveol e cafestol estão presentes na fração lipídica e são exclusivos de plantas do gênero *Coffea* (KURZROCK; SPEER, 2001). Estudos demonstram o efeito hipercolesterolêmico observado com a ingestão de bebidas de café (CAI et al., 2012; CORRÊA et al., 2013). Apesar deste efeito indesejável, estes compostos têm sido mais investigados por apresentarem efeitos positivos sobre a saúde, como atividade antioxidante e prevenção para diferentes tipos de cânceres (TAO et al., 2008; MURIEL; ARAUZ, 2010; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012; FROST-MEYER; LOGOMARSINO, 2012).

No geral, os dados de teores de diterpenos no café referem-se ao café torrado, em alguns trabalhos são analisados café cru e outros tecidos (folhas, fruto e polpa), mas o teor de caveol e cafestol em bebidas de café é menos abordado (BENASSI; DIAS, 2015). Além disso, alguns trabalhos que relatam diterpenos em bebidas não informam a concentração de sólidos presente na bebida e a espécie de café empregada, o que dificulta a comparação de resultados (NAIDOO et al., 2011; SILVA et al., 2012). Usualmente os estudos descrevem os níveis desses compostos em bebidas como estilo escandinavo ou café fervido, café mocha, café turco e café *french press* (URGERT et al., 1995; GROSS; JACCAUD; HUGGETT, 1997; DEL CASTILLO; HERRAIZ; BLANCH, 1999; SILVA et al., 2012; ZHANG; LINFORTH; FISK, 2012) formas de preparo diferenciadas do café filtrado (filtro de papel ou pano), forma mais usual de preparo da bebida no Brasil, conforme descrito no abrangente estudo de Tendências de consumo de café da ABIC (2010).

Uma das grandes mudanças com relação ao preparo de cafés foi a chegada no mercado de máquinas de café espresso que utilizam cápsulas e sachês de dose única para o preparo da bebida, apresentando uma forte tendência a se difundir cada vez mais entre os consumidores. Conforme a ABIC (2015), o consumidor brasileiro está incluindo no seu hábito de tomar café, novos produtos como as cápsulas e sachês de café espresso, que estão alcançando bons índices de vendas no mercado.

Considerando-se que o teor de caveol e cafestol é influenciado pela matéria-prima empregada, pela forma de preparo da bebida, e que o consumo de café é elevado, ressalta-se a necessidade de um estudo que determine os níveis de diterpenos em bebidas conforme o preparo típico brasileiro, incluindo-se formas mais

modernas de preparo, como cápsulas. Assim, o objetivo do presente estudo foi determinar o teor de cafeol e cafestol em bebidas de café preparadas de diferentes formas.

Dentro do contexto do trabalho, o capítulo 1 apresenta os objetivos e uma revisão bibliográfica abrangendo dados sobre o consumo de café, descrição dos diferentes tipos de preparo da bebida, e os compostos bioativos de interesse.

O capítulo 2 refere-se a avaliação dos teores de cafeol e cafestol em bebidas de café preparadas a partir de cápsulas comerciais para espresso.

O capítulo 3 faz a comparação dos teores de cafeol e cafestol em bebidas de cafés filtradas (filtro de pano e filtro de papel), espressos e solúvel originadas a partir de um mesmo café torrado e moído.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar o teor de cafeol e cafestol em bebidas de café preparadas de diferentes formas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o teor de diterpenos no material (café torrado e moído ou solúvel) empregado no preparo das bebidas.
- Avaliar o teor de diterpenos em bebidas de café preparadas conforme o padrão do consumidor brasileiro, usando café torrado e moído e café solúvel.
- Avaliar o teor de diterpenos em bebidas de café preparadas a partir de cápsulas comerciais para espresso.
- Verificar a variação no teor de diterpenos conforme os diferentes preparos das bebidas de café.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

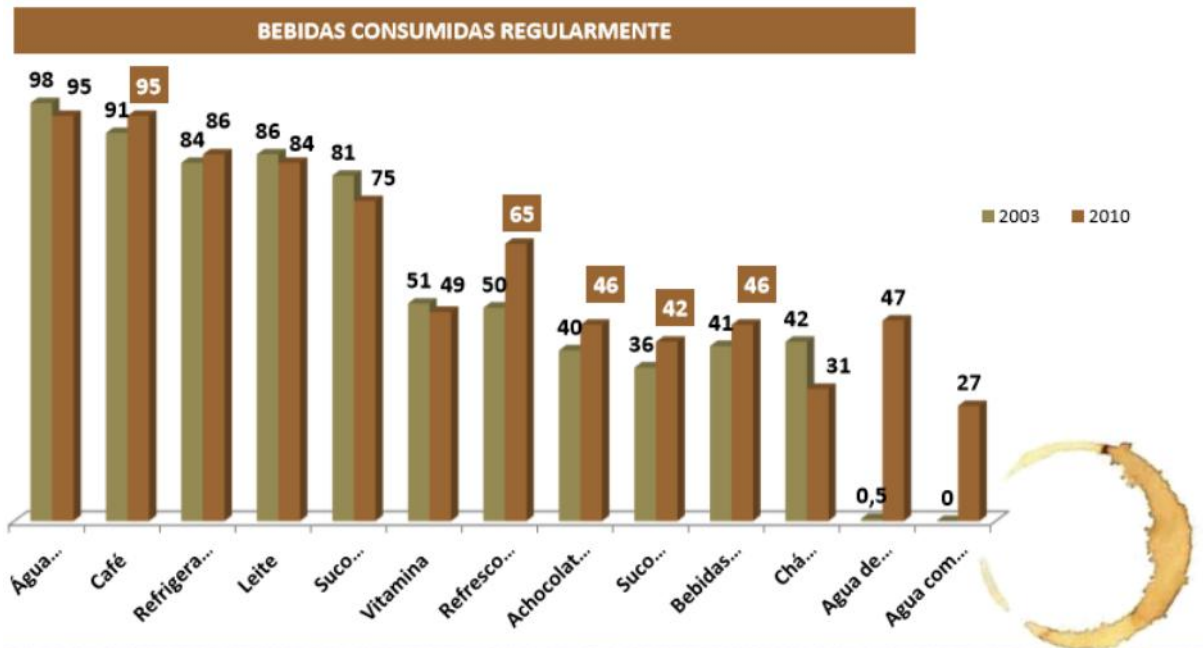
3.1 O CONSUMO DE CAFÉ

O consumo de café no mundo tem aumentado nos últimos 50 anos. Em 1964 foi registrado o consumo de 57,9 milhões de sacas, que passou a 142 milhões em 2012. Entre os países importadores de café, os Estados Unidos registraram o consumo de 22,2 milhões de sacas em 2012, ou 15,7% do consumo mundial. Outros importantes países consumidores são a Alemanha (9,5 milhões de sacas por ano em média), o Japão (6,5 milhões), a França (5,4 milhões) e a Itália (5,2 milhões). Entre os países exportadores com consumo interno grande, destacam-se o Brasil (46,4% do consumo interno de todos os países exportadores em 2012), a Indonésia (8,2%), a Etiópia (7,8%), o México (5,4%), as Filipinas (5%), a Índia (4,4%), a Venezuela (3,8%) e o Vietnã (3,6%). A China registrou o consumo de 1,1 milhões de sacas em 2012. Apesar de esse dado ser relativamente baixo, vale destacar que o consumo de café pelos chineses tem crescido rapidamente a uma taxa anual de quase 13%, mostrando forte potencial de crescimento para os próximos anos (ICO, 2014).

O Brasil é o maior consumidor entre os países exportadores, e o segundo consumidor mundial após os Estados Unidos e, para 2020, estima-se que o consumo atinja 27,5 milhões de sacas, passando a ser o maior consumidor mundial (BRASIL, 2012; ICO, 2012). Em 2014 a Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC) registrou o consumo de 20,33 milhões de sacas e 4,89 kg de café torrado *per capita*, em média 81 litros para cada brasileiro (ABIC, 2015). O consumo da bebida está sendo diversificado, incluindo ao lado do café filtrado de consumo doméstico, outros produtos como cafés espressos, cappuccinos e outras combinações com leite (ABIC, 2015).

Desde 2003, a ABIC pesquisa hábitos do consumo de café entre os brasileiros. Desde o primeiro relatório apresentado até o mais recente em 2010, o café é citado como a segunda bebida mais consumida, atrás apenas da água (Figura 1) (ABIC, 2010).

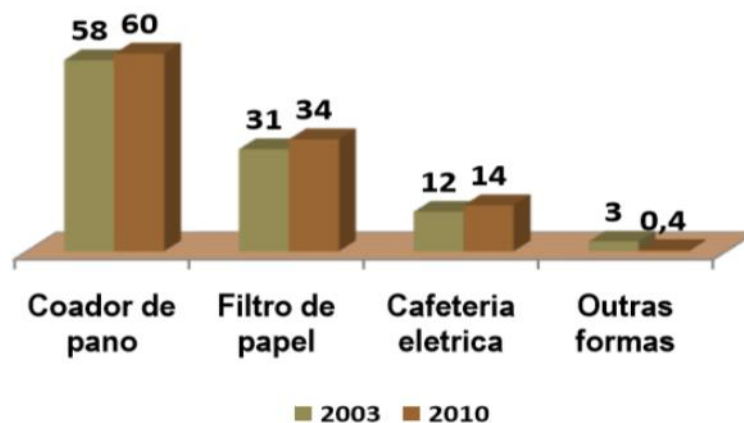
Figura 1 - Evolução de consumo de bebidas no Brasil, em porcentagem, nos anos de 2003 e 2010.



Fonte: ABIC, 2010, baseada em 1460 (2003) e 1680 (2010) entrevistas.

Na pesquisa de 2010 (ABIC, 2010), também foi apontado o preparo de café filtrado como a forma mais utilizada, seja empregando filtro de pano (60%) ou de papel (34%) (Figura 2).

Figura 2 - Formas de preparo da bebida café por consumidores no Brasil, em porcentagem, informada nos anos de 2003 e 2010.



Fonte: ABIC, 2010, baseada em 1328 (2003) e 1593 (2010) entrevistas.

Em enquete mais recente da associação, que permaneceu no portal da ABIC e contou com a participação espontânea de mais de 7 mil pessoas,

observou-se uma alteração nesse quadro. O café filtrado continuou sendo citado como a forma mais usual de consumo, mas o uso de filtro de papel (45%) foi a forma de preparo mais frequente, e na sequência o filtro de pano (25%). Interessante observar que apareceram citados, já com valores expressivos, os cafés espressos de dose individual, preparados a partir de café torrado e moído (13%) ou por sachês e cápsulas (11%), indicando uma modificação na tendência de forma de consumo (ABIC, 2015). Estima-se que a venda de máquinas para cafés em cápsulas no Brasil avançou de 100 mil em 2011 para 146 mil em 2012 (REVISTA CAFEICULTURA, 2014). Hoje são aproximadamente 700 mil máquinas ativas e para 2017 é estimado um crescimento de 17% (FIGUEIRÓ, 2014). O café em dose única é uma das grandes tendências para o consumo da bebida (SANTOS; SILVA; CASTRO JUNIOR, 2012; FIGUEIRÓ, 2014).

O consumo de café solúvel, apesar do apelo da facilidade de preparo, ainda é baixo, sendo citados valores de 8% (ABIC, 2010) (Figura 3).

Figura 3 - Formas e locais de consumo da bebida café no Brasil.



	EM CASA	FORA DE CASA
	2010	2010
	%	%
Moido/coado/filtrado	97	94
Instantâneo/ solúvel	8	14
Capuccino instantâneo	4	8
Capuccino não instantâneo	2	7
Expresso	7	18
Especiais	1,2	3,3

Fonte: ABIC, 2010, baseada em 1593 entrevistas.

3.2 DIFERENTES PREPAROS DE BEBIDAS DE CAFÉ

O consumo de café é muito popular na Europa, bem como nos Estados Unidos e no Brasil, mas os tipos de preparo das bebidas estão associados a hábitos e culturas dos países de forma individual. As formas de preparação de café, vão desde métodos tradicionais domésticos simples para métodos de extração sofisticados realizados com equipamentos modernos. A adição de água ao café,

produzindo a bebida café, pode ocorrer por filtragem, percolação, prensagem, fervura e pressão (PETRACCO, 2001; HATZOLD, 2012; ABIC, 2015).

Na filtragem, o café torrado e moído é acondicionado em um filtro, de papel ou de pano, que está acoplado a um suporte no formato de cone, e a água quente (temperatura inferior a de ebulição) é adicionada por cima do pó. Este método também é conhecido por gotejamento e é muito utilizado na cultura brasileira, por meio de coadores caseiros e cafeteiras elétricas (PETRACCO, 2001; SEBRAE, 2013; ABIC, 2015).

Na percolação coloca-se água na parte inferior de um recipiente chamado de cafeteira italiana ou mocha, e adiciona-se o café torrado e moído em um filtro metálico que é acoplado ao compartimento inferior da cafeteira. A água ao entrar em ebulição, pressiona a bebida para o suporte superior da cafeteira (Figura 4, item a) (PETRACCO, 2001; NAKID; BOTELHO, 2013; ABIC, 2015).

Na prensagem, usa-se a cafeteira *french press*, onde é colocado o café torrado e moído e, na sequência, a água quente (temperatura inferior a de ebulição). Após um tempo determinado, introduz-se um filtro que é pressionado por um êmbolo que separa o pó da bebida de café (Figura 4, item b) (NAKID; BOTELHO, 2013; SEBRAE, 2013; ABIC, 2015).

O café fervido pode ser preparado na forma de café escandinavo, pela adição do café torrado e moído em um recipiente com água em ebulição e decantação da bebida antes do consumo. Outro tipo de café fervido é o café turco, onde o café torrado e moído é adicionado em um tipo de cafeteira chamado *cezve* ou *ibrik*, com água já adoçada. O café é fervido por 2 ou 3 vezes seguidas, retirando o *cezve* do fogo entre uma ebulição e outra, e antes do consumo, decanta-se a bebida (Figura 4, item c) (PETRACCO, 2001; LIMA et al., 2010; HATZOLD, 2012).

Figura 4 – Cafeteiras utilizadas no preparo dos cafés mochas, *french press* e turco.



Fonte: Adaptado de SEBRAE, 2013.

O café espresso é obtido por pressão. Neste preparo, o café torrado e moído é acondicionado em um suporte de uma máquina especializada, que sofre uma pressão de água (geralmente de 9 a 15 bar em máquinas domésticas), por um curto período de tempo, gerando uma bebida de corpo intenso com uma camada de espuma em cima (PETRACCO, 2001; HATZOLD, 2012).

O café instantâneo ou solúvel é fabricado pela extração dos sólidos solúveis do café torrado. Após quebra dos grãos torrados, os grânulos do produto são submetidos a processos de extração com água quente por percolação em colunas, concentração e secagem. Para o preparo da bebida, os grânulos do produto são misturados com água quente (temperatura inferior a de ebulição) (CLARKE, 2001; HATZOLD, 2012).

Cada forma de preparo difere quanto às características sensoriais, assim como quanto ao conteúdo de alguns dos constituintes químicos da bebida de café (PETRACCO, 2001; MARTINS et al., 2005; NISETEO et al., 2012; HATZOLD, 2012; RODRIGUES; BRAGNOLO, 2013; CAPORASO et al., 2014).

3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ E SAÚDE

O café apresenta uma mistura complexa de muitos compostos químicos diferentes. Sua composição é influenciada pela genética, sistema de cultivo, forma de colheita, processo de secagem, manipulação e conservação do grão, armazenamento e processo de torra (MONTEIRO; TRUGO, 2005; KITZBERGER et al., 2013; KITZBERGER; SCHOLZ; BENASSI, 2014). Alterações na composição influenciam diretamente na qualidade sensorial da bebida (SILVA et al., 2005) e no potencial de efeitos benéficos à saúde decorrente de sua ação antioxidante, assim como a prevenção de diversas doenças crônicas degenerativas (HIGDON; FREI, 2006; NKONDJOCK, 2009; ESQUIVEL; JIMENEZ, 2012).

De forma geral, considerando-se as diferentes espécies e variedades de café, estima-se que o grão verde apresente em média 55 % de carboidratos, com redução de cerca de 15 % durante o processo de torra (WANG; LIM, 2015) e teor de proteínas de 11 a 13 % no grão verde e 13 a 15 % no torrado (WEI; TANOKURA, 2015). O teor de lipídios no café verde varia de 9% a 18%, com um aumento relativo após a torra (de 11 a 20%) (LAGO, 2001; WEI; TANOKURA, 2015).

A cafeína é um alcaloide associado a qualidade de bebidas de café, contribuindo para a seu gosto amargo. O café é a principal fonte de cafeína na alimentação humana. A literatura mostra controvérsias sobre a ação da cafeína e seus efeitos na saúde humana, mas recentemente vários efeitos positivos têm sido destacados. A cafeína atua estimulando o sistema nervoso central levando a melhorias do estado de alerta, energia, capacidade de concentração e diminuição da sonolência e do cansaço (GLADE, 2010). Sua ingestão tem sido ainda inversamente associada ao risco do desenvolvimento da doença de Parkinson, Alzheimer e diabetes tipo 2 (ROSS et al., 2000; LINDSAY et al., 2002; TUOMILEHTO et al., 2004; SALAZAR-MARTINEZ et al., 2004; MEJIA; RAMIREZ-MARES, 2014).

Os ácidos clorogênicos são compostos fenólicos formados pela esterificação do ácido quínico com um ou mais ácidos hidroxicinâmicos (ácido cafeico, ferúlico e *p*-cumárico) (FARAH; DONANGELO, 2006). No café, participam da formação de aroma e sabor durante o processo de torra contribuindo para a qualidade do produto final (FARAH et al., 2006). O café verde é uma das principais fontes de ácidos clorogênicos. Esses compostos são instáveis à altas temperaturas, sendo parcialmente degradados durante o processo de torra (FARAH et al., 2005; PERRONE; FARAH; DONANGELO, 2012; MILLS et al., 2013). Os ácidos clorogênicos possuem alta atividade antioxidante (MOREIRA et al., 2005; GOMEZ-RUIZ; LEAKE; AMES, 2007) e tem efeitos benéficos à saúde, como a redução do risco do desenvolvimento de diabetes tipo 2 (VAN DIJK et al., 2009), redução da pressão arterial beneficiando a saúde cardiovascular (MUBARAK et al., 2012), bem como efeitos positivos sobre o humor e função cognitiva (CROPLEY et al., 2012).

As melanoidinas são produzidas pela reação de *Maillard* durante o processo de torra. Constituem cerca de 23 % do café torrado (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012) contribuindo para a forte capacidade antioxidante observada em bebidas de café (BORRELI et al., 2002; ALMEIDA; BENASSI, 2011; CORSO, 2013; VIGNOLI et al., 2014). Os ácidos clorogênicos degradados durante o processo de torra são incorporados na estrutura das melanoidinas do café (BEKEDAM et al., 2008; PERRONE; FARAH; DONANGELO, 2012).

A trigonelina é um alcaloide que contribui para a qualidade sensorial e nutricional do café por meio da formação de produtos de degradação durante a torra. Entre esses produtos, estão os derivados do pirol e piridina (DE MARIA;

MOREIRA; TRUGO, 1999; ABRAHÃO et al., 2008) e o ácido nicotínico (HIGDON; FREI, 2006; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; DE MARIA; MOREIRA, 2011).

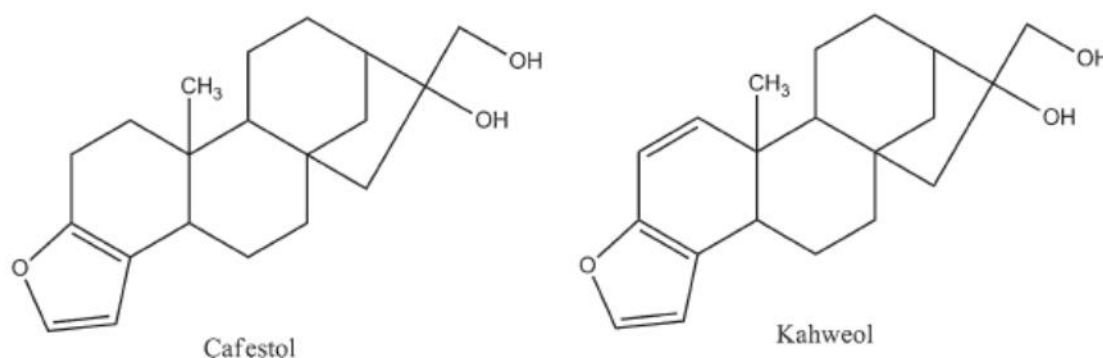
Além do ácido nicotínico, a vitamina E também está presente em bebidas de café e bem como diversos minerais, incluindo o magnésio, sódio e potássio (HIGDON; FREI, 2006; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2010; FARAH, 2012; OLIVEIRA et al., 2012).

A fração lipídica do café é composta principalmente por triacilgliceróis (75%) e diterpenos (20%), compostos que destacam-se pela influência na qualidade da bebida e funcionalidade (SPEER; KOLLING-SPEER, 2001), e serão discutidos com detalhes no item a seguir.

3.4 DITERPENOS NO CAFÉ

Caveol e cafestol, principais diterpenos do café, são álcoois pentacíclicos da família dos caurenos encontrados na matéria insaponificável nas formas livres e esterificadas com ácidos graxos. Os compostos diterpênicos possuem estrutura similar, diferindo apenas por uma dupla ligação apresentada pelo caveol entre os carbonos 1 e 2 (LAGO, 2001; KURZROCK; SPEER, 2001; SPEER; KOLLING-SPEER, 2001; BENASSI; DIAS, 2015) (Figura 5).

Figura 5 - Estrutura química dos diterpenos cafestol e caveol.



Fonte: Kurzrock e Speer (2001).

O cafestol está presente no café arábica e no café canéfora. O caveol está presente no café arábica, mas existe divergência nas informações da literatura quanto ao café canéfora: alguns autores reportam que está presente em

pequenas quantidades e outros mencionam ausência do componente (KURZROCK; SPEER, 2001; SPEER; KOLLING-SPEER, 2006; DIAS et al., 2010). Além destes compostos, o composto 16-O-metilcafestol também foi identificado, sendo descrito como presente apenas em café canéfora (SPEER; KOLLING-SPEER, 2006).

Durante o processo de torra, os diterpenos podem sofrer degradação e gerar novos compostos tais como dehidrocafestol, dehidrocaveol, caveal, cafestol, isocaveol, e dehidroisocaveol (KURZROCK; SPEER, 2001; SPEER; KOLLING-SPEER, 2006) sendo a concentração dos derivados formados dependentes da intensidade da torra (DIAS et al., 2014). Apesar da formação de dehidroderivados, foi reportado por Dias et al. (2014), que os teores de cafestol e caveol (em mg/100g base seca) mantiveram-se inalterados com o processo de torra, provavelmente devido ao aumento proporcional na concentração de lipídios durante o processo de torra.

Quanto aos efeitos na saúde, a ação hipercolesterolêmica dos diterpenos tem sido reportada (HIGDON; FREI, 2006; BONITA et al., 2007; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; CANO-MARQUINA; TARÍN; CANO, 2013). Weusten-Van Der Wouw et al. (1994) investigaram o efeito das frações lipídicas do café sobre os lipídios séricos em humanos. No estudo, indivíduos que consumiram 2 g de óleo contendo caveol e cafestol durante seis semanas tiveram um aumento do colesterol sérico. Os autores concluíram que os diterpenos eram os responsáveis por este efeito, que foi principalmente atribuído ao cafestol. A literatura reporta que a cada 2 mg de cafestol consumido ocorre um aumento de 1 mg/dL no nível de colesterol sérico (WEUSTEN-VAN DER WOUW et al., 1994; URGERT et al., 1995).

Recentemente, os compostos diterpênicos têm sido mais destacados pelos efeitos benéficos à saúde dos consumidores. Kim, Jung e Jeong (2004) sugeriram que os diterpenos possuem propriedades antiinflamatórias e anticancerígenas. Foi reportado que o caveol possui ação antiinflamatória e preveniu *in vitro* a aterosclerose, pela inibição da adesão de monócitos às células endoteliais, considerada como a base para a resposta inflamatória observada em várias doenças (KIM et al., 2006).

Cavin et al. (2002) observaram em tecidos de animais e culturas de células humanas que os diterpenos possuem atuação na prevenção de vários tipos de câncer, como no fígado, rim, pulmão e tecidos intestinais. Este efeito preventivo foi relacionado à estimulação da atividade da glutational-S-transferase, que é uma

enzima de desintoxicação no processo de carcinogênese. Também foi relatado que os compostos conferem proteção contra a aflatoxina B1, associada ao desenvolvimento de câncer (CAVIN et al., 2001).

Lee e Jeong (2007) relataram a atividade antioxidante do caveol e cafestol em células induzidas a oxidação por peróxido de hidrogênio. O efeito hepatoprotetor do caveol e cafestol foi observado por Lee, Choi e Jeong (2007), que constataram que os compostos reduziram a incidência de lesões hepáticas induzidas pelo tetracloreto de carbono.

Higgins et al. (2008) reportaram que caveol e cafestol conferem proteção contra o composto carcinogênico acroleína. Choi et al. (2011) verificaram que cafestol induziu a apoptose em células renais e células de cânceres, podendo ser indicado como um agente preventivo e potencialmente eficaz contra o câncer, inclusive o câncer renal. Oh et al. (2009) relataram, a capacidade de caveol para induzir a apoptose em células cancerígenas, concluindo que o composto era potencialmente eficaz na prevenção da leucemia. Cárdenas, Quesada e Medina (2014) relataram que o caveol inibiu o crescimento de células cancerígenas, destacando as células do câncer de mama.

Em estudo realizado por Wang et al. (2012), o cafestol mostrou-se um potente inibidor da angiogênese (fundamental para desenvolvimento de câncer) exercendo efeitos em vários processos importantes durante a angiogênese, incluindo a regulação da atividade das proteínas quinase de adesão focal e Akt e, conseqüentemente, inibindo a proliferação de células endoteliais (essenciais no início da angiogênese) e produção de óxido nítrico.

Com relação a concentração de caveol e cafestol em produtos de café, poucos dados dos compostos diterpênicos estão disponíveis na literatura para cafés brasileiros. De Souza et al. (2010) analisaram 38 amostras comerciais de café torrado e moído, provavelmente *blends* de café arábica e canéfora, e relataram concentrações de 410 a 460 mg/100g de cafestol e de 400 a 720 mg/100g de caveol. Campanha, Dias e Benassi (2010) estudaram cafés arábica e canéfora com diferentes graus de torra. Os autores relataram que o cafestol variou de 360 a 478 mg/100g no café arábica e de 163 a 275 mg/100g no canéfora, e o teor de caveol variou de 661 a 866 mg/100g nos cafés arábica, não sendo observado sua presença nos cafés canéfora. Estudando cafés arábica torrados de 4 cultivares diferentes,

Kitzberger et al. (2013) observaram níveis de 246 a 668 mg/100g de cafestol e 439 a 1096 mg/100g de caveol.

Para bebidas de café, Urgert et al. (1995) foram os primeiros autores a discutir como a forma de preparo da bebida afeta a concentração dos compostos cafestol e caveol, propondo que bebidas que não são filtradas apresentam um teor de diterpenos maior do que as que são filtradas, devido à retenção desses compostos no filtro. O café turco apresentou o teor de caveol de 0,1 a 10,7 mg/60 mL e, o de cafestol de 0,5 a 10,0 mg/60 mL. No café *french press*, o caveol variou de 2,6 a 8,0 mg/150 mL e cafestol de 2,3 a 5,5 mg/150 mL, e no café escandinavo, o teor de caveol variou de 1,1 a 14,6 mg/dose e o de cafestol de 0,8 a 12,1 mg/dose (volume da dose não informado). Para cafés espressos coletados em bares e restaurantes na Itália, observou-se teores de caveol de 0,2 a 3,9 mg/150 mL e de cafestol de 0,2 a 2,9 mg/150 mL, e outros países europeus, relatou-se teores de caveol de zero até 3,9 mg/150 mL e de cafestol de zero até 3,1 mg/150 mL.

Gross, Jaccaud e Huggett (1997) realizaram análises em bebidas de café comerciais da Suíça e relataram teores de diterpenos no café fervido (7,2 mg de cafestol e caveol/150 mL), turco (5,3 mg de cafestol/60 mL e 5,4 mg de caveol/60 mL) e mocha (2,3 mg de cafestol e caveol/300 mL). Os menores teores foram observados no café filtrado em filtro de papel (0,02 mg de cafestol e caveol/200 mL), espresso (teores de cafestol de 0,06 a 1,0 mg/60 mL e, caveol, de 0,09 a 1,0 mg/60 mL) e no café instantâneo (0,1 a 0,3 mg de cafestol e caveol/170 mL).

Del Castillo, Herraiz e Blanch (1999) relataram maiores níveis de cafestol e caveol em amostras de bebida de cafés comerciais na Espanha, onde constataram no café *french press* teores de caveol de 26,6 mg/100 mL e, cafestol, 27,9 mg/100 mL; no café escandinavo, 66,6 mg de caveol/100 mL e 61,5 mg de cafestol/100 mL, no café filtrado, 2,5 mg de caveol/100 mL e 1,1 mg de cafestol/100 mL e em cafeteira elétrica, 10,0 mg de caveol/100 mL e 13,9 mg de cafestol/100 mL.

Sridevi, Giridhar e Ravishankar (2011) analisaram diferentes métodos de preparo da bebida café da Índia e outros países vizinhos. Os autores constataram a presença de diterpenos em maiores níveis no *french press* (19,7 mg de cafestol/150 mL e 17,2 mg de caveol/150 mL), café turco (7,3 mg de cafestol/60 mL e 8,3 mg de caveol/60 mL), espresso (6,0 mg de cafestol/60 mL e 5,1 mg de caveol/60 mL) e mocha (6,86 mg de cafestol/60 mL e 4,6 mg de caveol/60 mL). Os

menores níveis foram encontrados em cafés filtrados (de 1,18 a 1,76 mg de cafestol/150 mL e de 0,37 a 0,86 mg de caveol/150 mL).

Silva et al. (2012) relataram níveis de cafestol e caveol em amostras de bebidas de café preparadas por diferentes formas em Portugal. Os autores constataram teores mais baixos do que os geralmente descritos por outros autores para café *french press* (0,01 mg de caveol/dose e 0,6 mg de cafestol/dose), café espresso (caveol variou de 0,06 a 0,4 mg/dose e cafestol de 0,2 a 0,8 mg/dose), café solúvel (caveol variou de 0,01 a 0,06 mg/dose e cafestol de 0,04 a 0,2 mg/dose) e café filtrado (caveol não foi detectado e o teor de cafestol foi de 0,06 mg/dose) (volume das doses não foi informado para nenhum dos preparos).

Zhang, Linforth e Fisk (2012) avaliaram cafestol em bebidas de café, relatando maiores teores em café *french press* (4,1 a 8,5 mg/160 mL) e escandinavo (4,1 a 7,7 mg/160 mL) e menores em café tipo mocha (cafestol variou de 1,1 a 2,0 mg/60 mL) e no café turco (cafestol variou de 1,4 a 2,5 mg/60 mL).

Os resultados mostram a variabilidade nos teores de diterpenos em bebidas de café, atribuídas principalmente à forma do preparo, que varia de acordo com os costumes de cada país e dependente do mercado consumidor, mas também a dependência com a matéria-prima e o processo de torra. Outro problema observado é a dificuldade de comparação entre os dados, que no geral, não existe padronização ou informação da concentração de sólidos das bebidas estudadas. Com exceção do trabalho de Gross, Jaccaud e Huggett (1997), não são reportados teores desses compostos para bebidas de espresso preparados a partir de cápsulas comerciais e poucos dados com os preparos mais usuais entre os brasileiros, demonstrando a importância de um estudo envolvendo amostras de bebidas de café na forma que são consumidas no país e conforme a tendência de consumo.

3.5 QUANTIFICAÇÃO DE DITERPENOS EM BEBIDAS DE CAFÉ

As técnicas de Cromatografia Gasosa (CG) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) foram as mais citadas na quantificação de caveol e cafestol em bebidas de café.

Urgert et al. (1995) quantificaram caveol e cafestol em bebidas de café, realizando saponificação a 80 °C utilizando hidróxido de potássio adicionado em etanol e com extração dos insaponificáveis empregando éter di-isopropílico. Para

a quantificação, empregaram CG com uma coluna de sílica fundida (25 m x 0,22 mm); forno com temperatura inicial de 70 °C por 2,5 min, sendo aumentada até 285 °C, a uma taxa de 30 °C por min, mantida durante 6,75 min; gás de transporte: hidrogênio; pressão 100 kPa; gás de compensação: nitrogênio; injeção *splitless* após 2,5 min com vazão de purga do injetor de 100 mL/min a 300 °C; temperatura do detector de ionização de chama: 305 °C. A confirmação da identidade dos compostos foi realizada empregando espectrometria de massas.

Silva et al. (2012) propuseram extração empregando saponificação direta das amostras com hidróxido de potássio a 80 °C e a fração insaponificável foi extraída com éter dietílico anidrido e éter metil terc-butílico. Utilizaram CLAE com coluna Lichrocart RP 18 (250 × 4 mm, 5 µm) e coluna de guarda (4 x 4 mm, 5 µm); gradiente linear de 60 % acetonitrila e 40 % de água (35 min) e detecção a 220 nm.

Outros autores também determinaram os teores de diterpenos em bebidas de café por CLAE empregando diferentes condições cromatográficas (NAIDOO et al., 2011; SRIDEVI; GIRIDHAR; RAVISHANKAR, 2011; ZHANG; LINFORTH; FISK, 2012).

Não há trabalhos na literatura em que os diterpenos tenham sido quantificados empregando-se Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (CLUE).

REFERÊNCIAS

ABIC. Associação Brasileira da Indústria de Café. 2015. Disponível em: <www.abic.com.br>. Acesso em 17 de março de 2015.

ABIC. Associação Brasileira da Indústria de Café. 2010. **Tendências de consumo de café, VIII, 2010**. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publicue/media/EST_PESQTendenciasConsumo2010.pdf>. Acesso em 17 de março de 2015.

ABRAHÃO, S.A.; PEREIRA, R.G.F.A.; LIMA, A.R.; FERREIRA, E.B.; MALTA, M.R. Compostos bioativos em café integral e descafeinado e qualidade sensorial da bebida, **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.43, n.12, p.1799-1804, 2008.

ALMEIDA, M.B.; BENASSI, M.T. Atividade antioxidante e estimativa do teor de melanoidinas em cafés torrados comerciais, **Semina**, Londrina, v. 32, n. 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, R.C. CASAL, S.; OLIVEIRA, B. Tocopherols in coffee brews: Influence of coffee species, roast degree and brewing procedure, **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 23, n. 8, p. 802-808, 2010.

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

BENASSI, M.T.; DIAS, R.C.E. Assay of Kahweol and Cafestol in Coffee. In: PREEDY, V.R. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: London, 2015. p 995-1005.

BONITA, J.S.; MANDARANO, M.; SHUTA, D.; VINSON, J. Coffee and cardiovascular disease: In vitro, cellular, animal, and human studies, **Pharmacological Research**, London, v. 55, n. 3, p. 187-198, 2007.

BORRELLI, R.C.; VISCONTI, A.; MENNELLA, C.; ANESE, M.; FOGLIANO, I. Chemical Characterization and Antioxidant Properties of Coffee Melanoidins, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 50, n. 22, p. 6527–6533, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Estratégico para o Desenvolvimento do Setor Cafeeiro Período: 2012/2015**. Brasília, 2012. Disponível em:
<http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/12375_pedscafeeiro_2012_a_2015_-_versao_final.pdf>. Acesso em 18 de março de 2015.

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

CAI, L.; MA, D.; ZHANG, Y.; LIU, Z; WANG, P. The effect of coffee consumption on serum lipids: a meta-analysis of randomized controlled trials. **European Journal of Clinical Nutrition**, London, v. 66, n.8, p. 872–877, 2012.

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

CANO-MARQUINA; TARÍN; CANO, The impact of coffee on health, **Maturitas**, Limerick, v. 75, n. 1, p. 7-21, 2013.

CAPORASO, N.; GENOVESE, A.; CANELA, M.D.; CIVITELLA, A.; SACCHI, R. Neapolitan coffee brew chemical analysis in comparison to espresso, moka and American brews. **Food Research International**, United Kingdom, v. 61, p. 152-160, 2014.

CÁRDENAS, C.; QUESADA, A.R.; MEDINA, M.Á. Insights on the antitumor effects of kahweol on human breast cancer: decreased survival and increased production of reactive oxygen species and cytotoxicity, **Biochemical and Biophysical Research Communications**, Nova York, v. 447, n. 3, p. 452-458, 2014.

CAVIN, C.; HOLZHÄUSER, D.; SCHARF, G.; CONSTABLE, A.; HUBER, W. W.; SCHILTER, B. Cafestol and kahweol, two coffee specific diterpenes with anticarcinogenic activity. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 40, n. 8, p.1155-1163, 2002.

CAVIN, C., MACE, K., OFFORD, E.A., SCHILTER, B. Protective effects of coffee diterpenes against aflatoxin B₁-induced genotoxicity: Mechanisms in rat and human cells. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 39, n. 6, p. 549–556, 2001.

CLARKE, R. J. Technology III: Instant coffee. In: CLARKE, R.J.; VITZSTHUM, O.G. (Eds.). **Coffee Recent Developments**, 1 Ed. Blackwell, Oxford, 2001. p 125-139.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. 2015. **Acompanhamento da Safra Brasileira. Café: safra 2015, primeiro levantamento**. Brasília. Disponível em:<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_01_14_11_57_33_bol_etim_cafe_janeiro_2015.pdf >. Acesso em 18 de março de 2015.

CORRÊA, T.A.F.; ROGERO, M.M.; MIOTO B.M.B.D.; TARASOUTCHI, D.B.S.; TUDA. V.L.B.S.; CÉSAR, L.A.M.; TORRES, E.A.F.S. Paper-filtered coffee increases cholesterol and inflammation biomarkers independent of roasting degree: A clinical trial. **Nutrition**, Burbank, v. 29, n. 7, p. 977–981, 2013.

CORSO, M.P. **Café solúvel enriquecido com antioxidantes naturais do café verde : estudo de mercado, desenvolvimento e caracterização**. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000186804>>. Acesso em: 18 de março de 2015.

CROPLEY, V.; CROFT, R.; SILBER, B.; NEALE, C.; SCHOLEY, A.; STOUGH, C.; SCHMITT, J. Does coffee enriched with chlorogenic acids improve mood and cognition after acute administration in healthy elderly? A pilot study, **Psychopharmacology**, Berlin, v. 219, n.3, p. 737–749, 2012.

CHOI, M.J.; PARK, E.J.; OH, J.H.; MIN, K.-J.; YANG, E.S.; KIM, Y.H.; LEE, T.J.; KIM, S. H.; CHOI, Y.H.; PARK, J.-W.; KWON, T.K. Cafestol, a coffee-specific diterpene, induces apoptosis in renal carcinoma Caki cells through down-regulation of anti-apoptotic proteins and Akt phosphorylation, **Chemico-Biological Interactions**, Amsterdam, v. 190, n. 2–3, p. 102-108, 2011.

CHU, Y-F.; CHEN, Y.; BLACK, R.M.; BROWN, P.H.; LYLE, B.J.; LIU, R.H.; OU, B.; Type 2 diabetes-related bioactivities of coffee: assessment of antioxidant activity, NFκB inhibition, and stimulation of glucose uptake. **Food Chemistry**, Barking, v. 124, n.2, p. 914–920, 2011.

DEL CASTILLO, M. L. R., HERRAIZ, M., BLANCH, G. P. Rapid analysis of cholesterol-elevating compounds in coffee brews by off-line high performance liquid chromatography/high resolution gas chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 47, n. 4, p. 1525-1529, 1999.

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.; TRUGO, L.C. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química nova**, São Paulo, v.22, n. 2, p. 209-217, 1999.

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.

DIAS, R. C. E.; CAMPANHA, F.G.; VIEIRA, L. G. E.; FERREIRA, L. P.; POT, D.; MARRACCINI, P.; BENASSI, M. T. Evaluation of kahweol and cafestol in coffee tissues and roasted coffee by a new high-performance liquid chromatography methodology. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**, Washington, v.58, n.1, p. 88–93, 2010.

DIAS, R.C.E.; FARIA-MACHADO, A.F.; MERCADANTE, A. Z.; BRAGAGNOLO, N. BENASSI, M.T. Roasting process affects the profile of diterpenes in coffee, **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 239, n. 6, p. 961-970, 2014.

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

FARAH, A. Coffee Constituents. In: CHU, Y.F. (Ed.). **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: Wiley-Blackwell, 2012. p 21-58.

FARAH, A.; DE PAULIS, T.; TRUGO, L.C.; MARTIN, P.R. Effect of Roasting on the Formation of Chlorogenic Acid Lactones in Coffee, **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 5, p. 1505–1513, 2005.

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

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

FIGUEIRÓ, I. Cápsulas: Pra frente é que se anda. **Jornal do café**. ABIC, v. 186, p. 22-24, 2014.

FREEDMAN, N.D.; PARK, Y.; ABNET C. C.; HOLLENBECK, A. R.; SINHA R. Association of coffee drinking with total and cause-specific mortality. **The New England Journal of Medicine**, Waltham, v. 366, n. 20, p. 1891-1904, 2012.

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

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

GLADE, M. J. Caffeine — Not just a stimulant, **Nutrition**, London, v. 26, n. 10, p. 932–938, 2010.

GOMEZ-RUIZ, J.A.; LEAKE D.S.; AMES, J.M. In vitro antioxidant activity of coffee compounds and their metabolites, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 55, n. 20 p. 6962–6969, 2007.

GROSS, G.; JACCAUD, E.; HUGGETT, A. C. Analysis of the content of the diterpenes cafestol and kahweol in coffee brews. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 35, n. 6, p. 547-554, 1997.

HATZOLD, T. 2012. Introduction. In: CHU, Y.F. (Ed.). **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: Wiley-Blackwell, 2012. p 1-20.

HIGDON, J.; FREI, B. Coffee and Health: A Review of Recent Human Research, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 46, n. 2, p. 101–123, 2006.

HIGGINS, L.G.; CAVIN, C.; ITOH, K.; YAMAMOTO, M.; HAYES, J.D. Induction of cancer chemopreventive enzymes by coffee is mediated by transcription factor Nrf2. Evidence that the coffee-specific diterpenes cafestol and kahweol confer protection against acroleína. **Toxicology and Applied Pharmacology**, Nova York, v. 226, n. 3, p. 328 – 337, 2008.

ICO. International Coffee Organization. **Monthly coffee market report - August 2012.**, 2012. Disponível em: <<http://dev.ico.org/documents/cmr-0812-e.pdf>>. Acesso em 18 de março de 2015.

ICO. International Coffee Organization. **World coffee trade (1963 – 2013): A review of the markets, challenges and opportunities facing the sector**, 2014. Disponível em: <<http://www.ico.org/news/icc-111-5-r1e-world-coffee-outlook.pdf>>. Acesso em 18 de março de 2015.

KIM, J.Y., JUNG, K.S., JEONG, H.G., Suppressive effects of the kahweol and cafestol on cyclooxygenase-2 expression in macrophages. **FEBS Letters**, Amsterdam, v. 569, n. 1-3, p. 321–326, 2004.

KIM, H. G.; KIM, J. Y.; HWANG, Y. P.; LEE, K. J.; LEE, K. Y.; KIM, D H.; KIM, D. H.; JEONG, H. G. The coffee diterpenes kahweol inhibits tumor necrosis factor- α -induced expression of cell adhesion molecules in human endothelial cells. **Toxicology and Applied Pharmacology**, San Diego, v. 217, n. 3, p. 332-341, 2006.

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

KITZBERGER, C.S.G.; SCHOLZ, M.B.S.; BENASSI, M.T. Bioactive compounds content in roasted coffee from traditional and modern *Coffea arabica* cultivars grown under the same edapho-climatic conditions, **Food Research International**, Essex, v. 61, p. 61-66, 2014.

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

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

LEE, K. J.; CHOI, J.H.; JEONG, H. G. Hepatoprotective and antioxidant effects of the coffee diterpenes kahweol and cafestol on carbon tetrachloride-induced liver damage in mice. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 45, n.11, p. 2118-2125, 2007.

LEE, K. J.; JEONG, H. G. Hepatoprotective protective effects of kahweol and cafestol against hydrogen peroxide-induced oxidative stress and DNA damage. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 137, n. 2, p. 80–87, 2007.

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.

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

MARTINS, M.C.M.; SILVA, C.O.; BUCKERIDGE, M.S.; VIEIRA, C.C.J. Carboidratos na bebida do café preparado sob diferentes processos, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n.2, p. 382-386, 2005.

MEJIA, E.G.; RAMIREZ-MARES, M.V. Impact of caffeine and coffee on our health, **Trends in Endocrinology and Metabolism**, Nova York, v. 25, n.10, 2014.

MILLS, C.E.; ORUNA-CONCHA, M.J.; MOTTRAM, D.S.; GIBSON, G.R.; SPENCER, J.P.E. The effect of processing on chlorogenic acid content of commercially available coffee, **Food Chemistry**, Barking, v. 141, n. 4, p. 3335-3340, 2013.

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.

MOREIRA, D.P.; MONTEIRO, M.C.; RIBEIRO-ALVES, M.; DONANGELO, C.M.; TRUGO, L.C. Contribution of chlorogenic acids to the iron-reducing activity of coffee beverages, **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 5, p. 1399–1402, 2005.

MUBARAK, A.; BONDONNO, C.P.; LIU, A.H.; CONSIDINE, M.J.; RICH, L.; MAS, E.; CROFT, K.C.; HODGSON, J.M. Acute effects of chlorogenic acid on nitric oxide status, endothelial function, and blood pressure in healthy volunteers: a randomized trial, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 60, n. 36, p. 9130–9136, 2012.

MURIEL, P.; ARAUZ, J. Coffee and liver diseases, **Fitoterapia**, Milano, v. 81, n. 5, p. 297-305, 2010.

NAIDOO, N.; CHEN, C.; REBELLO, S. A.; SPEER, K.; TAI, E. S.; LEE, J.; BUCHMANN S.; KOELLING-SPEER, I.; VAN DAM, R. M. Cholesterol-raising diterpenes in types of coffee commonly consumed in Singapore, Indonesia and India and associations with blood lipids: A survey and cross sectional study. **Nutrition Journal**, London, v. 10, p. 48, 2011.

NAKID, M.A.C.; BOTELHO, S.L. **Cafeteira francesa de cerâmica**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Design) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1305/1/CT_CODES_2012_2_03.pdf>. Acesso em: 18 de março de 2015.

NISETEO, T.; KOMES, D.; BELSCAK-CVITANOVIC, A.; HORZIC, D.; BUDEC, M. Bioactive composition and antioxidant potential of different commonly consumed coffee brews affected by their preparation technique and milk addition, **Food Chemistry**, Barking, v. 134, n. 4, p. 1870-1877, 2012.

NKONDJOCK, A. Coffee consumption and the risk of cancer: An overview, **Cancer Letters**, Virgínia, v. 277, n. 2, p. 121-125, 2009.

OH, J.H.; LEE, J.T.; YANG, E.S.; CHANG, J.-S.; LEE, D.S.; KIM, S.H.; CHOI, Y.H.; JONG- PARK, W.; KWON, T.K. The coffee diterpene kahweol induces apoptosis in human leukemia U937 cells through down-regulation of Akt phosphorylation and activation of JNK. **Apoptosis**, London, v. 14, n. 11, p. 1378–1386, 2009.

OLIVEIRA, M.; CASAL, S.; MORAIS, S.; ALVES, C.; DIAS, F.; RAMOS, S.; MENDES, E.; DELERUE-MATOS, C.; OLIVEIRA, M.B.P.P. Intra- and interspecific mineral composition variability of commercial instant coffees and coffee substitutes: Contribution to mineral intake, **Food Chemistry**, Barking, v. 130, n. 3, p. 702-709, 2012.

PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C.M. Influence of Coffee Roasting on the Incorporation of Phenolic Compounds into Melanoidins and Their Relationship with Antioxidant Activity of the Brew, **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 60, n. 45, p. 4265–4275, 2012.

PETRACCO, M. Technology IV: Beverage preparation: Brewing trends for the new millennium. In: CLARKE, R.J.; VITZSTHUM, O.G. (Eds.). **Coffee Recent Developments**, 1 Ed. Blackwell, Oxford, 2001, p. 140-164.

REVISTA CAFEICULTURA. 2015. Disponível em: <<http://www.revistacafeicultura.com.br/index.php?tipo=lista>>. Acesso em 18 de março de 2015.

RODRIGUES, N.P.; BRAGAGNOLO, N. Identification and quantification of bioactive compounds in coffee brews by HPLC–DAD–MSⁿ, **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 32, n. 2, p. 105-115, 2013.

ROSS, G.W.; ABBOTT, R.D.; PETROVITCH, H.; MORENS, D.M.; GRANDINETTI, A.; TUNG, K.-H.; TANNER, C.M.; MASAKI, K.H.; BLANCHETTE, P.L.; CURB, J.D.; POPPER, J.S.; WHITE, L.R. Association of coffee and caffeine intake with the risk of Parkinson disease, **The Journal of the American Medical Association**, Barcelona, v. 283, n. 20, p. 2674–2679, 2000.

SALAZAR-MARTINEZ, E.; WILLETT, W.C.; ASCHERIO, A.; MANSON, J.E.; LEITZMANN, M.F.; STAMPFER, M.J.; HU, F.B. Coffee Consumption and Risk for Type 2 Diabetes Mellitus, **Annals of Internal Medicine**, Filadélfia, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2004.

SANTOS, P.H.A.; SILVA, E.C.; CASTRO JUNIOR, L.G. **Introdução ao mercado de café em dose única e perspectivas para o Brasil**. BUREAU DE INTELIGÊNCIA COMPETITIVA DO CAFÉ. Lavras, 2012. Disponível em: <<http://www.icafebr.com.br/publicacao/Relatorio%20Dose%20Unica.pdf>>. Acesso em 18 de março de 2015.

SEBRAE. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. 2013 **Informações de mercado sobre café gourmet e orgânico**. Brasília. Disponível em: <[http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/b12a2ea45fc51a93806e218524d08ba4/\\$File/4535.pdf](http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/b12a2ea45fc51a93806e218524d08ba4/$File/4535.pdf)>. Acesso em 16 de março de 2015.

SILVA, E.A.; MAZZAFERA, P.; BRUNINI, O.; SAKAI, E.; ARRUDA, F.B.; MATTOSO, L.H.C.; CARVALHO, C.R.L.; PIRES, R.C.M. The influence of water management and environmental conditions on the chemical composition and beverage quality of coffee beans. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Rio de Janeiro, v.17, n. 2, p. 229-238, 2005.

SILVA, J. A.; BORGES, N.; SANTOS, A.; ALVES, A. Method validation for cafestol and kahweol quantification in coffee brews by HPLC-DAD. **Food Analytical Methods**, Berlin, v.5, n. 6, p. 1404-1410, 2012.

SPEER, K., KOLLING-SPEER, Lipids. In: CLARKE, R.J.; VITZSTHUM, O.G. (Eds.). **Coffee Recent Developments**, 1 Ed. Blackwell, Oxford, 2001. p 33-49.

SPEER, K., KOLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean. **Brazilian Journal Plant Physiology**, Rio de Janeiro, v.18 n.1, p. 201–216, 2006.

SRIDEVI, V. GIRIDHAR, P., RAVISHANKAR, G.A. Evaluation of roasting and brewing effect on antinutritional diterpenes-cafestol and kahweol in coffee. **Global Journal of Medical Research**, Wakefield, v.11, n. 5, p. 16-22, 2011.

TAO K.-S.; WAN, W.; WANG, L.; CAO, D.-Y.; LI, Y.-Q.; WU, S.-X.; DOU, K.-F. The multifaceted mechanisms for coffee's anti-tumorigenic effect on liver. **Medical Hypotheses**, Kidlington, v. 71, n. 5, p. 730–736, 2008.

TUOMILEHTO, J.; HU, G.; BIDEL, S.; LINDSTROM, J.; JOUSILAHTI, P. Coffee Consumption and Risk of Type 2 Diabetes Mellitus Among Middle-aged Finnish Men and Women, **The Journal of the American Medical Association**, Barcelona, v. 291, n.10, p. 1213-1219, 2004.

URGERT, R.; VAN DER WEG, G.; KOSMEIJER-SCHUIL, T. G.; VAN DE BOVENKAMP, P.; HOVENIER, R.; KATAN, M.B. Levels of the cholesterol-elevating diterpenes cafestol and kahweol in various coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 43, n. 8, p. 2167-2172, 1995.

VAN DIJK, A.E.; OLTHOF, M.R.; MEEUSE, J.C.; SEEBUS, E.; HEINE, R.J.; VAN DAM RM. Acute effects of decaffeinated coffee and the major coffee components chlorogenic acid and trigonelline on glucose tolerance, **Diabetes Care**, Alexandria, v. 32, n. 6, p. 1023-1025, 2009.

VIGNOLI, J.A.; VIEGAS, M.C.; BASSOLI, D.G.; BENASSI, M.T. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, Essex, v. 61, p. 279–285, 2014.

WANG, S.; YOON, Y.C.; SUNG, M.-J.; HUR, H.-J.; PARK, J.-H. Antiangiogenic properties of cafestol, a coffee diterpene, in human umbilical vein endothelial cells, **Biochemical and Biophysical Research Communications**, San Diego, v. 421, n. 3, p. 567-571, 2012.

WANG, X.; LIM, L-T. Physicochemical characteristics of roasted coffee. In: PREEDY, V.R. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: London, 2015. p 247-263.

WEI, F.; TANOKURA, M. Chemical changes in the components of coffee beans during roasting. In: PREEDY, V.R. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: London, 2015. p 83-90.

WEUSTEN-VAN DER WOUW, M.P.; KATAN, M.B.; VIANI, R.; HUGGETT, A.C.; LIARDON R.; LUND-LARSEN, P.G.; THELLE, D.S.; AHOLA I.; ARO A.; MEYBOOM, S.; BEYNEN, A.C. Identity of the cholesterol-raising factor from boiled coffee and its effects on liver function enzymes. **Journal of Lipid Research**, Bethesda, v. 35, n. 8, p. 721-733, 1994.

ZHANG, C.; LINFORTH, R.; FISK, I.D. Cafestol extraction yield from different coffee brew mechanisms. **Food Research International**, Essex, v.49, n.1, p. 27-31, 2012.

CAPÍTULO II

TEORES DE DITERPENOS EM BEBIDAS DE CAFÉ ESPRESSO DE CÁPSULAS COMERCIAIS

RESUMO

O objetivo do trabalho foi quantificar os diterpenos caveol e cafestol em bebidas de café preparadas a partir de cápsulas comerciais para espresso. Foram avaliadas bebidas de quatro tipos de cápsulas do mercado brasileiro, com 5 repetições de preparo. As cápsulas apresentavam diferenças na quantidade e tipo de café torrado e moído empregado (*blends* de café arábica e robusta ou cafés 100% arábica), e nas condições de tempo e volume de extração (doses de 35 a 120 mL) preconizadas pelo fabricante. As bebidas apresentaram de 1,42 a 4,88 g de sólidos por 100 mL, e observou-se redução na concentração de sólidos extraídos com o aumento no tempo/volume de extração. A variação nos teores de diterpenos entre preparos foi inferior a 30%. Observou-se teores de 0,47 a 1,04 mg de caveol e 0,38 a 0,92 mg de cafestol por dose, correspondentes a faixa de 0,40 a 2,96 mg de caveol por 100 mL e 0,32 a 2,62 mg de cafestol por 100 mL. A porcentagem de diterpenos extraídos variou de 1,85 a 4,27 % para caveol e 1,87 a 4,16 % para cafestol. Considerando-se os teores de cafestol, há indicação que o consumo moderado de café preparado a partir de cápsulas comerciais não implicaria em efeito hipercolesterolêmico.

Palavras chave: caveol, cafestol, café arábica, café robusta, *blends*, extração, CLUE.

1 INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais populares do mundo. O Brasil ocupa a posição de segundo maior consumidor de café, além de ser o maior produtor e exportador mundial (BRASIL, 2012; ICO, 2014). Apesar do produto já possuir seu espaço consolidado no mercado, novas formas de comercialização para o preparo da bebida são estratégias importantes para o aumento de consumo. Ainda, é observada uma mudança no perfil dos consumidores de café que estão intensificando o consumo da bebida com produtos diferenciados e de alto padrão de qualidade (ABIC, 2015; FIGUEIRÓ, 2014a).

Bebidas de café podem ser preparadas de diferentes maneiras, dependendo da cultura e hábitos do consumidor. Um dos preparos mais conhecidos é o espresso, preparado sob pressão em doses individuais, e que deve ser

consumido no momento da extração. No Brasil, tende a ser mais consumido fora de casa e é mais apreciado após o almoço e lanche da tarde (ABIC, 2010).

Cápsulas para o preparo de café espresso são uma das principais tendências mundiais da indústria de café. Proporcionam ao consumidor a praticidade e qualidade de uma cafeteria numa forma de consumo doméstico. Entre os brasileiros, o consumo desse produto ainda é recente e baixo (cerca de 1%), comparativamente a outras formas de preparo mais tradicionais como o café filtrado. No entanto, tem sido observada uma evolução em mercados da Europa e Estados Unidos; em países como França e Suíça o consumo de café em cápsulas chega atualmente a 30%. No Brasil, a comercialização de café em cápsulas aumentou 52,4% entre 2013 e 2014. Em dezembro de 2014, iniciou-se a construção da primeira grande planta de cápsulas de café no Brasil, com uma expectativa de produção de 360 milhões de cápsulas por ano a partir do segundo semestre de 2015 (SANTOS; SILVA; CASTRO JUNIOR, 2012; O GIGANTE, 2013; FIGUEIRÓ, 2014b; INOVAÇÕES, 2014; LISBOA, 2014; NESTLÉ, 2014; BUREAU DE INTELIGÊNCIA COMPETITIVA DO CAFÉ, 2015).

Efeitos benéficos a saúde tem sido observados com o consumo moderado de café, devido a presença de muitos componentes bioativos (HIGDON; FREI, 2006; MURIEL; ARAUZ, 2010; ESQUIVEL; JIMENEZ, 2012; FREEDMAN et al., 2012). Os diterpenos caveol e cafestol, presentes na fração lipídica do café, têm sido estudados tanto pelos seus efeitos indesejáveis na elevação do colesterol sérico como pelas suas propriedades antioxidantes, antiinflamatórias e anticarcinogênicas (URGERT et al., 1995; CAVIN et al., 2002; KIM et al., 2006; LEE; JEONG, 2007; TAO et al., 2008; CÁRDENAS; QUESADA; MEDINA, 2015).

A literatura reporta teores de caveol e cafestol para diferentes preparos de café, incluindo bebidas de café espresso, mas observa-se uma grande variação nos valores. Para caveol foram relatados teores de zero até 13,2 mg/100 mL e para cafestol de zero até 10 mg/100 mL (URGERT et al., 1995; GROSS, JACCAUD; HUGGETT, 1997; SRIDEVI; GIRIDHAR; RAVISHANKAR, 2011).

É importante destacar que a comparação de resultados da literatura tem sido dificultada pela ausência de informações importantes nas pesquisas, como as concentrações de sólidos das bebidas e as espécies de café que foram empregadas nos preparos. Com exceção do trabalho de Gross, Jaccaud e Huggett

(1997), não são reportados teores desses compostos para bebidas de espresso preparados a partir de cápsulas comerciais.

Tendo em vista, os efeitos da ingestão de diterpenos a saúde dos consumidores e o crescimento no consumo e disponibilidade de cápsulas de café torrado e moído, o objetivo deste trabalho foi determinar o teor de cafeol e cafestol em quatro bebidas de café preparadas a partir de cápsulas comerciais para espresso disponíveis no mercado brasileiro.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 CÁPSULAS DE CAFÉ TORRADO E MOÍDO

Foram avaliados cápsulas de café torrado e moído (4 amostras: A, B, C e D) de um mesmo fabricante, obtidas em mercado brasileiro, no período de janeiro a julho de 2014. As cápsulas foram comercializadas em embalagem de papel, com conteúdo de 16 cápsulas. As cápsulas apresentavam diferenças quanto a massa de café torrado e moído (de 6 a 8 g), e com relação a matéria prima empregada, variando entre *blends* de café arábica e robusta e cafés 100% arábica (Tabela 1).

Tabela 1 - Caracterização das cápsulas.

Cápsulas	Massa (g)	Informação da embalagem*
A	7,5	Arábica e Robusta
B	8	Arábica e Robusta
C	6	100 % Arábica
D	7	100 % Arábica

* Espécies de café que compunham os produtos

As cápsulas denominadas A, B, C e D originaram as bebidas com as mesmas denominações. Para o preparo das bebidas foi empregada uma máquina de espresso compatível com as cápsulas, que operava com pressão de 15 bar. As bebidas foram preparadas respeitando-se a instrução do fabricante quanto ao volume (de 35 a 120 mL). O preparo das bebidas foi realizado em quintuplicata. Após o preparo, as bebidas foram congeladas durante 24 horas a -18 °C para posterior liofilização. As bebidas foram caracterizadas quanto ao teor de sólidos

extraídos (determinado pela diferença de peso da bebida pronta para o consumo e da bebida liofilizada) para o cálculo das concentrações.

Foram quantificados os teores de caveol e cafestol no material empregado para o preparo das bebidas (café torrado e moído presente nas cápsulas) e nas bebidas originadas.

A porcentagem de diterpenos extraídos foi calculada utilizando a fórmula: [concentração do diterpeno na bebida (mg/dose) / concentração do diterpeno na cápsula (mg/cápsula)] ×100.

2.2 REAGENTES, PADRÕES E EQUIPAMENTOS

Foram utilizados para a extração e preparo da fase móvel: hidróxido de potássio P.A. (Synth, BRASIL), etanol 96% (Impex, BRASIL), terc-butil metil éter P.A. (Vetec, BRASIL) e acetonitrila grau HPLC (Fisher Scientific, EUA). A água empregada para preparo de padrões e soluções foi obtida por sistema de purificação e filtração (Elga, Purelab option-Q, EUA). As fases móveis e amostras foram filtradas em membranas de 0,22 µm (Millipore, EUA). Empregou-se padrões de caveol e cafestol (Axxora, San Diego, EUA) certificados por Alexis Biochemicals com pureza de 98 % (Lausen, Suíça).

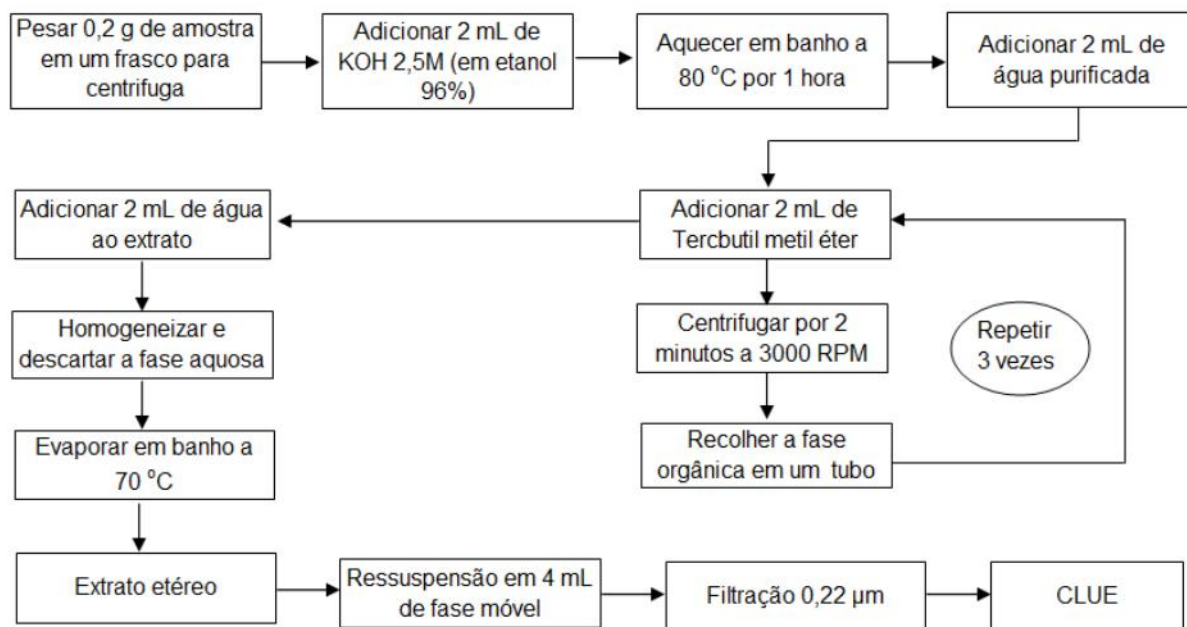
Para análise de cor, foi empregado um colorímetro (Konica Minolta CR400, Osaka, JAPÃO), com geometria 45/0 e iluminante D65. Para secagem das bebidas, empregou-se um liofilizador (Christ Alpha 2-4 LD plus, Osterode am Harz, ALEMANHA) operando a temperatura de -32 °C por aproximadamente 72 horas até peso atingir um peso constante. Para análise cromatográfica foi utilizado um cromatógrafo a líquido de ultra eficiência (Acquity UPLC®System, Waters, EUA), equipado com um injetor automático de amostras, bomba quaternária, forno e detector com arranjo de diodos, controlado pelo software *Empower 3*.

2.3 EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CAVEOL E CAFESTOL

A extração de caveol e cafestol foi feita segundo Dias et al. (2010) (Figura 1). A análise cromatográfica foi baseada no método de Dias et al (2010), originalmente desenvolvido para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), mas

adaptando-se as condições cromatográficas para cromatografia líquida de ultra eficiência (CLUE) (Tabela 2).

Figura 1 - Fluxograma para a extração de caveol e cafestol.



Fonte: Adaptado de Dias et al. (2010).

Tabela 2 - Condições cromatográficas para análise de caveol e cafestol.

Condições cromatográficas		
Fase estacionária	Kinetex 2.6 µm C18 Phenomenex, 150 x 4,6 mm	
Fase móvel	Composição	Acetonitrila: Água (55:45)
	Vazão	1,2 mL / minuto
	Eluição	Isocrática
Deteccção	UV	230 nm (cafestol) e 290 nm (caveol)
Tempo		4 min
Temperatura		25 °C

A identificação dos compostos foi feita no próprio cromatógrafo, comparando-se os tempos de retenção e o espectro no UV dos solutos eluídos com padrões. A quantificação foi feita por padronização externa, construindo curvas de calibração, para ambos os compostos, na faixa de 2 a 160 µg/mL, com 6 pontos em duplicata ($r^2 \geq 0,999$, $p < 0,001$).

2.4 ANÁLISE DE DADOS

Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA), considerando a bebida (proveniente de diferentes cápsulas e com diferenças no volume e tempo de preparo) como causa de variação, e teste de Tukey ($p \leq 0,05$) empregando o programa STATISTICA 7.0 (Statsoft, Tulsa, EUA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cafés torrados e moídos, correspondentes a cada tipo de cápsula, foram caracterizados quanto a luminosidade e teores de caveol e cafestol (Tabela 3).

Tabela 3 – Características do café torrado e moído empregado nas cápsulas.

Cápsulas	Luminosidade*	Caveol (mg/g)**	Cafestol (mg/g)**
A	25,1 ^{bc} ± 0,5	3,25 ^c ± 0,06	2,95 ^{bc} ± 0,03
B	25,9 ^b ± 0,3	3,63 ^b ± 0,05	3,22 ^b ± 0,06
C	27,3 ^a ± 0,1	4,14 ^a ± 0,05	3,66 ^a ± 0,06
D	24,9 ^c ± 0,2	3,49 ^{bc} ± 0,12	2,81 ^c ± 0,09

* Média e DP de 3 repetições ** Média e DP de 2 repetições
Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si ($p \leq 0,05$).

Observou-se diferença estatística na luminosidade (de 24,64 a 27,37) (Tabela 3). Os valores estavam na faixa dos descritos por Campanha, Dias e Benassi (2010) para cafés arábica e robusta de torra média (de 20,1 a 28,9) e superiores aos reportados por De Souza et al. (2010) (entre 19,3 e 21,3) para cafés torrados e moídos comerciais brasileiros, de torra média/escuro ou escuro.

Os cafés diferiram estatisticamente quanto aos teores de diterpenos, observando valores de caveol de 3,25 a 4,14 mg/g e de cafestol, de 2,81 a 3,66 mg/g (Tabela 3). Em cafés comerciais brasileiros, De Souza et al. (2010) relataram teores de caveol entre 1,3 e 8,0 mg/g e cafestol entre 2,5 e 5,5 mg/g.

Os teores de sólidos variaram de 1,42 a 4,88 g/100 mL (Tabela 4) notando-se uma redução na concentração de sólidos conforme o aumento no tempo/volume de extração das bebidas, o que também foi observado por Caprioli et al. (2012) para bebidas de cafés espressos tradicionais. Considerando-se as doses

de consumo de cada bebida (de 35 a 120 mL) preconizadas pelo fabricante, os teores de sólidos (g/dose) mantiveram-se numa faixa de 1,43 a 1,74 (Tabela 4).

Tabela 4 - Condições de extração (tempo e volume) e teor de sólidos das bebidas de cápsulas de café expresso.

Bebidas	Tempo de extração (s)	Dose / Volume extraído (mL)	Sólidos (g/dose)*	Sólidos (g/100 mL)*
A	8	35	1,71 ^a ± 0,06	4,88 ^a ± 0,09
B	11	50	1,74 ^a ± 0,03	3,48 ^b ± 0,04
C	16	60	1,43 ^b ± 0,01	2,42 ^c ± 0,03
D	22	120	1,69 ^a ± 0,03	1,42 ^d ± 0,04

*média e DP de 5 repetições

Médias seguidas por letras diferentes na coluna diferem significativamente entre si ($p \leq 0,05$).

No geral, poucos dados da literatura informam os teores de sólidos em bebidas de café. Para bebidas de espresso de cápsulas, Parenti et al. (2014) relataram de 6,61 e 6,97 g de sólidos/100 mL, superiores ao obtidos com o mesmo café extraído por um sistema espresso convencional (5,94 g/100 mL). Para bebidas preparadas em máquinas de espresso tradicionais, são relatados teores de 1,4 a 32,6 g/100 mL (PETRACCO, 2001; MARTINS et al., 2005; VIGNOLI, 2009; CAPRIOLI et al., 2012; CAPORASO et al., 2014; VITTORI et al., 2015).

Com a liofilização das bebidas foi possível calcular a concentração de diterpenos expressas em mg/g de sólidos. Os teores caveol variaram de 0,20 a 0,76 mg/g de sólidos e, os de cafestol, de 0,17 a 0,68 mg/g de sólidos (Tabelas 5 e 6).

Tabela 5 - Teores de caveol em bebidas obtidas de cápsulas de cafés espressos.

Bebidas	Caveol			
	mg/g de sólidos*	mg/100 mL*	mg/dose*	CV (%)**
A	0,61 ^a (0,38-0,76)	2,96 ^a (1,95-3,70)	1,04 ^a (0,65-1,29)	26,17
B	0,54 ^a (0,44-0,60)	1,89 ^b (1,52-2,10)	0,95 ^a (0,76-1,05)	14,18
C	0,32 ^b (0,28-0,37)	0,77 ^c (0,69-0,89)	0,46 ^b (0,41-0,53)	9,52
D	0,28 ^b (0,20-0,34)	0,40 ^c (0,28-0,48)	0,47 ^b (0,34-0,57)	20,97

* Média de 5 repetições e faixa de variação. **CV: variação entre cinco extrações.

Descrição das bebidas na Tabela 4; Doses: A (35 mL), B (50 mL), C (60 mL) e D (120 mL).

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si ($p \leq 0,05$).

Tabela 6 - Teores de cafeol em bebidas obtidas de cápsulas de cafés expressos.

Bebidas	Cafeol			
	(mg/g de sólidos)*	(mg/100 mL)*	(mg/dose)*	CV (%)**
A	0,54 ^a (0,34-0,68)	2,62 ^a (1,64-3,30)	0,92 ^a (0,57-1,15)	27,02
B	0,47 ^a (0,37-0,53)	1,64 ^b (1,29-1,83)	0,82 ^a (0,65-0,91)	15,12
C	0,28 ^b (0,26-0,32)	0,69 ^c (0,63-0,78)	0,41 ^b (0,38-0,47)	7,93
D	0,22 ^b (0,17-0,27)	0,32 ^c (0,24-0,38)	0,38 ^b (0,33-0,46)	19,38

* Média de 5 repetições e faixa de variação. **CV: variação entre cinco extrações.

Descrição das bebidas na Tabela 4; Doses: A (35 mL), B (50 mL), C (60 mL) e D (120 mL).

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si ($p \leq 0,05$).

Nas condições de preparo preconizadas pelos fabricantes, foram observados teores de 0,47 a 1,04 mg de cafeol e 0,38 a 0,92 mg de cafeol por dose, correspondentes a faixa de 0,40 a 2,96 mg de cafeol por 100 mL e 0,32 a 2,62 mg de cafeol por 100 mL (Tabelas 5 e 6).

Para melhor comparação dos resultados obtidos, os dados disponíveis na literatura foram informados, quando possível, já convertidos em uma base comum (mg/100 mL). Para cafés expressos comercializados em países da Europa, Urgert et al. (1995) relataram concentrações de diterpenos próximas aos valores relatados nesse estudo: os teores de cafeol variaram de zero a 2,6 mg/100 mL e cafeol de zero a 2,1 mg/100 mL. Para cafés expressos preparados com café arábica, os autores relataram teores mais elevados: cafeol de 6,4 a 13,2 mg/100 mL e cafeol de 5,2 a 9,6 mg mg/100 mL. Sridevi, Giridhar e Ravishankar (2011) também reportaram níveis mais elevados dos diterpenos em bebidas de espresso: 8,5 mg de cafeol e 10 mg de cafeol por 100 mL. Buchmann et al. (2010) relataram em cafés expressos concentrações de cafeol de 1 a 3,3 mg/100 mL. Gross, Jaccaud e Hugget (1997) relataram em cafés expressos teor de 1,7 mg/100 mL tanto para cafeol como para cafeol e para cafés expressos preparados com cápsulas comerciais, os autores observaram valores de diterpenos um pouco inferiores aos observados neste estudo, variando de 0,18 a 0,36 mg de cafeol e 0,12 a 0,34 mg de cafeol/100 mL. Silva et al. (2012) observaram em cafés expressos teores de cafeol de 0,06 a 0,4 mg/dose e cafeol de 0,2 a 0,8 mg/dose (volume da dose não informado).

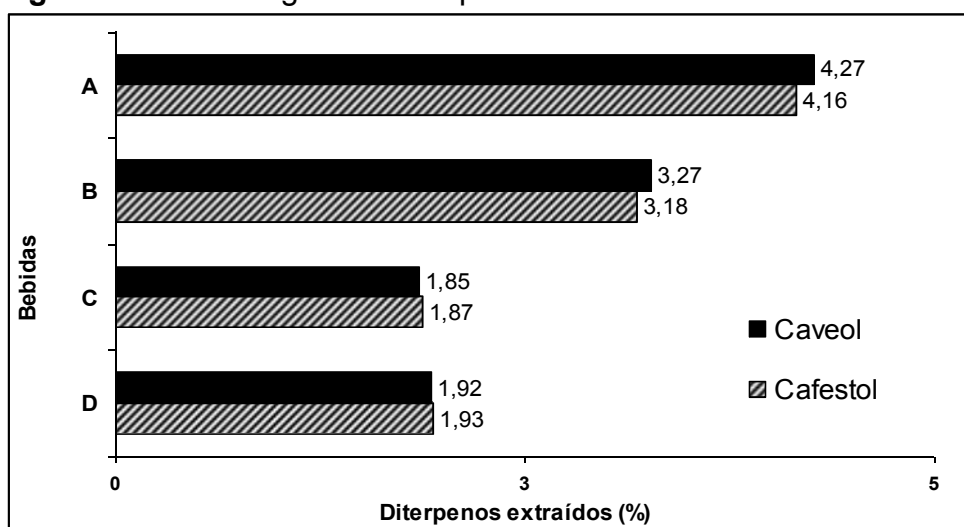
Nas bebidas de espresso deste estudo, considerando-se os valores da faixa de variação, verificam-se variações em torno de 14 vezes nos teores de cafeol e cafeol/100 mL (Tabelas 5 e 6). Para comparação com outros tipos de

preparo, foram observadas variações em até duas vezes das concentrações de caveol e cafestol em bebidas filtradas (WUERGES et al., 2015) e de cafestol em bebidas *french press* e mocha (ZHANG; LINFORTH; FISK, 2012). Urgert et al. (1995) reportaram para café escandinavo variações em torno de 13 vezes nos teores de caveol e 15 vezes nos teores de cafestol, e ainda maiores variações para café turco (cerca de 100 vezes para caveol e 20 vezes para cafestol).

De forma geral, pode-se observar para ambos os compostos nas Tabelas 5 e 6, que há uma menor concentração de diterpenos (de até duas vezes), quando se compara bebidas com maior tempo de extração e volume da dose (bebidas C e D), com aquelas para as quais foi sugerida menor tempo e volume de dose de extração (bebidas A e B), e que também apresentavam uma maior massa de café na cápsula (Tabela 1).

A extração de compostos pode ser melhor visualizada na Figura 2, onde se observa a porcentagem de diterpenos extraídos que apresentou uma variação de 1,85 a 4,27 % para caveol e 1,87 a 4,16 % para cafestol. É interessante observar que independentemente das diferenças no preparo e material, a extração no preparo das cápsulas não foi superior a 5% para os dois compostos (Figura 2). Destacam-se as bebidas A e B, que foram preparadas em doses com volume menor e menor tempo de extração, pelas maiores extrações de diterpenos. Para bebidas preparadas nos estilos turco, escandinavo, *french press* e mocha, foram relatadas extrações de cafestol de 2,5 a 9,0% (ZHANG; LINFORTH; FISK, 2012).

Figura 2 - Porcentagem de diterpenos extraídos.



Porcentagem de diterpenos extraídos = [concentração de caveol/cafestol na bebida (mg/dose) / concentração de caveol/cafestol nas cápsulas (mg/cápsula)] × 100.

Wuerges et al. (2015) relataram concentrações muito inferiores de caveol e cafestol (0,28 mg/100 mL para ambos os compostos) para bebida espresso tradicional originada de um café arábica com teor de diterpenos (4,04 mg de caveol e 3,18 mg de cafestol por g de café) e concentração de sólidos (2,46 g/100 mL) dentro da mesma faixa das bebidas de cápsulas do estudo (Tabelas 4, 5 e 6). Uma das causas dessa diferença, bem como das diferenças observadas na extração para bebidas a partir de diferentes cápsulas, poderia ser a variabilidade da moagem do café. Sehat, Montag e Speer (1993) observaram em bebidas de espresso que a moagem mais fina, apresentou menor extração de compostos lipídicos.

Os valores do coeficiente de variação (CV), comparando 5 preparos independentes, permitem observar que a variação dos teores de diterpenos nas bebidas para cada tipo de cápsula foi inferior a 30%. A bebida A mostrou maior variabilidade (CV 26,17% e 27,02% para caveol e cafestol) e CVs de 7,93% a 20,97% foram observados na demais amostras (Tabelas 5 e 6).

Mesmo considerando os efeitos desejáveis da ingestão de diterpenos já amplamente descritos na literatura, para cafés espresso uma maior extração pode ser preocupante pelo efeito hipercolesterolêmico dos compostos, notadamente cafestol (WEUSTEN-VAN DER WOUW et al., 1994; URGERT et al., 1995; HIGDON; FREI, 2006).

A bebida A, que se destacou pela alta concentração de diterpenos e maior extração (Tabelas 5 e 6, Figura 2), possui um teor médio de cafestol de 0,92 mg por dose de café expresso. Mesmo considerando que houvesse uma variação de aumento de 30% nesse valor, para aumentar o colesterol em aproximadamente 5 mg/dL, conforme estimativa relatada por Urgert et al. (1995), seria então necessário o consumo em torno de 9 doses diárias da bebida A. Para a bebida D, com baixa extração e concentração média de 0,38 mg de cafestol por dose (Tabela 6 e Figura 2), o aumento só ocorreria com o consumo de aproximadamente 20 doses diárias.

Em pesquisa realizada pela ABIC (2010) observa-se um consumo médio de 5,5 xícaras de café espresso diariamente. Assim poucas doses diárias de café possivelmente não terão efeito indesejável sobre os níveis de colesterol. No caso de bebidas com maior extração, como a amostra A, cabe ressaltar que em paralelo à maior extração de diterpenos (Tabelas 5 e 6), ocorre maior extração de sólidos (Figura 2), assim ingestão moderada de café diariamente fornece uma quantidade de diterpenos que podem contribuir com os diversos efeitos benéficos já

relatados e provavelmente de outros bioativos de impacto positivo na saúde (MURIEL; ARAUZ, 2010; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012).

4 CONCLUSÃO

Observou-se variação no teor de diterpenos em cápsulas comerciais de café torrado e moído para espresso assim como nas bebidas originadas a partir deste produto. As bebidas de café feitas a partir de cápsulas para as quais os fabricantes preconizaram um menor volume de preparo apresentaram os teores mais elevados de cafeol e cafestol.

Considerando-se a extração observada para os diterpenos, nesse tipo de preparo, há indicação que o consumo moderado de café preparado a partir de cápsulas comerciais implicaria na ingestão de cafestol em níveis inferiores ao necessário para efeito hipercolesterolêmico.

REFERÊNCIAS

ABIC. Associação Brasileira da Indústria de Café. 2015. Disponível em: <www.abic.com.br>. Acesso em 09 de março de 2015.

ABIC. Associação Brasileira da Indústria de Café. 2010. **Tendências de consumo de café, VIII, 2010**. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publico/media/EST_PESQTendenciasConsumo2010.pdf>. Acesso em 03 de março de 2015.

BENASSI, M.T.; DIAS, R.C.E. Assay of kahweol and cafestol in coffee. In: PREEDY, V.R. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: London, 2015. p 995-1005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Estratégico para o Desenvolvimento do Setor Cafeeiro Período: 2012/2015**. Brasília, 2012. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/12375_pedscafeeiro_2012_a_2015_-_versao_final.pdf>. Acesso em 03 de março de 2015.

BUCHMANN, S.; ZAHM, A.; KOLLING-SPEER, I.; SPEER, K. Lipids in coffee brews - impact of grind size, water temperature, and coffee/water ratio on cafestol and the carboxylic acid-5-hydroxytryptamides. In: 23th International Scientific Colloquium on Coffee (ASIC), Bali, 2010.

BUREAU DE INTELIGÊNCIA COMPETITIVA DO CAFÉ. **Relatório internacional de tendências do café**. v. 3, n. 12, 2015. Disponível em:

<<http://www.icafebr.com.br/publicacao2/Relatorio%20v.3%20n.12.pdf>>. Acesso em 09 de março de 2015.

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

CAPORASO, N.; GENOVESE, A.; CANELA, M.D.; CIVITELLA, A.; SACCHI, R. Neapolitan coffee brew chemical analysis in comparison to espresso, moka and American brews. **Food Research International**, Essex, v. 61, n. 1, p. 152-160, 2014.

CAPRIOLI, G.; CORTESE, M.; CRISTALLI, G.; MAGGI, F.; ODELLO, L.; RICCIUTELLI, M.; SAGRATINI, G.; SIROCCHI, V.; TOMASSONI, G.; VITTORI, S. Optimization of espresso machine parameters through the analysis of coffee odorants by HS-SPME-GC MS. **Food Chemistry**, Barking, v. 135, n. 3, p. 1127-113, 2012.

CÁRDENAS, C.; QUESADA, A.R.; MEDINA, M.Á. Kahweol, a coffee diterpene with anti-inflammatory properties. In: PREEDY, V.R. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: London, 2015. p 627-632.

CAVIN, C.; HOLZHÄUSER, D.; SCHARF, G.; CONSTABLE, A.; HUBER, W. W.; SCHILTER, B. Cafestol and kahweol, two coffee specific diterpenes with anticarcinogenic activity. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 40, n. 8, p.1155-1163, 2002.

De SOUZA, R.M.N.; CANUTO, G.A.B.; DIAS, R.C.E.; BENASSI, M.T. Teores de compostos bioativos em cafés torrados e moídos comerciais. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n. 4, p. 885-890, 2010.

DIAS, R.C.E.; CAMPANHA, F.G.; VIEIRA, L.G.E.; FERREIRA, L.P.; POT, D.; MARRACCINI, P.; BENASSI, M. T. Evaluation of kahweol and cafestol in coffee tissues and roasted coffee by a new high-performance liquid chromatography methodology. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**, Washington, v.58, n.1, p. 88–93, 2010.

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

FIGUEIRÓ, I. Uma categoria madura. **Jornal do café**. ABIC, v. 186, p. 16-17, 2014a.

FIGUEIRÓ, I. Cápsulas: Pra frente é que se anda. **Jornal do café**. ABIC, v. 186, p. 22-24, 2014b.

FREEDMAN, N.D.; PARK, Y.; ABNET C. C.; HOLLENBECK, A. R.; SINHA R. Association of coffee drinking with total and cause-specific mortality. **The New England Journal of Medicine**, Waltham, v. 366, n. 20, p. 1891-1904, 2012.

GROSS, G.; JACCAUD, E.; HUGGETT, A. C. Analysis of the content of the diterpenes cafestol and kahweol in coffee brews. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 35, n. 6, p. 547-554, 1997.

HIGDON, J.; FREI, B. Coffee and Health: A Review of Recent Human Research. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 46, n. 2, p. 101–123, 2006.

ICO. International Coffee Organization. **World coffee trade (1963 – 2013): A review of the markets, challenges and opportunities facing the sector**, 2014. Disponível em: <<http://www.ico.org/news/icc-111-5-r1e-world-coffee-outlook.pdf>>. Acesso em 10 de março de 2015.

INOVAÇÕES QUE ENCANTAM. **Jornal do café**, v. 187, p. 18-23, 2014.

KIM, H. G.; KIM, J. Y.; HWANG, Y. P.; LEE, K. J.; LEE, K. Y.; KIM, D. H.; KIM, D. H.; JEONG, H. G. The coffee diterpenes kahweol inhibits tumor necrosis factor- α -induced expression of cell adhesion molecules in human endothelial cells. **Toxicology and Applied Pharmacology**, San Diego, v. 217, n. 3, p. 332-341, 2006.

LEE, K. J.; JEONG, H. G. Hepatoprotective effects of kahweol and cafestol against hydrogen peroxide-induced oxidative stress and DNA damage. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 137, n. 2, p. 80–87, 2007.

LISBOA, A. G1 Grande Minas. **Nestlé lança pedra fundamental de fábrica de cápsulas de café em MG**, 2014. Disponível em: <<http://g1.globo.com/mg/grande-minas/noticia/2014/12/nestle-lanca-pedra-fundamental-de-fabrica-de-capsulas-de-caffe-em-mg.html>>. Acesso em 26 de fevereiro de 2015.

MARTINS, M.C.M.; SILVA, C.O.; BUCKERIDGE, M.S.; VIEIRA, C.C.J. Carboidratos na bebida do café preparado sob diferentes processos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n.2, p. 382-386, 2005.

MURIEL, P.; ARAUZ, J. Coffee and liver diseases. **Fitoterapia**, Milano, v. 81, n. 5, p. 297-305, 2010.

NESTLÉ LANÇA EM MINAS PEDRA FÁBRICA DE CÁPSULAS DE CAFÉ. **Revista Exame**, 2014. Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/geral/noticias/nestle-lanca-em-minas-gerais-pedra-fundamental-de-fabrica-de-capsulas-de-caffe>>. Acesso em: 26 de fevereiro de 2015.

O GIGANTE VAI ACORDAR? **EmbalagemMarca**, v. 169, p. 38-42, 2013.

PARENTI, A.; GUERRINI, L.; MASELLA, P.; SPINELLI, S.; CALAMAI, L.; SPUGNOLI, P. Comparison of espresso coffee brewing technique. **Journal of Food Engineering**, London, v. 121, p. 112-117, 2014.

PETRACCO, M. Technology IV: Beverage preparation: Brewing trends for the new millennium. In: CLARKE, R.J.; VITZSTHUM, O.G. (Eds.). **Coffee Recent Developments**, 1 Ed. Blackwell, Oxford, 2001, p. 140-164.

SANTOS, P.H.A.; SILVA, E.C.; CASTRO JUNIOR, L.G. **Introdução ao mercado de café em dose única e perspectivas para o Brasil**. BUREAU DE INTELIGÊNCIA COMPETITIVA DO CAFÉ. Lavras, 2012. Disponível em:

<<http://www.icafebr.com.br/publicacao/Relatorio%20Dose%20Unica.pdf>>. Acesso em 01 de março de 2015.

SEHAT, N.; MONTAG, A.; SPEER, K. Lipids in the coffee brew. In: International Scientific Colloquium on Coffee (ASIC), Montpellier, 1993.

SILVA, J. A.; BORGES, N.; SANTOS, A.; ALVES, A. Method validation for cafestol and kahweol quantification in coffee brews by HPLC-DAD. **Food Analytical Methods**, Berlin, v.5, n. 6, p. 1404-1410, 2012.

SRIDEVI, V. GIRIDHAR, P., AND RAVISHANKAR, G.A. Evaluation of roasting and brewing effect on antinutritional diterpenes-cafestol and kahweol in coffee. **Global Journal of Medical Research**, Wakefield, v.11, n. 5, p. 16-22, 2011.

TAO K.-S.; WAN, W.; WANG, L.; CAO, D.-Y.; LI, Y.-Q.; WU, S.-X.; DOU, K.-F. The multifaceted mechanisms for coffee's anti-tumorigenic effect on liver. **Medical Hypotheses**, Kidlington, v. 71, n. 5, p. 730–736, 2008.

URGERT, R.; VAN DER WEG, G.; KOSMEIJER-SCHUIL, T. G.; VAN DE BOVENKAMP, P.; HOVENIER, R.; KATAN, M.B. Levels of the cholesterol-elevating diterpenes cafestol and kahweol in various coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 43, n. 8, p. 2167-2172, 1995.

VIGNOLI, J.A. **Efeito da matéria-prima e do processamento nos compostos bioativos e na atividade antioxidante do café**. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000148700>>. Acesso em: 11 de março de 2015.

VITTORI, S.; CAPRIOLI, G.; CORTESE, M.; SAGRATINI, G. Espresso Machine and Coffee Composition. In: PREEDY, V.R. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: London, 2015. p 255-263.

WEUSTEN-VAN DER WOUW, M.P.; KATAN, M.B.; VIANI, R.; HUGGETT, A.C.; LIARDON R.; LUND-LARSEN, P.G.; THELLE, D.S.; AHOLA I.; ARO A.; MEYBOOM, S.; BEYNEN, A.C.; Identity of the cholesterol-raising factor from boiled coffee and its effects on liver function enzymes. **Journal of Lipid Research**, Bethesda, v. 35, n. 8, p. 721-733, 1994.

WUERGES, K.L.; SANTOS, A.C.F.; VIEGAS, M.C.; BENASSI, M.T. Cafeol e cafestol em bebidas de cafés: comparação entre diferentes preparos (a ser enviado para Food Composition and Analysis). 2015.

ZHANG, C.; LINFORTH, R.; FISK, I.D. Cafestol extraction yield from different coffee brew mechanisms. **Food Research International**, Essex, v.49, n.1, p. 27-31, 2012.

CAPÍTULO III

CAVEOL E CAFESTOL EM BEBIDAS DE CAFÉS: COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES PREPAROS

RESUMO

As bebidas de café são preparadas de forma diferenciadas nas diversas regiões consumidoras do mundo. A forma de preparo influencia a composição química da bebida e, conseqüentemente, o impacto de seu consumo à saúde. Caveol e cafestol, diterpenos presentes no café, são associados tanto a efeitos desejáveis como proteção contra doenças crônicas degenerativas e atividades antioxidante e antiinflamatória, bem como ao aumento do colesterol. O objetivo do trabalho foi comparar o teor de caveol e cafestol em bebidas de café com diferentes preparos (filtro de pano, filtro de papel, espresso e solúvel). As bebidas filtradas e espresso foram produzidas com café arábica com grau de torra médio e granulometria fina, e a bebida de solúvel, a partir de um café solúvel produzido com o mesmo material. Para todos os preparos estudados observou-se baixas concentrações dos compostos: teores na faixa de 0,05 a 0,16 mg de caveol e 0,11 a 0,14 mg de cafestol por dose de 50 mL. A bebida de café solúvel mostrou os menores teores de caveol e ausência de cafestol, sendo atribuída essa redução ao processo de fabricação do café solúvel. Os teores de diterpenos foram similares para a bebida espresso e a filtrada em papel. O uso de coador de pano gerou uma bebida com menor teor de sólidos, mas maior teor de diterpenos (mg/g de sólidos). As concentrações de cafestol observadas indicam que o consumo moderado das bebidas de café nas condições descritas no estudo não implicaria em efeito hipercolesterolêmico.

Palavras chave: Diterpenos, bebidas filtradas, café espresso, café solúvel, café arábica, CLUE.

1 INTRODUÇÃO

Caveol e cafestol, álcoois pentacíclicos da família dos caurenos, são os principais diterpenos do café, constituindo cerca de 20% da fração lipídica. São encontrados na matéria insaponificável nas formas livres e esterificadas com ácidos graxos (KURZROCK; SPEER, 2001; BENASSI; DIAS, 2015).

Atualmente, a pesquisa na área de café tem destacado os efeitos do seu consumo na saúde humana. Entre os compostos presentes na bebida de café, os diterpenos possuem efeitos desejáveis como proteção contra o câncer e substâncias tóxicas, atividade antioxidante e atividade antiinflamatória (CAVIN et al., 2001; CAVIN et al., 2002; KIM et al., 2006; LEE; JEONG, 2007; HIGGINS et al., 2008; OH et al., 2009; CHU et al., 2011; NKONDJOCK, 2012; MURIEL; ARRAUZ,

2012; CÁRDENAS; QUESADA; MEDINA, 2015). No entanto, há também uma comprovada associação entre a ingestão desses compostos, notadamente cafestol, e o aumento do colesterol sérico em humanos (URGERT et al., 1995; HIGDON; FREI, 2006; ALVES; CASAL; OLIVEIRA, 2009; LIMA et al., 2010).

As concentrações de diterpenos em café variam em função da origem geográfica, genética (espécie e variedades) e processamento do produto (SPEER; KOLLING-SPEER, 2006; De SOUZA et al., 2010; CAMPANHA et al., 2010; KITZBERGER et al., 2013; ZANIN, 2014). Mas é importante destacar que o método de preparo influencia de forma significativa no teor de diterpenos da bebida e, conseqüentemente, o impacto à saúde do consumo depende da forma de preparo do café. Os preparos das bebidas são diferentes em diversas regiões do mundo e estão associados a hábitos culturais. Assim, conforme os métodos de preparação das bebidas existem diferenças na concentração de sólidos extraídos, e conseqüentemente, no teor e balanço dos compostos extraídos na bebida (PETRACCO, 2001; HATZOLD, 2012; VITTORI et al., 2015). A literatura destaca que bebidas não filtradas apresentam elevados teores de diterpenos, enquanto que nas bebidas filtradas os valores são reduzidos (URGERT et al., 1995; GROSS, JACCAUD; HUGGETT, 1997; DEL CASTILLO, HERRAIZ; BLANCH, 1999; SRIDEVI; GIRIDHAR; RAVISHANKAR, 2011; NAIDOO et al., 2011; ZHANG; LINFORTH; FISK 2012; SILVA et al., 2012; NILSSON 2015). No Brasil, segundo dados da pesquisa da ABIC (2015), a forma de preparo mais usual é a de bebidas filtradas, com destaque ao uso de filtro de papel (45%), mas também inclui nessa categoria o café preparado com filtro de pano (25%), uma forma de preparo bastante tradicional e muito específica do consumidor brasileiro. A única referência ao preparo de café com filtro de pano, foi feita por Naidoo et al. (2011) que destacou o preparo *Sock*, típico em países asiáticos, num estudo clínico sobre o efeito do café tradicionalmente consumido na Indonésia com o aumento de lipídios séricos, no qual os autores estudaram cafés preparados comercialmente.

Na literatura são descritos teores de diterpenos em bebidas de café com diferentes preparos, mas a comparação de resultados é dificultada, pois usualmente não se menciona a concentração de sólidos das bebidas e/ou outros dados importantes da matéria prima como a espécie do café, o grau de torra e padrão de moagem empregado (NAIDOO et al., 2011; SRIDEVI; GIRIDHAR; RAVISHANKAR, 2011; SILVA et al., 2012). Ainda, a comparação entre bebidas

preparadas com café solúvel e café torrado e moído é particularmente complicada, pelo fato de não se tratar da mesma matéria prima. Diante do exposto, o trabalho teve como objetivo comparar o teor de cafeol e cafestol em bebidas de café filtradas em coador de pano e papel, espresso e solúvel. Destaca-se a falta de informações na literatura sobre o teor de diterpenos em bebidas de café preparadas em filtro de pano, e que nesse trabalho padronizou-se o material de base empregado para produção do café torrado e moído e solúvel, permitindo assim uma comparação efetiva entre preparos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Para obtenção dos cafés torrado e moído e solúvel empregados no preparo das bebidas foi utilizado café *Coffea arabica*. A matéria prima foi fornecida pela empresa Companhia Iguaçu de Café Solúvel (Cornélio Procópio, Paraná, Brasil) e os produtos foram elaborados em planta piloto da empresa. O café foi torrado em torrador piloto Lilla (Brasil), com tempo de processo em torno de 12 minutos, e temperatura de 218 a 223 °C.

Para o preparo das bebidas filtradas e espresso, o café torrado foi moído em moinho (Krupps GVX 2, China), caracterizado por moagem fina conforme padrão de 70% de retenção para peneiras 20 e 30 e 30% de retenção para fundo, (ABIC, 2013). O café torrado e moído foi avaliado usando um colorímetro Konica Minolta CR400 (Osaka, Japão) com geometria 45/0 e iluminante D65, e apresentou luminosidade média de $29,07 \pm 0,56$, sendo caracterizado como produto com grau de torra médio.

Para o preparo do café solúvel, o café torrado foi granulado e processado em planta piloto da Companhia Iguaçu, seguindo o procedimento padrão da empresa com extração por percolação em colunas. Água a 180 °C foi alimentada no primeiro estágio (coluna com o café mais antigo) seguindo na sequência e percolando os estágios seguintes, até atingir o café mais novo. No último estágio, o extrato encontra o café recém carregado, do qual extrai parte dos sólidos solúveis em condições que favorecem a preservação do aroma e do sabor. Durante o processo, os sólidos solúveis do extrato aumentam, mas a temperatura diminui,

então a última coluna contendo café fresco foi extraída a uma temperatura próxima a 100°C estando o produto sujeito a danos térmicos mínimos. O extrato originado deste processo foi submetido ao processo de liofilização.

Para o preparo das bebidas filtradas, 50 g de café torrado e moído foram transferidas para um coador (filtro) de papel, acoplado em funil, e para um coador de pano. Aos pós, foram adicionados 500 mL de água aquecida a 90 °C (ABIC, 2015).

Para o preparo da bebida de espresso, 7 g de café torrado e moído foram carregados em uma máquina de espresso (Krups XP 5240, CHINA) extraindo 50 mL da bebida a uma pressão de 15 bars por 32 segundos.

Para o preparo do café solúvel, 1,2 g do produto solúvel liofilizado foram dissolvidos em 50 mL de água aquecida a 90 °C (VIGNOLI, 2009).

Foram feitas cinco repetições de preparo para cada tipo de bebida. As bebidas originadas foram congeladas a -18 °C durante 24 horas e na sequência foram liofilizadas, empregado um liofilizador Christ Alpha 2-4 LD plus (Osterode am Harz, Alemanha) operando a temperatura de -32 °C por aproximadamente 72 h até atingir um peso constante. As bebidas foram caracterizadas quanto ao teor de sólidos extraídos (determinado pela diferença de peso da bebida pronta para o consumo e da bebida liofilizada) para posterior uso no cálculo das concentrações dos compostos.

2.2 DETERMINAÇÃO DE CAVEOL E CAFESTOL

Foram quantificados os teores de caveol e cafestol no material empregado para o preparo das bebidas (café torrado e moído e café solúvel) e nas bebidas originadas.

Para a extração de caveol e cafestol foi utilizada a metodologia de Dias et al. (2010). Foi empregado um procedimento de saponificação direta a quente (80 °C, 1 h) do café ou bebida liofilizada (0,2g) utilizando solução 2,5 mol.L⁻¹ de hidróxido de potássio P.A. (Synth, BRASIL) em etanol 96 % (Impex, BRASIL). Em seguida, foram adicionados 2 mL de água purificada. Os insaponificáveis foram extraídos pela adição 2 mL de terc-butil metil éter P.A. (Vetec, BRASIL) seguido de centrifugação por 2 minutos a 3000 RPM, sendo esta etapa repetida 3 vezes. Na sequência, foi adicionada água purificada para limpeza da amostra, seguida de

homogeneização, descarte da fase aquosa, e evaporação em banho a 70 °C. O extrato etéreo foi diluído em 4 mL de fase móvel e filtrado.

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo a líquido de ultra eficiência (Acquity UPLC®System, Waters, EUA), equipado com um injetor automático de amostras, bomba quaternária, forno e detector com arranjo de diodos, controlado pelo software *Empower 3*. A análise foi baseada no método de Dias et al. (2010), originalmente desenvolvido para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), adaptando-se as condições cromatográficas para CLUE. Empregou-se coluna Kinetex 2.6 µm C18 (Phenomenex, Torrance, EUA) (150 x 4,6 mm), eluição isocrática com fase móvel na proporção de 45:55 de água e acetonitrila grau HPLC (Fisher Scientific, EUA), vazão de 1,2 mL / minuto, e detecção a 230 nm (cafestol) e 290 nm (caveol).

A água empregada para preparo de padrões e soluções foi obtida por sistema de purificação e filtração (Elga, Purelab option-Q, EUA). As fases móveis e amostras foram filtradas em membranas de 0,22 µm (Millipore, EUA).

A identificação dos compostos foi feita no próprio cromatógrafo, comparando-se os tempos de retenção e o espectro no UV dos solutos eluídos com padrões. Empregou-se padrões de caveol e cafestol (Axxora, San Diego, EUA) certificados por Alexis Biochemicals com pureza de 98 % (Lausen, Suíça). A quantificação foi feita por padronização externa, construindo-se curvas de calibração na faixa de 2 a 160 µg/mL, para ambos os compostos, com 6 pontos em duplicata ($r^2 \geq 0,999$, $p < 0,001$).

2.3 ANÁLISE DE DADOS

Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) considerando o tipo de preparo da bebida como causa de variação e teste de Tukey ($p \leq 0,05$) no programa STATISTICA 7,0 (Statsoft, EUA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de sólidos das bebidas mantiveram-se na faixa de 2,06 a 2,46 g/100 mL e observou-se pouca variação na extração de sólidos comparando-se 5 repetições de preparo de cada bebida (CV de 0,47 a 1,15 %) (Tabela 1). A bebida preparada com o uso de filtro de pano apresentou o menor teor de sólidos, já a bebida de espresso apresentou mais sólidos que as filtradas, obtidas sem pressão (Tabela 1).

Tabela 1 - Teores de sólidos das bebidas.

Material	Tipo de preparo	Sólidos (g/100 mL) *
Café torrado e moído	Filtrado em coador de pano	2,06 ^c (1,07 %)
	Filtrado em coador de papel	2,39 ^b (1,13 %)
	Espresso	2,46 ^a (0,47 %)
Café solúvel	Solúvel	2,42 ^{ab} (1,15 %)

* Média de 5 repetições, valor do Coeficiente de Variação entre parêntesis. Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si ($p \leq 0,05$).

Há poucos dados na literatura sobre os teores de sólidos das bebidas de café, e a comparação é dificultada por não haver uma forma padrão para cada tipo de preparo. A concentração de sólidos na bebida varia com a temperatura e, no caso de espresso, pressão empregada, bem como com a relação entre a massa de café e o volume de água, granulometria e espécie dos cafés empregados (VITTORI et al., 2015). Para a comparação, observou-se somente produtos preparados com café da espécie arábica, uma vez que existe grande variação no teor de sólidos solúveis para café da espécie robusta (maior teor). Para bebidas filtradas, não existem dados quanto ao uso do filtro de pano, e teores de 2,04 g/100 mL a 2,9 g/100 mL foram citados para bebidas de café arábica preparadas em filtro de papel (MARTINS et al., 2005; VIGNOLI, 2009). Para bebidas de espresso preparadas com café arábica, são relatados teores de 3,41 a 5,2 g/100 mL (MARTINS et al., 2005, VIGNOLI, 2009), mas Caprioli et al. (2012) descreveram que variações ainda mais amplas podem ser observadas uma vez que a extração de sólidos diminui quando se acompanham frações de café espresso retiradas ao longo do tempo de preparo (24,1 a 1,4 a g/100 mL). Em bebidas de espressos preparados com cápsulas de café arábica, Wuerges et al. (2015) observaram teores de sólidos de 1,42 e 2,42 g/100 mL.

O material empregado para o preparo das bebidas, café torrado e moído e café solúvel (obtido a partir do mesmo café torrado) foi caracterizado quando ao teor de diterpenos. No café torrado e moído, empregado para o preparo das bebidas filtradas e espresso, observou-se 4,04 mg de caveol e 3,18 mg de cafestol por g de café. Para cafés arábica torrados brasileiros, foram relatados teores de caveol entre 1,75 e 10,96 mg/g e cafestol entre 1,76 e 9,66 mg/g (KITZBERGER et al., 2013; KITZBERGER; SCHOLZ; BENASSI, 2014; ZANIN, 2014). O café solúvel apresentou um teor em torno de 100 vezes menor de caveol (0,04 mg/g) e ausência de cafestol, mostrando que no processo de produção os teores de diterpenos são reduzidos drasticamente.

As concentrações de diterpenos nas bebidas, expressas em mg/g de sólidos, apresentaram variações de 0,04 a 0,15 para caveol e de 0 a 0,11 para cafestol entre os diferentes preparos. Assim, considerando-se doses de bebida de 50 mL, foram observados valores inferiores a 0,20 mg para ambos os compostos diterpênicos em todos os preparos (Tabelas 2 e 3).

Observou-se maior variabilidade nos teores do diterpenos em bebidas filtradas (CV de 15,50 a 20,27 %) do que para a bebida de espresso (CV inferior a 10 %), e baixa variabilidade para o solúvel (Tabelas 2 e 3). Tendo em vista a pequena variação (~ 1 %) no teor de sólidos (Tabela 1), verifica-se que essa diferença não foi devido ao processo de extração como um todo, e sim a maior variabilidade na extração específica dos diterpenos observada para as bebidas filtradas.

Tabela 2 - Teores de caveol em bebidas de café com diferentes preparos.

Material	Tipo de preparo	Caveol*		
		(mg/g de sólidos)	(mg/dose)**	CV (%)
Café torrado e moído	Filtrada em coador de pano	0,15 ^a (0,10-0,17)	0,16 ^a (0,11-0,18)	19,03
	Filtrada em coador de papel	0,10 ^b (0,09-0,14)	0,12 ^a (0,10-0,17)	20,27
	Espresso	0,12 ^b (0,10-0,13)	0,14 ^a (0,12-0,16)	9,15
Café solúvel	Solúvel	0,04 ^c (0,04-0,04)	0,05 ^b (0,05-0,05)	2,70

* Média de 5 repetições e faixa de variação. CV: variação entre cinco extrações.

** Doses de 50 mL para todos os tipos de preparo.

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si ($p \leq 0,05$).

Tabela 3 - Teores de cafestol em bebidas de café com diferentes preparos.

Material	Tipo de preparo	Cafestol*		
		(mg/g de sólidos)	(mg/dose)**	CV (%)
Café torrado e moído	Filtrada em coador de pano	0,13 ^a (0,09-0,14)	0,13 ^a (0,09-0,14)	17,21
	Filtrada em coador de papel	0,09 ^b (0,08-0,12)	0,11 ^a (0,10-0,14)	15,50
	Espresso	0,11 ^{ab} (0,10-0,13)	0,14 ^a (0,12-0,15)	9,82
Café solúvel	Solúvel	N.D.	N.D.	-

* Média de 5 repetições e faixa de variação. CV: variação entre cinco extrações.

** Doses de 50 mL para todos os tipos de preparo.

N.D. – Não detectado.

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si ($p < 0,05$).

Entre os métodos de preparo estudados, apenas a bebida do solúvel mostrou diferença no teor de diterpenos por dose para os demais preparos. As bebidas preparadas a partir de café torrado e moído apresentavam em torno de 0,14 mg de caveol e de 0,13 mg de cafestol por dose de 50 mL (Tabelas 2 e 3).

A bebida de solúvel apresentou o menor teor de caveol (0,05 mg/dose) e ausência de cafestol (Tabelas 2 e 3), uma vez que no processo de produção do material de preparo da bebida (café solúvel), os diterpenos, notadamente cafestol, já são extraídos de forma pouco significativa. Em bebidas de café solúvel, a literatura relata teores de caveol na faixa de 0 a 0,6 mg e cafestol de 0,01 a 0,7 mg por dose (URGERT et al., 1995; GROSS; JACCAUD; HUGGETT, 1997, SILVA et al., 2012), valores mais altos do que os observados neste trabalho, mas os autores citados preparam café solúvel (2 g de café solúvel/50 mL) em concentração superior à estudada (Tabela 1).

O resultado é bastante interessante porque o baixo teor de diterpenos citado na literatura para bebidas de solúvel poderia ser também relacionado ao uso da matéria prima café robusta, que tem um teor mais baixo de diterpenos, notadamente de caveol (BENASSI; DIAS, 2015). Nesse trabalho verificou-se que utilizando a mesma matéria prima (café arábica) e preparando a bebida com um teor de sólidos similar, o teor de caveol ficou 3 vezes inferior ao observado para os preparos filtrado e espresso, e não se constatou presença de cafestol. Pelo controle da matéria prima e preparo, pode-se claramente atribuir essa redução ao processo de fabricação do solúvel.

Para permitir a comparação dos resultados das bebidas de café torrado com os dados da literatura, quando informados, os dados dos autores foram convertidos em uma base comum (dose de 50 mL).

Para bebidas filtradas em filtro de papel, sem informação da espécie de café empregada no preparo, Sridevi, Giridhar e Ravishankar (2011) reportaram teores de cafeol de 0,12 mg/50 mL e, de cafestol, 0,44 mg/50 mL e Silva et al. (2012), relataram para cafestol 0,06 mg/dose e não detectaram cafeol (volume da dose não informado). Mesmo para bebidas preparadas a partir de café arábica, verifica-se grande divergência nos valores observados: de 0,007 mg a 1,25 mg de cafeol e de 0,007 a 0,55 mg de cafestol por dose de 50 mL (GROSS; JACCAUD; HUGGETT, 1997; DEL CASTILLO; HERRAIZ; BLANCH, 1999). Neste tipo de preparo, verificam-se variações em torno de 25 vezes no teor de cafeol e mais de 55 vezes no teor de cafestol.

No único trabalho que menciona o uso de filtro de pano, Naidoo et al. (2011) destacaram o preparo *sock* típico em países asiáticos. Os autores encontraram teores de cafeol na faixa de 0 a 0,08 mg e cafestol de 0 a 0,48 mg por dose de 50 mL. No entanto, deve ser ressaltado que, apesar de todos os preparos serem do tipo *sock*, as bebidas de cafés foram obtidas em estabelecimentos comerciais e não havia controle do material, inclusive porque, em alguns casos, envolviam procedimentos diferentes, como repetir a etapa de filtragem e adição de outros compostos junto ao café torrado e moído.

Interessante ressaltar que, fazendo-se a comparação entre os filtrados, o café preparado em coador de pano apresentou um maior teor de cafeol e cafestol em mg/g de sólidos que o preparado em filtro de papel (Tabelas 2 e 3). O uso de coador de pano gerou um café com menor teor de sólidos (Tabela 1), mas com uma maior proporção de diterpenos (Tabelas 2 e 3). Foi relatado que, para cafés filtrados, cafeol e cafestol são retidos na borra e não passam pelos filtros (URGERT et al., 1995), mas aparentemente existe menor eficiência de retenção quando se emprega o filtro de pano.

Para bebidas de espresso, são relatados valores em uma faixa bem ampla: cafeol de 0,06 a 6,6 mg e cafestol de 0,2 a 5,0 mg por dose de 50 mL (URGERT et al., 1995; GROSS; JACCAUD; HUGGETT, 1997; SILVA et al., 2012; BUCHMANN et al., 2010; SRIDEVI; GIRIDHAR; RAVISHANKAR, 2011). Para bebidas de estabelecimentos comerciais, Urgert et al. (1995) relataram concentrações de zero a 1,3 mg de cafeol/50 mL e de zero a 1,0 mg de cafestol/50mL. Para espressos preparados a partir de cápsulas comerciais de café arábica, Wuerges et al. (2015) relataram teores de 0,20 a 0,38 mg de cafeol e, de 0,16 a

0,34 mg de cafestol por dose de 50mL. Além da variabilidade na matéria prima, a ampla variabilidade encontrada nos dados de diterpenos em espresso da literatura (maior que 50 vezes) poderia ser devida a maior variação na granulometria do material, processos (tempo/temperatura) e nos teores de sólidos extraídos. Sehat, Montag e Speer (1993) observaram em bebidas de cafés espressos, que o conteúdo total de lipídios foi inferior em bebidas originadas com café com moagem fina. Buchmann et al. (2010) relataram ainda que a temperatura da água tem grande impacto na extração de cafestol no preparo de café espresso; o aumento da temperatura de 80 °C a 110 °C proporcionou uma extração de cafestol 3 vezes maior.

Mesmo empregando café arábica, que apresenta um maior teor de diterpenos (BENASSI; DIAS, 2015), e moagem fina, que pode permitir maior extração de cafestol (BUCHMANN et al., 2010), todos os preparos estudados apresentaram baixas concentrações de cafeol e cafestol.

No presente estudo, padronizando-se a matéria prima (espécie de café, grau de torra e moagem) e expressando-se o teor de diterpenos em mg/g de sólidos, observou-se que o teor de cafeol e cafestol foi similar no preparo de espresso e no café filtrado em papel (Tabelas 2 e 3). Não se observou assim um efeito do emprego de pressão na extração desses compostos. Tendo em vista que nesse caso a matéria prima (grão de café e granulometria) foi padronizada, pode-se inferir que nas condições estudadas o emprego de pressão não contribui para um aumento na extração dos diterpenos.

Conforme estimativa relatada por Urgert et al. (1995) para que ocorresse um aumento do colesterol sérico em aproximadamente 2,5 mg/dL, seria necessário, por exemplo, o consumo em torno de 30 xícaras de café filtrado ou espresso diariamente (mesmo considerando a variabilidade de cafestol nos preparos). Já para o consumo de bebida de café solúvel, não haveria impactos sobre o colesterol.

4 CONCLUSÃO

Padronizando-se a matéria prima empregada (espécie, grau de torra e moagem do café), não se observou variabilidade nos teores de cafeol e cafestol (em mg por dose de 50 mL) comparando-se bebidas de café filtradas (filtro de pano

ou papel) e espresso. A bebida de café solúvel mostrou teores de cafeol reduzidos, em relação aos outros preparos, e ausência de cafestol. Comparando-se as bebidas filtradas, o café preparado em coador de pano apresentou um menor teor de sólidos, mas um maior teor de cafestol e cafeol em mg/g de sólidos que o preparado em filtro de papel.

REFERÊNCIAS

ABIC. Associação Brasileira da Indústria de Café. 2015. Disponível em: <www.abic.com.br>. Acesso em 06 de março de 2015.

ABIC. Associação Brasileira da Indústria de Café. 2010. **Tendências de consumo de café, VIII, 2010**. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/media/EST_PESQTendenciasConsumo2010.pdf>. Acesso em 03 de março de 2015.

ABIC. Associação Brasileira da Indústria de Café. 2013. **Norma de Qualidade Recomendável e Boas Práticas de Fabricação de Cafés Torrados em Grão e Cafés Torrados e Moídos**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/media/Norma%20de%20qualidade.pdf>>. Acesso em 06 de março de 2015.

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.

BENASSI, M.T.; DIAS, R.C.E. Assay of Kahweol and Cafestol in Coffee. In: PREEDY, V.R. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: London, 2015. p. 995-1005.

BUCHMANN, S.; ZAHM, A.; KOLLING-SPEER, I.; SPEER, K. Lipids in coffee brews - impact of grind size, water temperature, and coffee/water ratio on cafestol and the carboxylic acid-5-hydroxytryptamides. In: International Scientific Colloquium on Coffee (ASIC), Bali, 2010.

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

CAPRIOLI, G.; Cortese, M.; Cristalli, G.; Maggi, F.; Odello, L.; Ricciutelli, M.; Sagratini, G.; Sirocchi, V.; Tomassoni, G.; Vittori, S. Optimization of espresso machine parameters through the analysis of coffee odorants by HS-SPME-GC MS. **Food Chemistry**, Barking, v. 135, n. 3, p. 1127-1133, 2012.

CÁRDENAS, C.; QUESADA, A.R.; MEDINA, M.Á. Kahweol, a Coffee Diterpene with Anti-inflammatory Properties. In: PREEDY, V.R. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: London, 2015. p 627-632.

CAVIN, C.; HOLZHÄUSER, D.; SCHARF, G.; CONSTABLE, A.; HUBER, W. W.; SCHILTER, B. Cafestol and kahweol, two coffee specific diterpenes with anticarcinogenic activity. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 40, n. 8, p.1155-1163, 2002.

CAVIN, C., MACE, K., OFFORD, E.A., SCHILTER, B. Protective effects of coffee diterpenes against aflatoxin B₁-induced genotoxicity: Mechanisms in rat and human cells. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 39, n. 6, p. 549–556, 2001.

CHU, Y-F.; CHEN, Y.; BLACK, R.M.; BROWN, P.H.; LYLE, B.J.; LIU, R.H.; OU, B.; Type 2 diabetes-related bioactivities of coffee: assessment of antioxidant activity, NFκB inhibition, and stimulation of glucose uptake. **Food Chemistry**, Barking, v. 124, n.2, p. 914–920, 2011.

DEL CASTILLO, M. L. R., HERRAIZ, M., BLANCH, G. P. Rapid analysis of cholesterol-elevating compounds in coffee brews by off-line high performance liquid chromatography/high resolution gas chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 47, n. 4, p. 1525-1529, 1999.

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.

DIAS, R. C. E.; CAMPANHA, F.G.; VIEIRA, L. G. E.; FERREIRA, L. P.; POT, D.; MARRACCINI, P.; BENASSI, M. T. Evaluation of kahweol and cafestol in coffee tissues and roasted coffee by a new high-performance liquid chromatography methodology. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**, Washington, v.58, n.1, p. 88–93, 2010.

GROSS, G.; JACCAUD, E.; HUGGETT, A. C. Analysis of the content of the diterpenes cafestol and kahweol in coffee brews. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 35, n. 6, p. 547-554, 1997.

HATZOLD, T. 2012. Introduction. In: CHU, Y.F. (Ed.). **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: Wiley-Blackwell, 2012. p 1-20.

HIGGINS, L.G.; CAVIN, C.; ITOH, K.; YAMAMOTO, M.; HAYES, J.D. Induction of cancer chemopreventive enzymes by coffee is mediated by transcription factor Nrf2. Evidence that the coffee-specific diterpenes cafestol and kahweol confer protection against acroleína. **Toxicology and Applied Pharmacology**, Nova York, v. 226, n. 3, p. 328 – 337, 2008.

HIGDON, J.; FREI, B. Coffee and Health: A Review of Recent Human Research, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 46, n. 2, p. 101–123, 2006.

KIM, H. G.; KIM, J. Y.; HWANG, Y. P.; LEE, K. J.; LEE, K. Y.; KIM, D H.; KIM, D. H.; JEONG, H. G. The coffee diterpenes kahweol inhibits tumor necrosis factor-α-

induced expression of cell adhesion molecules in human endothelial cells. **Toxicology and Applied Pharmacology**, San Diego, v. 217, n. 3, p. 332-341, 2006.

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

KITZBERGER, C.S.G.; SCHOLZ, M.B.S.; BENASSI, M.T. Bioactive compounds content in roasted coffee from traditional and modern *Coffea arabica* cultivars grown under the same edapho-climatic conditions, **Food Research International**, Essex, v. 61, p. 61-66, 2014.

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

LEE, K. J.; JEONG, H. G. Hepatoprotective protective effects of kahweol and cafestol against hydrogen peroxide-induced oxidative stress and DNA damage. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 137, n. 2, p. 80–87, 2007.

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.

MARTINS, M.C.M.; SILVA, C.O.; BUCKERIDGE, M.S.; VIEIRA, C.C.J. Carboidratos na bebida do café preparado sob diferentes processos, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n.2, p. 382-386, 2005.

MURIEL, P.; ARRAUZ, J. Coffee and Liver Health. In: CHU, Y.F. (Ed.). **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: Wiley-Blackwell, 2012. p 123-139.

NAIDOO, N.; CHEN, C.; REBELLO, S. A.; SPEER, K.; TAI, E. S.; LEE, J.; BUCHMANN S.; KOELLING-SPEER, I.; VAN DAM, R. M. Cholesterol-raising diterpenes in types of coffee commonly consumed in Singapore, Indonesia and India and associations with blood lipids: A survey and cross sectional study. **Nutrition Journal**, London, v. 10, p. 48, 2011.

NILSSON, L.M. Boiled Coffee: An Arctic Example of Potential Residual and Unmeasured Confounding in Coffee Epidemiology. In: PREEDY, V.R. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: London, 2015. p 265-273.

NKONDJOCK, A. Coffee and Cancers. In: CHU, Y.F. (Ed.). **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: Wiley-Blackwell, 2012. p 197-209.

OH, J.H.; LEE, J.T.; YANG, E.S.; CHANG, J.-S.; LEE, D.S.; KIM, S.H.; CHOI, Y.H.; JONG- PARK, W.; KWON, T.K. The coffee diterpene kahweol induces apoptosis in

human leukemia U937 cells through down-regulation of Akt phosphorylation and activation of JNK. **Apoptosis**, London, v. 14, n. 11, p. 1378–1386, 2009.

PETRACCO, M. Technology IV: Beverage preparation: Brewing trends for the new millennium. In: CLARKE, R.J.; VITZSTHUM, O.G. (Eds.). **Coffee Recent Developments**, 1 Ed. Blackwell, Oxford, 2001, p. 140-164.

SILVA, J. A.; BORGES, N.; SANTOS, A.; ALVES, A. Method validation for cafestol and kahweol quantification in coffee brews by HPLC-DAD. **Food Analytical Methods**, Berlin, v.5, n. 6, p. 1404-1410, 2012.

SPEER, K., KOLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean. **Brazilian Journal Plant Physiology**, Rio de Janeiro, v.18 n.1, p. 201–216, 2006.

SRIDEVI, V. GIRIDHAR, P., AND RAVISHANKAR, G.A. Evaluation of roasting and brewing effect on antinutritional diterpenes-cafestol and kahweol in coffee. **Global Journal of Medical Research**, Wakefield, v.11, n. 5, p. 16-22, 2011.

URGERT, R.; VAN DER WEG, G.; KOSMEIJER-SCHUIL, T. G.; VAN DE BOVENKAMP, P.; HOVENIER, R.; KATAN, M.B. Levels of the cholesterol-elevating diterpenes cafestol and kahweol in various coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 43, n. 8, p. 2167-2172, 1995.

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: 22 de agosto de 2013.

VITTORI, S.; CAPRIOLI, G.; CORTESE, M.; SAGRATINI, G. Espresso Machine and Coffee Composition. In: PREEDY, V.R. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**, 1 Ed. UK: London, 2015. p 255-263.

WUERGES, K.L.; SANTOS, A.C.F.; MORI, A.L.B.; BENASSI, M.T. Teores de diterpenos em bebidas de café espresso de cápsulas comerciais (a ser enviado para Química Nova). 2015.

ZANIN, R.C. **Perfil de ácidos clorogênicos, cafeína e diterpenos em cafés arábica torrados brasileiros**. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?view=vtls000188748>>. Acesso em: 9 de novembro de 2014.

ZHANG, C.; LINFORTH, R.; FISK, I.D. Cafestol extraction yield from different coffee brew mechanisms. **Food Research International**, Essex, v.49, n.1, p. 27-31, 2012.

CONCLUSÃO GERAL

Todas as bebidas de café apresentaram concentrações dos diterpenos inferiores a 1 mg/g de sólidos. Para as bebidas preparadas com a matéria-prima padronizada (espécie, grau de torra e moagem do café), observou-se menor variabilidade entre preparos do que para os espressos obtidos de cápsulas comerciais. Para as bebidas preparadas a partir de cápsulas comerciais observou-se maiores teores de diterpenos, notadamente nas cápsulas para as quais os fabricantes preconizaram um menor volume da dose e tempo de extração. A bebida de café solúvel apresentou os menores teores de cafeol e ausência de cafestol. O uso de filtro de pano gerou um café com menor teor de sólidos, mas com uma maior proporção de diterpenos comparativamente as filtradas em papel e espresso.

Considerando-se a extração observada para os diterpenos nos preparos abordados neste estudo, há indicação que o consumo moderado de café implicaria na ingestão de cafestol em níveis inferiores ao necessário para efeito hipercolesterolêmico.