



AValiação DOS COMPOSTOS ANTIOXIDANTES PRESENTES EM RESÍDUOS GERADOS NO BENEFICIAMENTO DE CAFÉ

Raiany C. B. **SACCO**^{1a}; MARTA G. da **SILVA**^{1c}; PAULO R. N. **CARVALHO**^{1c}; ANA MARIA. R. M.
de **OLIVEIRA**^{1c}; ENIELUCE S. B. **PARRA**^{1b}

¹ Instituto de Tecnologia de Alimentos, Departamento/Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos
RE 13253

RESUMO

Neste trabalho, foram avaliados os compostos antioxidantes ácidos clorogênicos, cafeína, trigonelina e tocoferóis, utilizando a técnica de cromatografia líquida, em frações resultantes do processo de beneficiamento dos grãos de café tais como polpa, mucilagem do pergaminho, suco e casca, dentre outras, visando agregação de valor a um subproduto agroindustrial tão abundante em nosso país. Nos extratos obtidos da polpa foram encontrados entre 0,08 e 0,39g 100g⁻¹ de ácidos clorogênicos e cafeína. A trigonelina apresentou teores maiores entre 0,32 e 1,05g 100g⁻¹ e os tocoferóis entre 0,34 e 3,18mg 100g⁻¹, indicando que os sucos provenientes da polpa são boas fontes de compostos antioxidantes.

Palavras-chaves: Resíduos de café, compostos antioxidantes, cromatografia líquida

^a Bolsista CNPq: Graduação em Biologia, PUC-Campinas, Campinas-SP, raiany-cristina@hotmail.com

^b Orientadora: Assistente Técnico a Pesquisa, CCQA/ITAL, Campinas-SP, eni@ital.sp.gov.br

^c Colaboradora: Pesquisadora, CCQA/ITAL, Campinas-SP

^c Colaborador: Pesquisador, CCQA/ITAL, Campinas-SP

^c Colaboradora: Pesquisadora, CCQA/ITAL, Campinas-SP



ABSTRACT

Due to the importance of the antioxidant compounds present in coffee residues, chlorogenic acids, caffeine, trigonelline and tocopherol were evaluated using HPLC in resulting fractions of coffee beans beneficiation process (pulp, mucilage parchment, juice and rind). In pulp extracts were obtained 0.08 to 0.39 g 100g⁻¹ of chlorogenic acids and caffeine, 0.32 to 1.055 g 100g⁻¹ of trigonelline and 0.34 to 3.18 mg 100g⁻¹ of tocopherols, indicating that the juices from the pulp are good sources of antioxidant compounds.

Key-words: coffee residues, antioxidant compounds, liquid chromatography

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o desenvolvimento de produtos alimentares funcionais e promotores da saúde é de grande interesse para a indústria de alimentos. Existe um grande interesse no estudo dos antioxidantes devido, principalmente, às descobertas sobre o efeito dos radicais livres no organismo¹. As espécies reativas de oxigênio também estão implicadas nas várias doenças humanas e evidências têm sido acumuladas indicando que uma dieta rica em antioxidantes reduz os riscos².

Linhas de investigação recentes apontam para um efeito benéfico do café relativamente à prevenção de determinadas doenças, tais como asma, Parkinson e Alzheimer, doenças cardiovasculares e outras relacionadas ao estresse oxidativo^{3 4 5 6 7 8}. Pertencente à família Rubiaceae, gênero *Coffea*, entre as 100 espécies conhecidas somente a *Coffea arabica* (Arábica) e a *Coffea canephora* (Robusta) são cultivadas para fins comerciais e a produção mundial destas espécies de café corresponde a 70% e 30%, respectivamente^{8 9 10}.

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo, sendo que a produção mundial supera os 105 milhões de toneladas por ano. Assim, novos aspectos sobre o uso dos resíduos provenientes do beneficiamento dos grãos de café, a polpa, a mucilagem, a casca e o pergaminho têm sido explorados na aplicação como aditivos alimentares e suplementos de alto valor nutritivo e tem sido considerada uma atividade economicamente atraente. As cascas de café contêm quantidades apreciáveis de compostos bioativos, compostos fenólicos como ácidos clorogênicos, com reconhecida atividade antioxidante^{8 11 12}. A quantidade de resíduo gerado no processo de beneficiamento ocorre na proporção de 1:1 em relação à produção, ou seja, a cada safra a quantidade de café beneficiado é igual a quantidade gerada de resíduo pelo beneficiamento. Esses resíduos são utilizados como adubos orgânicos para sua própria cultura ou inseridos em rações



animais, o que de acordo com a literatura, não é vantajoso, consume somente de 5% a 10% do montante de resíduo gerado^{13 14}.

Este trabalho tem como objetivo viabilizar o aproveitamento das frações resultantes do processo de beneficiamento dos grãos de café, possibilitando agregação de valor a subprodutos pouco estudados e comercializados.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras:

Foram analisadas 13 amostras de sucos de café, 01 amostra de polpa liofilizada de café, 01 amostra de casca liofilizada com pergaminho de café, 01 amostra de semente liofilizada de café e 02 amostras de bagaços prensados sem inativação das enzimas.

2.2 Extrações empregadas na obtenção dos sucos de café:

Extrações diferenciadas foram adotadas para obtenção das 13 amostras de sucos de café advindos dos frutos maduros de café cereja *Coffea arabica* provenientes de algumas regiões de São Paulo e Minas Gerais e variedades distintas. Algumas amostras obtidas da polpa passaram por despulpadoras diversas ou prensas hidráulicas. Algumas sofreram adição de enzima pectinolítica Rohapect TPL (para facilitar a extração do suco) a qual agiu ora por uma noite à temperatura ambiente, ora por 15 ou 30 minutos, com temperaturas de 40°C e 30°C, respectivamente. Uma das amostras foi prensada sem a adição da enzima pectinase. Essas amostras sofreram tratamento térmico a 90°C (pasteurização) para inibição das enzimas polifenoloxidasas ajudando na preservação, principalmente, dos ácidos clorogênicos. Algumas sofreram adição de ácido ascórbico e ácido cítrico, com redução do pH visando a preservação da polpa com destruição dos microorganismos. Duas amostras foram concentradas, com obtenção de xaropes. Às amostras de sucos provenientes da mucilagem do pergaminho foram adicionados cal – Ca(OH)₂ para hidrolisarem as pectinas. Uma das amostras foi concentrada. Os extratos provenientes das cascas dos frutos de café sofreram várias extrações com água fervente para a obtenção dos sucos.

2.3 Método analítico

2.3.1 Análises Físico-Químicas

Determinação de pH: A metodologia baseia-se na determinação da concentração hidrogeniônica (pH), usando o potenciômetro¹⁵.

Determinação de Acidez total: Titulação do suco de café com uma solução padronizada de álcali empregando o pHmetro até que a solução atinja pH 8.1^{16 17}.

Determinação de Sólidos solúveis totais: Leitura refratométrica direta expressa em °Brix da amostra a 20°C¹⁸.

Determinação de Sólidos totais: Determinação indireta da água presente no alimento por gravimetria. A água é eliminada em estufa a vácuo e a massa do resíduo seco é calculada pela diferença da massa do alimento antes e após a secagem^{18 19}.

2.3.2 Análises físico-químicas – métodos por cromatografia líquida

Determinação de tocoferóis: Saponificação a 80°C-85°C da amostra com uso de hidróxido de potássio, com três extrações sequenciais de 20 mL da solução extratora (mistura de éter etílico, éter de petróleo e acetato de etila), lavagem do extrato com água até pH neutro, concentração do extrato para volume conhecido (4 mL), detecção e quantificação com uso de HPLC com detector de fluorescência²⁰.

Determinação de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico: Extração em meio aquoso da amostra em banho maria aquecido e sob agitação constante para determinação dos teores de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico através de cromatografia líquida, utilizando-se detector de arranjo de diodos (DAD)²¹.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata analítica e os resultados obtidos foram avaliados pela análise de variância, utilizando-se o teste da Diferença Mínima Significativa (D.M.S.) de Tukey, considerando-se um nível de confiabilidade de 95%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1. Resultados obtidos nas análises de acidez total, pH, sólidos solúveis °Brix e sólidos totais

Amostra	Acidez total (mL NaOH 1N 100g ⁻¹)	pH	Sólidos solúveis °Brix	Sólidos totais (g 100g ⁻¹)
Suco concentrado café – amostra 1	NA	NA	65 ^a (0)	NA
Suco de café amostra 2	8,86 ^{b,c} (0,04)	4,90 ^a (0,04)	22,04 ^b (0,00)	NA
Suco de café inativado – amostra 3	18,33 ^d (0,40)	4,04 ^a (0,01)	15,64 ^c (0,00)	NA
Suco de café s/ inativação – amostra 4	16,46 ^e (0,00)	4,32 ^a (0,00)	26,73 ^d (0,00)	NA
Suco da polpa de café – amostra 5	15,29 ^f (0,28)	4,14 ^a (0,00)	27,13 ^e (0,00)	22,63 ^a (0,08)
Suco da mucilagem do pergaminho – amostra 6	9,80 ^c (0,28)	4,35 ^a (0,01)	8,85 ^f (0,00)	7,21 ^b (0,04)
Extrato da casca (8 extrações) – amostra 7	3,14 ^a (0,00)	4,78 ^a (0,00)	3,95 ^g (0,00)	2,82 ^c (0,00)
Suco prensagem sem enzima – amostra 8	9,51 ^c (0,14)	4,63 ^a (0,01)	25,63 ^h (0,00)	24,11 ^d (0,42)
Suco prensagem com enzima – amostra 9	11,18 ^g (0,00)	4,46 ^a (0,01)	22,63 ⁱ (0,0)	20,89 ^e (0,21)
Extrato da casca (7 extrações) – amostra 10	3,14 ^a (0,00)	4,83 ^a (0,01)	5,85 ⁱ (0,00)	4,79 ^f (0,00)

Suco mucilagem do pergaminho – amostra 11	8,53 ^b (0,14)	3,95 ^a (0,00)	9,65 ^k (0,00)	ND
Suco conc. da polpa de café – amostra 12	NA	NA	65 ^a (0)	NA
Suco conc. mucilagem pergaminho amostra 13	NA	NA	67 ^a (0)	NA

Média e estimativa de desvio padrão.

ND = não detectado; NA = não analisado

Médias na mesma coluna com letras iguais, não existe diferença significativa, com uma probabilidade de 95%, pelo teste de Tukey.

D.M.S. Acidez: 0,07; D.M.S. pH: 0,96; D.M.S. Sólidos solúveis: 0,04; D.M.S. Sólidos totais: 0,66

Alguns extratos não tiveram todas as análises realizadas devido à pouca quantidade de amostra (NA).

Os resultados da Tabela 1 demonstraram grande variação nos parâmetros acidez total, sólidos solúveis e totais entre as amostras. Somente o pH apresentou proximidade dos valores obtidos.

Tabela 2. Resultados obtidos nas análises de cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos

Amostras	Cafeína (g 100g ⁻¹)	Trigonelina (g 100g ⁻¹)	Ácidos clorogênicos totais (g 100g ⁻¹)
Suco concentrado de café – amostra 1	0,39 ^g (0,00)	1,08 ^l (0,04)	ND < 0,02
Suco café - amostra 2	0,18 ^d (0,00)	0,50 ^f (0,01)	0,30 ^h (0,01)
Polpa liofilizada de café	0,51 ^h (0,02)	0,81 ^g (0,01)	0,49 ⁱ (0,02)
Casca liofilizada de café (pergaminho)	0,59 ⁱ (0,01)	0,73 ^h (0,00)	0,85 ⁱ (0,01)
Semente liofilizada café	0,87 ⁱ (0,00)	1,05 ⁱ (0,01)	2,20 ^{a,e} (0,08)
Suco de café inativado – amostra 3	0,19 ^d (0,01)	0,44 ^e (0,00)	0,26 ^{f,h} (0,00)
Suco de café s/ inativação – amostra 4	0,25 ^f (0,01)	0,44 ^e (0,00)	0,15 ^{b,c,d,f} (0,00)
Bagaço prensado s/ inativação – amostra 1	0,23 ^e (0,01)	0,30 ^c (0,01)	0,21 ^{b,c,e,g} (0,01)
Bagaço prensado s/ inativação – amostra 2	0,23 ^e (0,01)	0,29 ^d (0,01)	0,35 ^h (0,01)
Suco da polpa de café – amostra 5	0,24 ^{e,f} (0,00)	0,46 ⁱ (0,00)	0,15 ^{a,b,f} (0,00)
Suco da mucilagem do pergaminho - amostra 6	0,02 ^a (0,00)	0,08 ^a (0,00)	ND < 0,02
Extrato da casca (8 extrações) – amostra 7	0,05 ^b (0,00)	0,08 ^a (0,00)	ND < 0,02
Suco prensagem sem enzima – amostra 8	0,10 ^c (0,00)	0,33 ^d (0,00)	0,09 ^{a,d,e} (0,00)
Suco prensagem com enzima – amostra 9	0,09 ^c (0,00)	0,32 ^d (0,01)	0,06 ^{a,b} (0,00)
Extrato da casca (07 extrações) - amostra 10	0,06 ^b (0,00)	0,11 ^b (0,00)	ND < 0,02

Suco da mucilagem do pergaminho - amostra 11	0,025 ^a (0,00)	0,11 ^b (0,00)	ND < 0,02
Suco conc. da polpa do café - amostra 12	0,27 ^k (0,00)	0,62 ^k (0,00)	0,08 ^{a,c} (0,00)
Suco conc. mucilagem pergaminho - amostra 13	0,23 ^e (0,00)	0,50 ^f (0,00)	0,02 ^a (0,00)

Média e estimativa de desvio padrão.

ND = não detectado

Médias na mesma coluna com letras iguais, não existe diferença significativa, com uma probabilidade de 95%, pelo teste de Tukey.

D.M.S. Cafeína: 0,014; D.M.S. Trigonelina 0,01; D.M.S. Ácido clorogênico: 014;

Os resultados da Tabela 2 demonstraram, de acordo com dados fornecidos na literatura por PANDEY et. al. (2000) e NAIDU e MURTHY (2010), que a semente de café apresenta maior quantidade dos compostos antioxidantes, principalmente ácidos clorogênicos, em relação às demais amostras, seguidas da casca e polpa liofilizadas. Maiores quantidades de cafeína e trigonelina também foram confirmadas. Das frações resultantes do processo de beneficiamento dos grãos de café, os sucos de café advindos da polpa apresentaram concentrações de cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos superiores aos demais resíduos como os provenientes da casca e mucilagem do pergaminho. Há bastante variação nas concentrações dos antioxidantes encontrados entre as amostras de sucos de café provenientes da polpa, indicando que o processamento para sua obtenção influencia a perda ou conservação dos antioxidantes cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos.

Tabela 3. Resultados obtidos na análise de tocoferóis

Amostra	Alfa-tocof. (mg/100g)	Beta-tocof. (mg/100g)	Gama-tocof. (mg/100g)	Delta-tocof. (mg/100g)	Tocoferóis totais (mg/100g)
Suco conc. café - amostra 1	0,36 ^{a,b} (0,00)	ND < 0,02	ND < 0,02	ND < 0,02	0,38
Suco de café - amostra 2	0,36 ^{a,b} (0,03)	ND < 0,02	0,15 ^{a,b} (0,01)	ND < 0,02	0,51
Polpa liofilizada café	2,53 ^d (0,14)	1,24 ^c (0,14)	6,42 ^f (0,11)	0,19 ^a (0,03)	10,38
Casca liofilizada café-pergaminho	1,88 ^c (0,15)	1,70 ^d (0,12)	3,49 ^g (0,32)	0,13 ^b (0,01)	7,19
Semente liofilizada de café	0,96 ^b (0,04)	4,84 ^e (0,16)	0,53 ^d (0,04)	ND < 0,02	6,33
Suco café inativado - amostra 3	0,23 ^a (0,01)	ND < 0,02	0,11 ^a (0,00)	ND < 0,02	0,34
Suco de café sem inativação - amostra 4	0,70 ^b (0,01)	0,06 ^a (0,00)	0,03 ^a (0,00)	ND < 0,02	0,79
Bagaço prensado s/ inativação am 1	3,90 ^e (0,07)	0,80 ^b (0,02)	1,88 ^e (0,00)	ND < 0,02	6,58
Bagaço prensado s/ inativação am 2	3,58 ^e (0,32)	0,67 ^b (0,01)	1,92 ^e (0,15)	ND < 0,02	6,17
Suco da polpa de café - amostra 5	0,92 ^b (0,01)	ND < 0,02	0,06 ^a (0,00)	ND < 0,02	0,98
Suco mucilagem do pergaminho - amostra 6	0,19 ^a (0,00)	ND < 0,02	ND < 0,02	ND < 0,02	0,19
Extrato da casca amostra 7	ND < 0,02	ND < 0,02	ND < 0,02	ND < 0,02	0,02
Suco prensagem sem enzima - amostra 8	2,67 ^{d,e} (0,00)	0,09 ^a (0,00)	0,42 ^{c,d} (0,00)	ND < 0,02	3,18



Suco prensagem com enzima – amostra 9	1,61 ^c (0,18)	0,10 ^a (0,01)	0,32 ^{b, c} (0,01)	ND < 0,02	2,03
Extrato da casca – amostra 10	0,04 ^a (0,00)	ND < 0,02	ND < 0,02	ND < 0,02	0,04
Suco mucilagem do pergaminho – amostra 11	0,15 ^a (0,03)	ND < 0,02	ND < 0,02	ND < 0,02	0,15
Suco concentrado da polpa do café – amostra 12	0,39 ^{a,b} (0,00)	ND < 0,02	ND < 0,02	ND < 0,02	0,39
Suco conc. mucil. pergaminho – amostra 13	0,39 ^{a,b} (0,02)	ND < 0,02	ND < 0,02	ND < 0,02	0,39

Média e estimativa de desvio padrão. ND = não detectado

Médias na mesma coluna com letras iguais, não existe diferença significativa, com uma probabilidade de 95%, pelo teste de Tukey D.M.S. Alfa tocof.: 0,64; D.M.S. Beta-tocof.: 0,16; D.M.S. Gama tocof.: 0,17; D.M.S. Delta tocof.: 0,024

Obteve-se maiores teores de tocoferóis totais na amostra de polpa liofilizada, seguidos da casca, sementes liofilizadas e bagaços prensados sem inativação. Das frações resultantes do processo de beneficiamento dos grãos de café, os sucos de café oriundos da polpa apresentaram concentrações de tocoferóis superiores aos demais resíduos como os provenientes da casca e mucilagem do pergaminho. As extrações diferenciadas para obtenção dos resíduos influenciaram na quantidade de tocoferóis encontrada nas amostras.

4 CONCLUSÃO

Consideradas as informações relativas aos efeitos salutares proporcionados pelos compostos antioxidantes do café, podemos concluir que das frações resultantes do processo de beneficiamento dos grãos de café, os sucos provenientes da polpa (amostras 2, 3, 4, 5, 8 e 9) apresentaram bons resultados nos teores dos antioxidantes cafeína, trigonelina, ácidos clorogênicos e tocoferóis.

5 AGRADECIMENTOS

À CNPq - PIBITI pela bolsa de iniciação científica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DAVID, J.M.; BARREIROS, A. L. B. S. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Quim. Nova**, vol. 29, nº 1, 113-123, 2006.
2. MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; REMESY, C.; JIMENEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **J. Clin. Nutr.**, may; 79 (5), p. 727-747, 2004.
3. LIMA, A. R.; PEREIRA, R. G. F. A.; ABRAHÃO, S. A.; DUARTE, S. M. S.; PAULA, F. B. A. Compostos bioativos do café: atividade antioxidante in vitro do café verde e torrado antes e após a descafeinação. **Quim. Nova**, vol. 33, nº 1, 20-24, 2010.
4. ALVES, R. C.; CASAL, S.; OLIVEIRA, B. Benefícios do café na saúde: mito ou realidade? **Quim. Nova**, vol. 32, n. 8, 2169-2180, 2009.
5. GARAMBONE, E.; ROSA, G. Possíveis benefícios do ácido clorogênico à saúde. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 18. n. 2, p.229-235, 2007.



6. DESGÁSPARINI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Antioxidants properties of phenolic compounds. **Food Chemistry**, p. 656-672, 2004
7. DUARTE, G. S.; PEREIRA, A. A.; FARAH, A. Chlorogenic acids and other relevant compounds in Brazilian coffees processed by semi-dry and wet post-harvesting methods. **Food Chemistry**, vol. 118, p. 851-855, 2010.
8. FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee, Braz. **J. Plant Physiol.**, 18(1): 23-36, 2006.
9. RODRIGUES, A. P. L. Avaliação dos constituintes voláteis do café submetido a diferentes tratamentos pós-colheita pela análise de suas características físicas, químicas e sensoriais. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, 2009.
10. TOCI, A.; FARAH A.; TRUGO, L. C. Efeito do processo de descafeinação com diclorometano sobre a composição química dos cafés Arábica e Robusta antes e após a torração. **Quim. Nova**, vol. 29, n. 5, p. 965-971, 2006.
11. PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; BRAND, D.; MOHAN, R.; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocess. **Biochemical Engineering Journal**, v. 6, p. 153-162, 2000.
12. NAIDU, M. M.; MURTHY, P. S. Recovery of phenolic antioxidants and functional compounds from coffee industry by-products. **Food Bioprocess Technol.** Original paper, 2010.
13. BRUM, Sarah, Silva. Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais, 2007, p. 152. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras.
14. VENTURIM, J. B. Gestão de resíduos orgânicos produzidos no meio rural: o caso do beneficiamento do café, 2002, p. 102. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina.
15. ZENEBON, Odair; PASCUET, Neus Sadocco (Coord.). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. Brasília: Ministério da Saúde/ANVISA; São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005. cap. 15, met. 315, p. 579.
16. ZENEBON, Odair; PASCUET, Neus Sadocco (Coord.). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. Brasília: Ministério da Saúde/ANVISA; São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005. cap. 10, met. 253, p. 464.
17. ZENEBON, Odair; PASCUET, Neus Sadocco (Coord.). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. Brasília: Ministério da Saúde/ANVISA; São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005. cap. 4, met. 017, p. 104.
18. HORWITZ, W. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 18th Ed. 2005. Current Through Revision 3, 2010 Gaithersburg, Maryland, AOAC, 2010. Chapter 37. Met. 942.15, p. 10.
19. FIRESTONE, D. (Ed.). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. 6th ed. Urbana: AOCS, 2009.
20. BRUBACHER, G.; MÜLLER-MULOT, W.; SOUTHGATE, D.A.T. Methods for the determination of vitamins in food – recommended by COST 91. New York: **Elsevier**, 1985. p.97-106.
21. DE MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; MOREIRA, R. F. A. Simultaneous determination of total chlorogenic acid, trigonelline and caffeine in green coffee samples by high performance gel filtration chromatograph. **Food Chemistry**, v. 52, p. 447-449, 1995.