

VARIAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DE CAFÉ ARÁBICA DURANTE A TORRA PARTE II: CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

VITORINO, M.D.²; FRANCA, A.S.²; OLIVEIRA, L.S.² e ANDRADE, F.M.²

¹ Apoio: CAPES/CPGEQ-UFMG, CNPq, FAPEMIG, Sindicafé-MG; ² Dep. Engenharia Química/UFMG - R. Espírito Santo, 35 - 6º andar - 30160-030 Belo Horizonte-MG, Telefone: 32381780 - Fax: 32381789, franca@deq.ufmg.br

RESUMO: A qualidade final da bebida café, intrinsecamente relacionada à composição dos grãos torrados, é influenciada pelas características da matéria-prima e pelas condições de processamento pós-colheita. No entanto, existe enorme carência de conhecimentos que permitam o estabelecimento de uma correlação entre as características da matéria-prima, os parâmetros de processo e a qualidade do produto. Nesse sentido, o presente trabalho (partes I e II) teve como objetivo a avaliação da variação de características físicas e químicas dos grãos de café durante a torra. As características avaliadas foram: volume, densidades aparente e de grãos, perda de massa dos grãos, composição química e pH do extrato aquoso de café. O presente artigo (parte II) é referente à evolução de características químicas do café durante a torra. Foi desenvolvida uma metodologia de cromatografia líquida de alta eficiência para quantificação simultânea de trigonelina, ácido-5-cafeiolquínico (5-ACQ) e cafeína em extratos aquosos de café. Observou-se que o pH do extrato aquoso diminui ao início da fase de pirólise até atingir um valor mínimo, aumentando em seguida. Os resultados referentes à variação da composição química do extrato demonstraram que: i) a concentração de cafeína permanece constante durante a torra; ii) a razão 5-ACQ/cafeína permanece constante durante a fase de secagem e diminui a uma taxa constante durante a fase de pirólise; e iii) a razão trigonelina/cafeína diminui após o ponto de pH mínimo ser atingido. Uma comparação entre as características de amostras de café bebida riada/rio (C1) e bebida mole (C2) demonstrou que o café C1 apresentou maior pH e teores similares de trigonelina, 5-ACQ e cafeína.

Palavras-chave: torrefação, qualidade de bebida.

CHANGES IN THE CHEMICAL AND PHYSICAL CHARACTERISTICS OF ARABICA COFFEE DURING THE ROASTING PROCESS PART II: CHEMICAL CHARACTERISTICS

ABSTRACT: The quality of coffee used for beverage is strictly related to the chemical composition of the roasted grains, which is affected by the composition of the green beans and the processing conditions. The roasting process is not well understood, thus making it difficult to establish a correlation among green coffee properties, processing conditions, and product quality. The main

objective of the present study was the evaluation of the variation of physical and chemical properties of coffee beans during roasting. The following characteristics were evaluated: volume, bulk and apparent densities, and weight loss of the beans; chemical composition and pH of the aqueous extract obtained from the beans. This paper (part II) concerns the evolution of the chemical properties of coffee during roasting. A High Performance Liquid Chromatography methodology was developed for simultaneous quantification of trigonelline, 5-caffeoylquinic acid and caffeine in aqueous coffee extracts. The results showed that the pH of the aqueous extract decreases at the beginning of the pyrolysis phase, reaches a minimum value and increases again. The results regarding variations in the chemical composition of the aqueous extract have shown that: i) caffeine concentration remains constant during roasting; ii) the 5-CQA/caffeine ratio remains constant during the drying phase and decreases at a constant rate during the pyrolysis phase; and iii) the trigonelline/caffeine ratio decreases after the minimum pH is reached. A comparison between the characteristics of coffees type C1 (rio-y/rio) and type C2 (soft) showed that coffee type C1 presented higher pH values and approximately the same values of trigonelline, 5-CQA and caffeine concentrations compared to coffee type C2.

Key words: coffee roasting, quality of beverage.

INTRODUÇÃO

A qualidade final da bebida café está intrinsecamente relacionada à composição dos grãos torrados, que, por sua vez, é influenciada tanto pela composição da matéria-prima quanto pelo processamento pós-colheita (secagem, armazenagem, torrefação e moagem). O sabor e aroma que caracterizam o café são resultantes da combinação de centenas de compostos químicos produzidos pelas reações que ocorrem durante a torrefação. Esse processo não é satisfatoriamente compreendido, em razão de o número de compostos envolvidos nas reações ser elevado. Além da escassez de fundamentação científica relacionada ao processo, existe também enorme carência de conhecimentos que permitam o estabelecimento de uma correlação entre as características da matéria-prima, os parâmetros de processo e a qualidade final do produto. Dessa forma, faz-se necessário um estudo detalhado do processo para que se torne viável o estabelecimento de critérios físicos e/ou químicos que possam caracterizar a qualidade do produto. Nesse sentido, este trabalho é parte integrante de um projeto de pesquisa que objetiva efetuar um estudo do processo industrial de torrefação de café, visando aprimorar os conhecimentos sobre este e possibilitar a correlação entre as características da matéria-prima e os parâmetros de processamento com a qualidade do produto final de consumo. Propõe-se, no presente trabalho, a avaliação da variação de propriedades químicas dos grãos de café

durante o processo de torrefação e uma correlação preliminar destas propriedades com a classificação da matéria-prima pela prova de xícara.

METODOLOGIA

Matéria-Prima

A matéria-prima utilizada nos ensaios de torrefação foram grãos verdes de café tipo arábica provenientes da região do Vale do Jequitinhonha-MG (C1) e da região de Viçosa-MG (C2). Os grãos de café C1 e C2 foram classificados pela prova de xícara como bebidas riada/rio e mole, respectivamente.

Reagentes

Os reagentes utilizados na cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram água mili-Q, cafeína anidra (Nuclear, 0-960 98091618), trigonelina anidra (Sigma Chemical Company T-5509 lot 28H1264), ácido 5-cafeiolquínico anidro (Sigma Chemical Company C-3878), água destilada, metanol (Vetec Química Fina Ltda, cód. 2007) e ácido acético glacial (Quimex, lote 10948).

Torrefação

O sistema utilizado na torrefação dos grãos consistiu de um cilindro rotativo acoplado a um sistema de captação dos gases de exaustão. O torrefador, em movimento rotativo a 40 rpm, era pré-aquecido e então carregado com 1.500 g de café. A torra era finalizada quando se verificava a queima dos grãos, caracterizada pela liberação excessiva de fumaça, pelo cheiro característico de café queimado e por uma coloração escura dos grãos. Foram efetuados ensaios de torra, em duplicata, utilizando os cafés C1 e C2. As amostras foram resfriadas com nitrogênio líquido e armazenadas em embalagem de filme fotográfico, para posterior extração.

Extração

As amostras coletadas durante os ensaios de torra para posterior análise da composição química dos grãos foram moídas e extraídas com água destilada. Os grãos verdes foram previamente imersos em nitrogênio líquido para torná-los friáveis e, com isso, facilitar a sua moagem. A moagem foi efetuada em moinho doméstico, marca Braun, modelo KSM 2B. Nos procedimentos de extração foram utilizados 4 g de café moído com granulometria inferior a 20# (série Tyler). A extração foi efetuada com água destilada e deionizada (120 mL) em cafeteira automática de uso doméstico. Após cada extração, o volume do extrato era completado com água destilada e deionizada para 120 mL. Em seguida, uma amostra deste extrato era armazenada em recipiente de vidro âmbar a baixa temperatura (-10 °C), para posterior análise.

pH do Extrato de Café

Utilizou-se um ph-metro modelo Micronal, tipo B474, para as medidas de pH do extrato.

Análise Química do Extrato de Café

Utilizou-se para as análises de CLAE um cromatógrafo Shimadzu, constituído de: bomba modelo LC-10AD VP, sistema de detecção por arranjo de diodos (DAD) modelo SPD-M10A VP, coluna de fase reversa LiChrospher C₁₈ modelo Shim-pack CLC-ODS (M) (5 µm, 250 mm x 4,6 mm), desgaseificador DGU-12A, controlador SCL-10A VP, e válvula de injeção Rheodyne com alça de amostragem de 20 µL. As amostras de extrato foram filtradas em filtro Millipore (0,45 µm).

As condições de análise otimizadas foram:

- fluxo: 1 mL/min
- fase móvel: metanol, água e ácido acético (20:80:1)
- tempo médio de análise: 40 minutos
- faixa de absorvância: 190-400 nm

A identificação dos compostos de interesse foi efetuada a partir de uma solução-padrão com a seguinte composição: 1,4000 mg/mL de cafeína, 1,2333 mg/mL de trigonelina e 1,4677 mg/mL de 5-ACQ. A quantificação da trigonelina, do 5-ACQ e da cafeína no extrato foi efetuada a partir de curvas de calibração constituídas com base em diferentes concentrações da solução padrão (0,0100-1,1893 mg/mL de cafeína, 0,0088-1,0477 mg/mL de trigonelina e 0,0105-1,2459 mg/mL de 5-ACQ).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação do pH do extrato aquoso de café durante a evolução da torra é apresentada na Figura 1. Na fase inicial do processo, o pH apresenta valor praticamente constante, correspondendo à fase de secagem dos grãos, diminuindo em seguida. Após atingir um valor mínimo, o pH aumenta. A formação de ácidos durante a redução de açúcares e descarboxilação do ácido clorogênico em ácido quínico e cafeiolquínico contribui para a diminuição do pH (Lentner & Deatherage, 1959; Menezes, 1990). O aumento do pH está associado à decomposição do ácido quínico em quinol, pirogalol e outros (Menezes, 1990). Esse comportamento também foi observado em estudos preliminares (Vitorino, 2000; Franca et al., 2001) em outro sistema de torrefação. Uma comparação com resultados referentes à perda de massa e variação de volume (Vitorino et al., 2001) indica que a queda do pH coincide com o início das reações de pirólise. Analisando a Figura 1, observa-se que o pH do extrato do café C2 é ligeiramente inferior ao pH do extrato do café C1. No entanto, as curvas apresentam comportamento similar, com início do período de decréscimo de pH aos 8 minutos e valor mínimo de pH aos 12 minutos. De acordo com Sivetz e Desrosier (1979), o pH do extrato varia entre 6,0 e 6,5 durante a fase de secagem. O ponto ótimo de torra é caracterizado por valores de pH entre 4,9 e 5,1, para torras

suaves. Estes valores devem aumentar ($\sim 5,3$) para torras mais escuras. Os ácidos predominantes são clorogênicos, acético e cítrico. Segundo Lentner e Deatherage (1959), o ponto ótimo de torra é atingido logo após ter sido obtido o valor de pH mínimo. Conforme estudos apresentados por Sabbagh e Yokomizo (1976), o ponto de pH mínimo corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 15%. Isso foi observado para o café C1. Para o café C2 a perda de massa no ponto de pH mínimo é inferior a 10%.

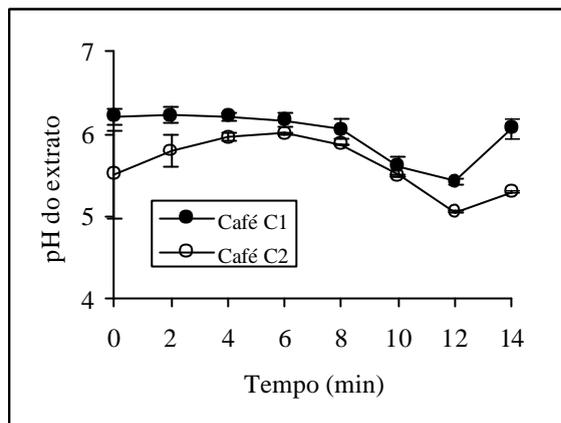


Figura 1 - Evolução do pH do extrato aquoso de café durante torrefação.

Na Figura 2 é apresentada a evolução da concentração de cafeína durante o processo de torrefação. Segundo a literatura (Viani, 1987; Clarke e Macrae, 1987), a concentração da cafeína deveria permanecer praticamente constante durante o processo de torrefação. As flutuações na concentração ocorrem devido ao arraste deste composto pelos gases de torrefação, por apresentar alta solubilidade em água. A cafeína não é volatilizada durante o processo, pois apresenta elevado ponto de fusão (178 °C). Uma análise dos resultados apresentados na Figura 2 indica que os perfis de variação da concentração de cafeína no extrato dos cafés C1 e C2 apresentam comportamento similar, não sendo observadas diferenças significativas entre estes mesmos. A quantidade de cafeína extraída do café verde foi de 0,96% para o café C1 e 1,11% para o café C2, sendo consistentes com os valores reportados na literatura: 0,5 a 2% (Mello et al., 1992).

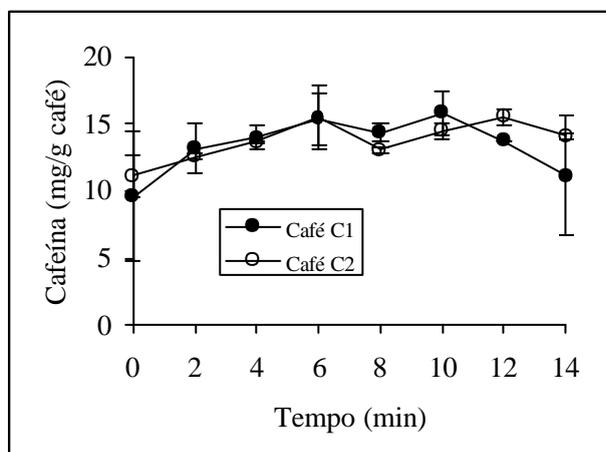


Figura 2 - Evolução da concentração de cafeína durante a torrefação.

O grau de torrefação pode ser avaliado, segundo a literatura (Pictet e Rehacek, 1982; Purdon e McCamey, 1987), pela relação entre as concentrações de 5-ACQ e cafeína. Na Figura 3(a) são apresentados os perfis de variação da razão 5-ACQ/cafeína durante a torrefação. No período inicial do processo, observa-se que a razão entre as concentrações permanece praticamente constante. Após seis minutos, esta razão diminui progressivamente até o final da torra. Observa-se ainda que a taxa de decréscimo da razão 5-ACQ/cafeína é constante a partir dos seis minutos. O início desta fase de decréscimo é ligeiramente anterior ao período de diminuição de pH e ao início das reações de pirólise. De acordo com a literatura consultada, a decomposição dos ácidos clorogênicos se inicia a 150 °C (Lentner e Deatherage, 1959). Os ácidos clorogênicos estão presentes no café parcialmente como ácido livre e parcialmente como sais de potássio, ou como um sal duplo entre os sais de potássio e a cafeína. A decomposição se inicia a partir dos sais, e o ácido livre somente se decompõe nos últimos estágios da torra (Lentner e Deatherage, 1959).

Uma comparação entre os resultados obtidos para os grãos C1 e C2 demonstra que os perfis de variação da razão 5-ACQ/cafeína durante a torra apresentam comportamento similar, não sendo detectadas diferenças significativas entre os dois. Nota-se ainda que esta razão apresenta valor próximo à unidade no ponto imediatamente anterior ao ponto de pH mínimo (10 minutos), como observado em testes preliminares efetuados com taxa de aquecimento constante (Vitorino, 2000; Franca et al., 2001). No entanto, uma comparação entre os valores de concentração de 5-ACQ demonstra que o café C2 apresenta concentrações ligeiramente superiores ao café C1, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados de concentração de 5-ACQ no extrato aquoso de café

Tempo (min)	Concentração 5-ACQ (mg/g café)			
	Café C1		Café C2	
	Valor	Redução (%)	Valor	Redução (%)
0	17,5715	0	19,1193	0
12	9,4819	46	9,5561	50
14	1,9649	89	4,3383	77

De acordo com a literatura consultada (Trugo e Macrae, 1984), a redução da concentração de 5-ACQ ao final da torra é mais acentuada para o café tipo robusta (84%), comparado ao café arábica (78%). O mesmo tipo de comportamento foi observado para o café C1 (89%), em comparação ao C2 (77%). Esses resultados são um indicativo de que esta razão se apresenta como um potencial parâmetro químico para diferenciação de qualidade de produto.

A evolução da razão entre as concentrações de trigonelina e cafeína durante o processo de torrefação é apresentada na Figura 3(b). Observa-se que inicialmente a razão permanece praticamente constante, diminuindo após 12 minutos (ponto de pH mínimo). O mesmo tipo de comportamento foi observado

em testes preliminares (Franca et al., 2001). A decomposição da trigonelina em ácido nicotínico é responsável pela diminuição da concentração de trigonelina.

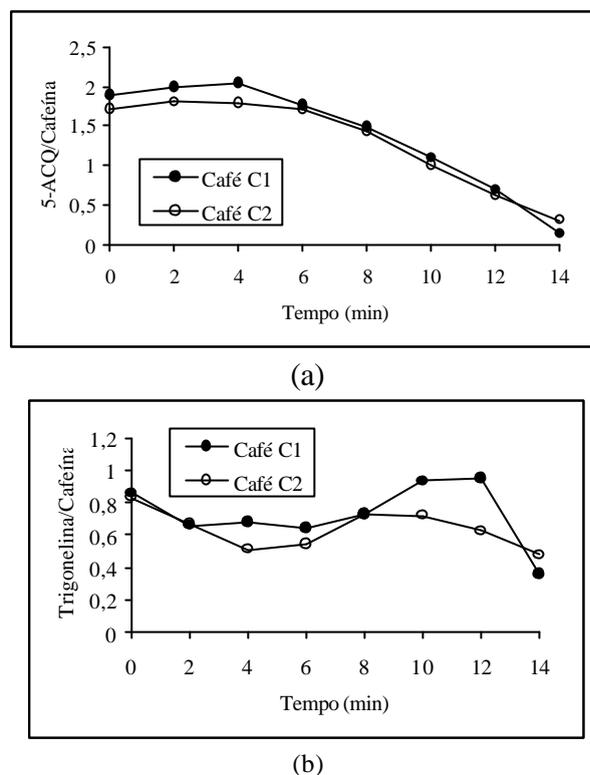


Figura 3 - Evolução da razão entres as concentrações de (a) 5-ACQ e cafeína e (b) trigonelina e cafeína durante a torrefação.

Uma análise qualitativa da composição química do condensado dos gases de torrefação coletados durante os experimentos indicou a presença de cafeína, possivelmente em decorrência do arraste deste composto pelos gases de torra. No entanto, os resultados obtidos não foram representativos, tendo sido descartados. Verificou-se a presença de incrustações nas paredes da serpentina de condensação dos gases. Além disso, parte do condensado foi arrastada para a bomba de sucção, inviabilizando uma análise comparativa da evolução das composições do extrato e condensado.

CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação da variação de características químicas dos grãos de café durante a torra. As características avaliadas foram: composição química e pH do extrato aquoso de café. Desenvolveu-se uma metodologia de cromatografia líquida de alta eficiência para quantificação de trigonelina, 5-ACQ e cafeína em extratos aquosos de café, a qual demonstrou ser adequada para a quantificação simultânea dos referidos compostos. Os resultados obtidos

demonstraram que o pH do extrato de café diminui ao início da fase de pirólise até atingir um valor mínimo, aumentando em seguida. A concentração de cafeína permanece constante durante a torra. As flutuações nos valores de concentração são atribuídas ao arraste deste composto pelos gases de exaustão. A razão 5-ACQ/cafeína permanece aproximadamente constante durante a fase de secagem e diminui a uma taxa constante durante a fase de pirólise. A razão trigonelina/cafeína diminui após o ponto de pH mínimo ser atingido, em razão da sua decomposição em ácido nicotínico. Uma comparação entre as características de amostras de café bebida riada/riado (C1) e bebida mole (C2) demonstrou que o café C1 apresentou maior pH e teores similares de trigonelina, 5-ACQ e cafeína. Observou-se que a redução da concentração de 5-ACQ ao final da torra foi mais acentuada para o café C1, em comparação ao café C2. Esses resultados são um indicativo de que esse parâmetro se apresenta como um potencial critério para diferenciação de qualidade de produto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração de Israel de Souza Costa (Ministério da Agricultura) na classificação das amostras de café utilizadas no presente trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CLARKE, R. J.; MACRAE, R. *Coffee Volume 2: Technology*, Amsterdam: Elsevier Applied Science, 321p., 1987.
- FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S., BORGES, M. L. A, VITORINO, M. D. Evolução da composição do extrato aquoso de café durante o processo de torrefação. **Revista Brasileira de Armazenamento**, vol. especial, n. 2, p. 37-47, 2001.
- LENTNER, C., DEATHERAGE, F. E. Organic Acids in Coffee in Relation to the Degree of Roast, **Food Research**, 24, p. 483-492, 1959.
- MELLO, M.R.P.A., MINAZZI-RODRIGUES, R.S., CARVALHO, J.B. e SHIROSE, I. Estudo comparativo de métodos de extração para determinação de cafeína em café. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, 52(1-2), p. 89-95, 1992.
- MENEZES, H.C. Variação dos monoisômeros e diisômeros do ácido cafeiolquínico com a maturação do café. Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, 1990.
- PICTET, G. e REHACEK, J. Controles analytiques du degré de torrefaction. In: Tenth International Scientific Colloquim on coffee. Salvador, ASIC, Paris, p. 219-34, 1982.
- PURDON, M.P. e MCCAMEY, D.A. Use of 5-caffeoylquinic acid/caffeine ratio to monitor the coffee roasting process. **Journal of Food Science**, 52(6), p. 1680-1683, 1987.

- SABBAGH, N.K. eD YOKOMIZO, Y. Efeito de torração sobre algumas propriedades químicas de cafés Arábica e Robusta, Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, 7, p. 147-161, 1976.
- SIVETZ, M. e DESROSIER, N.W. Coffee Technology, AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut, 716 p., 1979.
- TRUGO, L. C. e MACRAE, R. A Study of the Effect of Roasting on the Chlorogenic Acid Composition of Coffee Using HPLC, Food Chemistry, 15, p. 219-227, 1984.
- VIANI, R. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5^a ed.. [s.l.]: [s.n.], 1987. vol. A7, p. 315-339.
- VITORINO, M. D. Estudo Cinético do Processo de Torrefação de Café. Proposta de Dissertação de Mestrado, CPGEQ/UFMG, 2000.
- VITORINO, M.D., FRANCA, A.S., OLIVEIRA, L.S. e ANDRADE, F.M. Variação de Características Físicas e Químicas de Café Arábica durante a Torra - Parte I: Características Físicas, II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2001.