

VARIABILIDADE NA CONCENTRAÇÃO DE DOIS COMPOSTOS BIOATIVOS EM GRÃOS CRUS DE CAFÉ ROBUSTA ¹

Valeria Bittencourt de Lima ²; Terezinha de Jesus Garcia Salva ³; Franciane Rueda Barboza ⁴; Masako Toma Braghini ⁵

1. Trabalho financiado pelo Consórcio Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento do Café – Consórcio Pesquisa Café

2. Bolsista Consórcio Pesquisa Café (CPG), IAC, Campinas – SP, valeriabittencourtlima@gmail.com

3. Pesquisador Científico IAC, Campinas- SP, tsalva@iac.sp.gov.br

4. Bolsista Consórcio Pesquisa Café (DCL4), IAC, Campinas – SP, francianerb@yahoo.com.br

5. Bolsista Consórcio Pesquisa Café (BS), IAC, Campinas – SP, mako@iac.sp.gov.br

RESUMO: O maior consumo de café se dá como torrado e moído para emprego em preparo de bebidas. Na última década, entre outras variadas aplicações, ele tem sido apresentado também como ingrediente de diversas formulações de alimentos funcionais, pelo seu potencial de atividade bioativa calcada principalmente no seu conteúdo de ácidos clorogênicos e cafeína. Esse trabalho faz parte do estudo sobre a avaliação da diversidade de cafeeiros da espécie *Coffea canephora* do Banco de Germoplasma e em seleção no Instituto Agrônomo de Campinas, e trata da análise da composição química do grão cru de café com respeito ao teor de ácido 5-cafeoilquínico (5-CGA) e cafeína. Os resultados da pesquisa revelaram que as concentrações dos dois compostos estão sujeitas a forte influência do ambiente, e que nas 20 progênies analisadas a diferença entre a maior e a menor concentração de 5-CGA foi de 28,3%, enquanto para a cafeína a diferença foi de 42,1%.

PALAVRAS-CHAVE: cafeína, ácido 5-cafeoilquínico (5-CGA), *Coffea canephora*, café cru.

VARIABILITY IN TWO BIOACTIVE COMPOUND CONCENTRATIONS IN RAW ROBUSTA COFFEE BEANS

ABSTRACT: The most widely coffee consumption is as roasted and ground for beverage preparations. In the last decade, among other applications, it has also been presented as an ingredient in several functional food formulations, due to its potential bioactive activity based mainly on its 5-caffeoylquinic acid and caffeine content. This work is part of a study on the diversity evaluation (ou evaluation of the diversity) of *Coffea canephora* genotypes from the Coffee Germoplasm Bank or in selection at the Instituto Agrônomo de Campinas. Therefore, it deals with the chemical characterization of raw coffee beans with respect to 5-caffeoylquinic acid (5-CGA) and caffeine contents. Results revealed that the concentrations of these two compounds are subjected to strong environmental influence, and that among 20 progenies analyzed the highest concentration of 5-CGA differed from the lowest one in 28,3%, whereas the difference in caffeine concentration was 42,1%.

KEY WORDS: caffeine, 5-caffeoylquinic acid (5-CGA), *Coffea canephora* raw coffee.

INTRODUÇÃO

Os ácidos clorogênicos, a sacarose, os polissacarídeos, a cafeína, os lipídios, as proteínas e os ácidos orgânicos são os constituintes que se encontram em maior concentração no grão do café cru. Além de definir a qualidade sensorial, os componentes químicos do café têm também várias atividades funcionais que são transferidas para a bebida e que podem ser extraídos e empregados nas indústrias de alimentos e farmacêuticas, por exemplo. É o caso do aproveitamento da cafeína nas formulações de bebidas energéticas, de fármacos e de cosméticos, e da utilização dos ácidos clorogênicos como matéria-prima para produção de cápsulas de antioxidantes celulares. Do café, os ácidos clorogênicos são os compostos com maior atividade biológica. A literatura apresenta os ácidos clorogênicos como compostos com capacidade neuroprotetora (Seyed et al., 2017), com capacidade de reduzir o risco de humanos desenvolverem diabetes tipo 2 (McCarty, 2005), com efeito anti-hipertensivo (Ochiai et al., 2004) e como fortes antioxidantes in vitro (Rodrigues et al., 2015). Esta ação in vitro permite supor que os ácidos clorogênicos podem proteger o DNA celular, os lipídios e as proteínas da ação dos radicais livres, e prevenir o envelhecimento da célula. Como os ácidos clorogênicos, a cafeína, que se encontra no café robusta com concentração típica da ordem de 2,5%, também tem grande potencial de atividade biológica, incluindo a redução de sonolência e aumento do estado de alerta das pessoas (Strecker et al., 2000), aumento do bom humor, aumento da diurese, amenização de dores de cabeça, aumento do desempenho físico de atletas, redução da tensão pré-menstrual e aumento da ansiedade. Neste trabalho são apresentados os resultados de medidas dos teores de cafeína e de ácidos clorogênicos em grãos de café do tipo robusta.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo da amostra de café cru – Frutos no estágio de maturação cereja de 20 progênies da espécie *C. canephora* produzidos em 4 safras foram despolpados e fermentados (método de preparo despolpado) e secos ao sol até a umidade aproximada de 11%. Uma quantidade de grãos sem defeitos selecionados e de umidade conhecida foi moída em moinho com refrigeração até granulometria inferior a 0,5 mm. Amostras do café moído foram empregadas nas análises para quantificação de cafeína e de ácido 5-cafeoilquínico (5-CGA)

Reagentes – Metanol grau HPLC (JTBaker), cafeína 95% de pureza (Sigma Aldrich), ácido 5-cafeoilquínico 95% de pureza (Sigma Aldrich)

Umidade do grão cru - Determinada pela secagem do grão cru inteiro mantido a 105°C até peso constante (Reh et al., 2004).

Análises em HPLC – A Cafeína e o isômero de ácido clorogênico 5-CGA foram extraídos simultaneamente do grão cru moído empregando metanol a 70%. A análise cromatográfica foi feita em coluna de fase reversa C18 Shim pack CLC-ODS e pré-coluna Shim pack CLC G-ODS, ambas da marca Shimadzu, mantidas a 30°C. Como fase móvel empregou-se solução de metanol/ácido acético/água (30/0,5/65) em eluição isocrática. A identificação dos compostos foi feita pelos seus tempos de retenção em solução padrão e a concentração foi calculada pela relação entre a área do pico do composto presente na matriz e a área dos picos dos compostos em soluções padrões de concentrações conhecidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ácidos clorogênicos e cafeína são componentes do grão de café cru tanto da espécie *Coffea arabica* quanto da espécie *Coffea canephora*, sendo que, caracteristicamente, nesta espécie os dois compostos se encontram em maior concentração (Clifford et al. 1989; Farah e Donangelo, 2006).

Análises de endospermas de frutos de 10 progênies colhidos em uma safra revelaram que neles a concentração de 5-CGA variou entre $5,7 \pm 0,1\%$ (bs) e $6,5 \pm 0,1\%$ (bs), correspondendo a uma variação de 12,3%. Análises de cafés de oito dessas mesmas progênies, produzidos em uma segunda safra, revelaram que em 7 delas os teores de 5-CGA ficaram entre 5,4% e 17,7%, inferiores aos quantificados na safra anterior. E que em apenas 1 delas o teor do composto foi maior nessa safra, tendo-se observado neste único caso um aumento de 5,7%. Nesta safra a concentração de 5-CGA variou entre 4,9% e 6,3% (bs). Considerando o conjunto de amostras provenientes de 20 cafeeiros e de 4 safras a concentração de 5-CGA esteve entre $4,66 \pm 0,03\%$ (bs) e $6,5 \pm 0,1\%$ (bs), correspondendo a uma diferença de 28% entre o maior e o menor valor. A variação tanto do teor do conjunto de isômeros de ácidos clorogênicos quanto do teor de cafeína presentes em grãos crus de café com o ano de produção ocorre também em cafés de tipo arábica, como recentemente publicado em Barbosa et al. (2019).

A concentração de cafeína nas 10 progênies colhidas na primeira safra variou entre $2,60 \pm 0,04\%$ (bs) e $3,44 \pm 0,00\%$ (bs), uma variação igual a 24,4%. Oito dessas mesmas progênies tinham menos cafeína em grãos de frutos colhidos em safra de dois anos mais tarde. Grãos crus de frutos dessa safra tinham concentração de cafeína variando entre $2,24 \pm 0,03\%$ (bs) e $3,08 \pm 0,01\%$ (bs), correspondendo a uma diferença de 27,7% entre a maior e a menor concentração. A concentração de cafeína em grãos crus no conjunto de 20 progênies em 4 safras variou entre $2,09 \pm 0,01\%$ (bs) e $3,61 \pm 0,04\%$ bs.

CONCLUSÕES

1. Os valores obtidos para a concentração de ácido 5-cafeoilquínico e cafeína em grão de café cru revelaram que há forte influência do ambiente sobre essas variáveis. E que o efeito do ambiente foi mais acentuado sobre o teor de cafeína.
2. Enquanto a diferença de concentração de 5-CGA nos grãos crus de frutos colhidos em 2 safras variou entre 5,4% e 17,7% a variação do teor de cafeína esteve entre 7,0% e 34,1%.
3. Quando comparados os conteúdos dos compostos em grãos crus da mesma safra, foi observado também maior variabilidade dos teores de cafeína do que de 5-CGA.
4. Nas progênies analisadas, a diferença entre a maior e a menor concentração de cafeína foi de 42,1%, enquanto a de 5-CGA foi de 28,3%

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBOSA, M. S. G.; SCHOLZ, M. B. S.; KITZBERGER, C. S. G. e BENASSI, M. T.. Correlation between the composition of green Arabica coffee beans and the sensory quality of coffee brews. *Food Chemistry* 292:275–280 (2019).
- CLIFFORD, M. N.; WILLIAMS, T.; BRIDSON, D.. Chlorogenic acids and caffeine as possible taxonomic criteria in *Coffea* and *Psilanthus*. *Phytochemistry* 28 (3):829-838 (1989).

-
- FARAH, A. e DONANGELO, C. M.. Phenolic Compounds in coffee. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 18 (1):26-36 (2006).
- McCARTY, M. F.. A chlorogenic acid-induced increase in GLP-1 production may mediate the impact of heavy coffee consumption on diabetes risk. *Medica Hypotheses* 64 (4):848-853 (2005).
- OCHIAI, R.; JOKURA, H.; SUZUKI, A.; TOKIMITSU, I.; OHISHI, M.; KOMAI, N.; RAKUGI, H. e OGIHARA, T.. Green coffee bean extract improves human vasoreactivity. *Hypertension Research* 27 (10):731-737 (2004).
- NABAVI, S. F.; TEJADA, S.; SETZER, W. N.; GORTZI, O.; SUREDA, A.; BRAIDY, N.; DAGLIA, M; MANAYI, A. e NABAVI, S. M.. Chlorogenic Acid and Mental Diseases: From Chemistry to Medicine. *Current Neuropharmacology* 15 (4):471-479 (2017).
- REH, C. T.; GERBER, A.; PRODOLLIET, J. e VUATZ, G.. Moisture determination in green coffee - A Method Comparison, In: *20th International Scientific Colloquium on Coffee, ASIC*, 2004, Bangalore, India , 2004
- RODRIGUES, N. P.; SALVA, T. J. G. e BRAGAGNOLO, N.. Influence of Coffee Genotype on Bioactive Compounds and the in Vitro Capacity To Scavenge Reactive Oxygen and Nitrogen Species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63: 4815-4826 (2015).
- STRECKER, R. E.; MORAIRTY, S. e THAKKAR, M. M.. Adenosinergic modulation of basal forebrain and preoptic:anterior hypothalamic neuronal activity in the control of behavioral state. *Behavioural Brain Research* 115 (2):183–204 (2000).