

COMPOSIÇÃO DE ESTERÓIS EM ÓLEOS DE CAFÉ POR CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO¹

Regina C. A. LAGO - Embrapa-Agroindústria de Alimentos – Av. das Américas, 29501, Rio de Janeiro, RJ, CEP 23020-470, lago@ctaa.embrapa.br
Rosemar ANTONIASSI - Embrapa-Agroindústria de Alimentos

RESUMO: Num estudo envolvendo o aproveitamento dos lipídios da borra de café solúvel, de procedência brasileira, diversos aspectos vêm sendo abordados. No presente trabalho, procedeu-se a avaliação da composição dos esteróis de borras de café solúvel, coletadas em quatro extratores, bem como dos grãos crus e torrados usados na extração. Os esteróis são uma das classes químicas presentes no material insaponificável. Os principais componentes identificados foram o sitosterol, estigmasterol e campesterol. Não foram observadas diferenças significativas na composição entre as amostras coletadas nos diversos extratores.

PALAVRAS-CHAVE: borra de café solúvel, óleo de café, matéria insaponificável, esteróis.

ABSTRACT: Several aspects of the possible utilization of coffee spent grounds are being investigated. This study covers the determination of the sterol composition of spent grounds, collected from 4 different extractors, as well as crude and roasted grains used in that processing. The main identified components are sitosterol, stigmasterol and campesterol. There were not observed any significant differences among spent grounds samples collected in the 4 extractors.

KEY-WORDS: spent grounds, coffeeseed oil, unsaponifiable matter, sterols

INTRODUÇÃO

O processo de preparação do café solúvel gera uma quantidade substancial de resíduos (borra). Em média, para cada tonelada de café verde obtém-se 480 kg da borra, de baixa umidade. Enquanto o café solúvel possui 0,1% de lipídios, na base seca, a borra possui cerca de 20% de óleo. Uma estimativa feita em 1977, mostrou que as plantas de produção de café solúvel no Brasil geravam, aproximadamente, 34 toneladas de borra por dia o que representaria um potencial para produção diária de 1,5 toneladas do óleo de café (Adans & Dougan, 1985).

Mesmo quando extraído de grãos crus ou torrados, de boa qualidade, o óleo de café não pode ser usado como óleo comestível, oferecendo problemas para ser refinado. Esta dificuldade parece estar ligada à presença, no material insaponificável, de monoésteres de cafestol e caveol, que, no caso específico do óleo de café, são os principais componentes do material insaponificável (Hartman *et al.* 1968). Portanto, outras formas de aproveitamento do óleo oriundo do processamento de café solúvel devem ser buscadas.

Os esteróis são componentes menores dos óleos e gorduras e fazem parte da matéria insaponificável, entre cujos componentes representam, em geral, a maior percentagem.

O interesse nos esteróis abrange desde aspectos ligados ao seu aproveitamento na indústria farmacêutica (matéria-prima para hormônios), de controle de qualidade (identificação e detecção de misturas fraudulentas de óleos vegetais), até nutricionais (ação hipocolesterolêmica ou como matéria-prima para a obtenção de estanois, esteróis hidrogenados, cujos ésteres têm reputação como redutores de colesterol (Fitzpatrick, 2000). A substituição de colunas empacotadas pelas capilares, de alta resolução, vem permitindo uma maior qualidade na análise de esteróis, que tem sido realizada na maioria dos casos, após a derivatização dos mesmos por silanização.

Pinto *et al.* (1994) usaram cromatografia de alta resolução para análise de esteróis, sem derivatização prévia. No caso do óleo de café, os trabalhos encontrados na literatura usam, sem exceção, silanização do material insaponificável, ou de suas frações, antes da condução das análises cromatográficas. Tiscornia (1979) encontrou a seguinte faixa de composição: colesterol (0-0,5%); campesterol (14,8-18,7%); estigmasterol (20,2-24,5%); sitosterol (42,7-56,5%), Δ^5 -avenasterol (2,0-13,9%); Δ^7 -estigmasterol (0,7-6,6%) e Δ^7 -avenasterol (0-4,4%). Frega *et al.* (1993) encontraram 0,8% de colesterol, 14,2% de campesterol, 24,6% de estigmasterol, 42,5% de sitosterol, 13,1% de Δ^5 -avenasterol, traços de Δ^7 -avenasterol, além de 2 componentes não identificados. Os valores médios encontrados por Mariani & Fedeli (1991) citam, para os

¹ Consórcio Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento do Café

componentes da fração esterólica de café arábica e robusta, respectivamente: 0,3 e 0,2% de colesterol; 0,2 e 1,9 de 24-metilenocolesterol; 15,8 e 16,9% de campesterol; 0,4 e 0,2% de campestanol; 21,9 e 23,1% de estigmasterol; 0,6 e 0,2% de Δ^7 -campesterol; 0,3 e 0,5% de $\Delta^{5,23}$ -estigmastadienol; 0,5 e 0,7% de clerosterol; 51,6 e 45,5% de sitosterol; 2,0 e 0,8% de sitostanol; 2,7 e 9,1% de Δ^5 -avenasterol; 0,1 e 0,0% de $\Delta^{5,24}$ -estigmastadienol; 2,2 e 0,2% de Δ^7 -estigmasterol; 1,5 e 0,4% de Δ^7 -avenasterol. Os valores fornecidos acima dizem respeito à porcentagem de cada componente no total de esteróis, onde o sitosterol é o principal componente, seguindo-se o estigmasterol e o campesterol.

Em Lercker *et al.* (1995) encontra-se o teor de 87,1-165,9mg/100g de lipídios para o arábica e 89,8-175,9/100g de lipídios para o robusta, mas os autores incluem no cômputo, além dos esteróis, os alcoóis triterpênicos.

Com base na experiência do laboratório de óleos graxos da Embrapa Agroindústria de Alimentos, os esteróis de diferentes óleos de café foram analisados por CGAR, sem a etapa de derivatização.

O estudo faz parte do conjunto de abordagens visando o aproveitamento dos lipídios da borra de café solúvel.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras A e B, procedentes de indústrias nacionais, de grãos crus, torrados e da borra de café solúvel resultante do processamento dos grãos (coletada em quatro extratores). As amostras de borra que foram recebidas com alta umidade, foram secadas em estufa com ventilação, a 50°C. O teor de umidade das matérias-primas foi realizada em estufa a 105°C, até peso constante.

O óleo foi extraído em Soxhlet, com éter de petróleo, durante 16 horas, seguindo-se evaporação do solvente em evaporador rotativo e aplicação de fluxo de nitrogênio.

O material insaponificável foi determinado de acordo com o método do éter etílico Ca 6b 53, American Oil Chemists' Society, AOCS (1997).

Os esteróis foram isolados a partir da matéria insaponificável, por fracionamento em placas preparativas de sílica gel 60 G (Merck 7731), de 0,5mm de espessura e tendo como eluente hexano:éter etílico 70:30.

A análise gás cromatográfica foi conduzida em aparelho HP 5890, equipado com detetor de ionização de chama, a 300°C, coluna capilar de sílica fundida de OV-17 (25m x 0,25mm x 0,25 μ m), temperatura de 260 - 290°C, programação de 3°C/min, temperatura do injetor 300°C, fluxo de hidrogênio 2,5 mL/min. Os picos foram quantificados por normalização interna, obtendo-se o percentual de cada componente na mistura injetada. A identificação foi realizada por comparação dos tempos de retenção com padrões.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o teor de umidade, de óleo e de matéria insaponificável no óleo e nas amostras, sem considerar a umidade original das borras, mas apenas aquela obtida após secagem em estufa de circulação de ar a 55°C.

Clifford (1985) cita a faixa de 12-18% de lipídios em grãos de café arábica crus e de 14,5-20% para grãos torrados. Para café robusta os valores citados são inferiores: 9-13% para grãos crus e 11-16% para grãos torrados. O teor de óleo observado nos grãos crus foi de 5,84 e 5,74%, enquanto que os grãos torrados apresentaram teor de óleo de 8,85 e 7,06%, para as amostras A e B, respectivamente. Embora as amostras refiram-se a "blends" de café arábica e robusta, os resultados foram considerados baixos, indicando que um método mais específico para determinação dos lipídios deva ser estabelecido.

TABELA 1. Teor umidade, de óleo e de matéria insaponificável (M.I.) das amostras de grãos de café e da borra de café solúvel

Amostra	Umidade (g/100g)	Teor de óleo (g/100g)	M. I. (g/100g de óleo)	MI (g/100g de amostra)	
				Base úmida	Base seca
A					
Grãos crus	11,79	5,84	14,84	0,87	0,99
Grãos torrados	9,63	8,85	12,51	1,11	1,23
Borra A1	1,18	28,27	7,12	2,01	2,03
Borra A2	1,37	26,88	8,39	2,26	2,29
Borra A3	1,42	25,84	7,99	2,06	2,09
Borra A4	1,88	25,95	7,87	2,04	2,08
B					
Grãos crus	11,05	5,74	13,01	0,75	0,85
Grãos torrados	7,52	7,06	10,36	0,73	0,79
Borra B1	3,33	20,55	7,62	1,57	1,62
Borra B2	3,29	20,39	5,60	1,14	1,18
Borra B3	3,25	20,14	6,17	1,24	1,28
Borra B4	3,28	20,26	6,70	1,36	1,41

O aumento do teor de lipídios entre grãos crus e torrados deve-se à perda de umidade do grão torrado. Estes resultados estarão, certamente, refletidos em quaisquer componentes do material insaponificável, tais como os esteróis, (Tabelas 2 e 3).

Tabela 2. Composição relativa (%) dos esteróis dos óleos das amostras A

Esterol	Grãos crus	Grãos torrados	A1	A2	A3	A4
Campesterol	16,03	15,66	16,13	15,96	16,45	15,76
Não identificado	1,78	-	Traços	Traços	0,81	-
Estigmasterol	21,23	22,82	21,71	22,15	21,71	21,44
Não identificado	Traços	Traços	-	Traços	Traços	0,58
Sitosterol	48,72	52,27	53,01	53,51	51,64	52,49
Não identificado	-	0,24	-	-	-	Traços
Δ^5 -avenasterol	10,29	4,05	5,86	5,28	4,92	5,14
Não identificado	-	1,21	-	-	1,43	1,74
Δ^7 -estigmastenol	0,80	2,01	1,77	1,55	1,61	1,68
Δ^7 -avenasterol	1,15	1,74	1,52	1,55	1,42	1,18

Tabela 3. Composição relativa (%) dos esteróis no óleo das amostras B

Esterol	Grãos crus	Grãos torrados	B1	B2	B3	B4
Campesterol	16,87	16,83	17,99	20,22	17,79	17,44
Não identificado	-	-	1,27	-	1,62	1,42
Estigmasterol	21,94	21,94	22,06	24,64	21,21	22,02
Não identificado	-	Traços	0,40	-	-	Traços
Sitosterol	50,81	48,78	47,34	46,44	49,25	48,97
Não identificado	-	Traços	-	-	-	-
Δ^5 -avenasterol	8,06	8,81	9,45	8,70	9,51	8,62
Não identificado	-	1,27	-	-	Traços	-
Δ^7 -estigmastenol	1,09	1,68	0,54	-	Traços	0,70
Δ^7 -avenasterol	1,23	0,70	0,94	-	0,62	0,83

Não se evidenciaram diferenças pronunciadas para os teores de óleo e de matéria insaponificável entre as borras de uma mesma procedência. Portanto, a composição das amostras coletadas nos quatro extratores utilizados para o processamento do café solúvel é equivalente. A quantidade de matéria insaponificável nas borras, no entanto, duplica em comparação à dos grãos crus e torrados, em decorrência da concentração de óleo.

O teor de matéria insaponificável presente nos óleos vegetais, geralmente encontra-se ao redor de 1%, enquanto que para o café, o teor de insaponificável é muito alto, com valores citados por Ravindranath et al. (1972), variando de 10 a 13% para óleo de café cru e torrado e de 6 a 13% para o óleo da borra de café.

Nos dois conjuntos de amostras, em relação aos esteróis, não se observaram diferenças acentuadas e a predominância, como numa grande parte dos óleos vegetais, é do sitosterol. Os teores encontrados foram de: sitosterol (46,44 a 53,51%); estigmasterol (21,21 a 22,82%); campesterol (15,66 a 20,22%); Δ^5 -avenasterol (4,05 a 10,29%); Δ^7 -estigmasterol (0 - 2,01%) e Δ^7 -avenasterol (0-1,74%). Estes valores encontram-se dentro das faixas encontradas na literatura.

CONCLUSÕES

- A composição da borra de café solúvel no que diz respeito ao teor de óleo e de matéria insaponificável e à composição dos esteróis independe do extrator da qual foi coletada;
- O método utilizado não permitiu a quantificação dos esteróis. Para avaliar sua possível utilização como matéria-prima, deverá ser empregado um método quantitativo usando padrão interno.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem a Mário F. Lima e Mariana Cintra Roig pela assistência técnica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADANS, M.R. & DOUGAN, Waste Products In: CLARKE, R.J. & MACRAE, R. Coffee: Technology, v.2, Elsevier Applied Science, London, p. 282-291, 1985.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, AOCS. Champaign, IL, 1997.
- CLIFFORD, M. N. Chemical and physical aspects of green coffee and coffee products. In: Coffee: Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverages. Ed. M. N. Clifford & K. C. Wilson, Croom Helm., London, UK, p.305-374, 1985.
- FITZPATRICK, C. Stanol ester products face U.S. hurdles. Inform, v.10, n.2, p.172-173, 2000
- FREGA, N., BOCCI, F., GIOVANNONI, G., LERCKER, G. High Resolution GC of Unsaponifiable Matter and Sterol Fraction in Vegetable Oils. Chromatographia, v.36, p.215-217, 1993.
- HARTMAN, L., LAGO, R. C. A.; TANGO, J. S., TEIXEIRA, C G. The effect of unsaponifiable matter on the properties of coffee seed oil. J.A. Oil Chem. Soc., v.45, n. , p.577-9, 1968.
- LERCKER, G., FREGA, N., BOCCI, F., RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T. High resolution Gas Chromatographic Determination of Diterpenic Alcohols and Sterols in Coffee Lipids. Chromatographia, v. 41, n.112, p.29-33, 1995.
- MARIANI, C., FEDELI, E. Gli steroli delle specie Arabica e Robusta dell caffè. Riv. Ital.sost. grasse, v. 68, n.3, p.111-115, 1991.
- PINTO, A.C.; SIMONI, M. de L. P. S. C.; CUNHA, M. P. S. C.; COELHO, R B.; PATTUCCI & LAGO, R. C. A. Misturas naturais de esteróides, uma alternativa para aplicação de padrões em análises por cromatografia gasosa de alta resolução. Química Nova, v.17, n.4, p.333-335, 1994.
- RAVINDRANATH, R.; YOUSUF ALI KHAN, R.; OBI REDDY, T.; THIRUMALA RAO, S.D.; REDDY, B.R. Composition and characteristics of Indian coffee bean, spent grounds and oil. J. Sci. Fd Agric., v.23, p.307-310, 1972.
- TISCORNIA, E.; CENTI-GROSSI, M.; TASSI-MICCO, C.& EVANGELISTI, F. La frazione sterolica dell'olio di caffè (*Coffea arabica* L.). Riv. Ital. Sost. Grasse, v.61, n.8, p.283-292, 1979.

AVISO

ESTA PUBLICAÇÃO PODE SER ADQUIRIDA NOS
SEGUINTE ENDEREÇOS:

FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES

Edifício Sede, s/nº. - Campus Universitário da UFV
Viçosa - MG
Cep: 36571-000
Tels: (31) 3891-3204 / 3899-2485
Fax : (31) 3891-3911

EMBRAPA CAFÉ

Parque Estação Biológica - PqEB - Av. W3 Norte (Final)
Edifício Sede da Embrapa - sala 321
Brasília - DF
Cep: 70770-901
Tel: (61) 448-4378
Fax: (61) 448-4425