Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

DETERMINAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS EM FRUTOS DO CAFÉ:
AVALIAÇÕES EM DIFERENTES FASES DE MATURAÇÃO

RENATO PIERROTTI ROSSETTI

Orientador:

Prof.Dr. Wagner Luiz Polito

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Química da USP de São Carlos
para a obtenção do título de Mestre em Ciências,
área de concentração: Química

São Carlos – SP

Julho de 2007

Dedico

A meus pais Adelino Rossetti
e Maria José Pierrotti Rossetti
por todo amor, ajuda e dedicação

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter dado forças nos momentos mais decisivos;

A meus irmãos Eduardo e Carolina pelo suporte e apoio ao longo de todos esses anos;

A meu orientador e amigo Wagner Luiz Polito por toda ajuda prestada dentro e fora do Instituto de Química de São Carlos ao longo de todos estes anos;

A meus familiares presentes nos mais diferentes planos da existência e que de uma forma ou de outra sempre me ajudaram quando foi necessário;

A Érica por ser uma grande amiga e irmã de todas as horas;

A todos meus amigos espalhados pelo mundo, pelo apoio nos melhores e piores momentos de minha vida;

A Celso Telles por toda ajuda e conselhos

A Regina Peçanha do CENA-USP por toda a ajuda nas análises feitas;

A Fabiana T. Camargo pela paciência e ajuda para compreender o universo do café;

A Maria Emília (Mila) e Maria Cecília (Cissa) por seu modo particular e único de demonstrar afeto e amizade;

Aos professores e funcionários da ETE – Trajano Camargo de Limeira por me apoiarem em uma nova etapa de minha vida;

A meus alunos, que me deram forças e com os quais além de ensinar, aprendo a cada novo dia;

Muito Obrigado.

SUMÁRIO

Índice de figuras	06
Índice de tabelas	08
RESUMO	09
ABSTRACT	10
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. HISTÓRIA DO CAFÉ	14
3.1.1. CAFÉ NO MUNDO	14
3.1.2. CAFÉ NO BRASIL	16
3.2. CLASSIFICAÇÃO DO CAFÉ	18
3.2.1. MORFOLOGIA DO CAFEIEIRO	18
3.2.1.1. CAULE E RAMOS LATERAIS	19
3.2.1.2. FOLHAS	19
3.2.1.3. SISTEMA RADICULAR	20
3.2.1.4. FLORES E FRUTOS	21
3.2.2. ESPÉCIES CAFEIEIRAS	23
3.2.2.1. CULTIVARES DE CAFÉ	24
3.3. PROCESSO PRODUTIVO DO CAFÉ	26
3.4. COMPOSTOS ATIVOS DO CAFÉ	31
3.4.1. COMPOSTOS FENÓLICOS	33

3.4.2. CAFEÍNA	34
3.4.3. ÁCIDOS CLOROGÊNICOS	35
3.5. QUALIDADE DO CAFÉ	37
3.5.1. PROVA DE XÍCARA	37
3.5.2. ANÁLISES QUÍMICAS	38
3.6. METABOLISMO PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO	41
3.7. COMPOSTOS BIOATIVOS DO CAFÉ E A SAÚDE	41
3.8. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL	42
3.8.1. A ENERGIA RADIANTE	43
3.8.2. ABSORÇÃO DE ENERGIA	45
3.8.3. APLICAÇÃO EM ANÁLISES QUANTITATIVAS	48
3.8.3.1. LEI DE LAMBERT – BEER	48
3.8.4. DIAGRAMA DO EQUIPAMENTO	51
4. PARTE EXPERIMENTAL	54
4.1. AMOSTRAGEM	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1. RESULTADOS	58
5.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	64
6. CONCLUSÃO	66
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 – Caule e ramos laterais do cafeeiro	19
Figura 02 – Folhas do cafeeiro	20
Figura 03 – Flor do cafeeiro	21
Figura 04 – Frutos do cafeeiro	22
Figura 05 – Fruto do café aberto com a semente exposta	23
Figura 06 – Café no terreiro após beneficiamento	30
Figura 07 – Cascas coletadas após beneficiamento	31
Figura 08 – Cafeína	35
Figura 09 – Ácido Clorogênico	36
Figura 10 – Campo eletromagnético	44
Figura 11 – Espectro de radiação eletromagnética	45
Figura 12 – Estados excitado e fundamental	45
Figura 13 – Níveis de energia eletrônica molecular	46
Figura 14 – Lei de Lambert	49
Figura 15 – Lei de Beer	50
Figura 16 – Espectrofotômetros	52
Figura 17 – Área experimental – I	54
Figura 18 – Área experimental – II	55
Figura 19 – Amostras dos frutos	55
Figura 20 – Gráfico da padronização	58
Figura 21 – Gráfico Fenóis Totais em fruto verde	59

Figura 22 – Gráfico Fenóis Totais em fruto verde/amarelado	60
Figura 23 – Gráfico Fenóis Totais em fruto amarelo	61
Figura 24 – Gráfico Fenóis Totais em fruto amarelo/avermelhado	62
Figura 25 – Gráfico Fenóis Totais em fruto vermelho	63
Figura 26 – Gráfico Fenóis Totais em fruto cereja	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01 – Cultivares de café	24
Tabela 02 – Curva de padronização	58
Tabela 03 – Fenóis Totais em fruto verde	59
Tabela 04 – Fenóis Totais em fruto verde/amarelado	60
Tabela 05 – Fenóis Totais em fruto amarelo	60
Tabela 06 – Fenóis Totais em fruto amarelo/avermelhado	61
Tabela 07 – Fenóis Totais em fruto vermelho	62
Tabela 08 – Fenóis Totais em fruto cereja	63

RESUMO

O presente trabalho experimental focaliza o tema “compostos fenólicos no café”. Dentre estes compostos se destacam os flavonóides, os ácidos clorogênico, cafêico, cafeilquinico, e seus isômeros.

Na pesquisa foram avaliados quantitativamente, por espectrofotometria UV/VIS, as espécies fenólicas presentes após extração e complexação em amostras de cafés (cascas e sementes) com grãos em vários estágios de maturação.

Foram obtidos valores da ordem de 10^{-6} mol.L⁻¹ para fenóis totais nas cascas e nos grãos.

O método de extração aqui proposto tornou-se bastante viável, sendo possível sua aplicação com tempo de preparo de amostras secas para análise de cerca de 40 minutos.

As evidências experimentais decorrentes dessa pesquisa sugerem que tais espécies fenólicas (anti-oxidantes) podem ser aproveitadas de um material que é descartado (a casca do café), sendo, portanto um grande benefício econômico para a sustentabilidade do cultivo do café.

Palavras-chave: Café, Fenóis Totais, Atividade Antioxidante

ABSTRACT

This experimental work has focused the theme “Phelonic Compound in Coffee Beans”. Among these compounds have been shown flavonoids species, chlorogenic acid, caffeic acid, caffeinic acid and their isomer.

The phelonic species has presented after extraction and complexation from coffee samples (peels and beans) using coffee beans in different grown and developed process has been evaluated in quantitative research by using UV/VIS Spectrophotometry

Values have been got about 10^{-6} mol.L⁻¹ in peels and beans.

The proposed extraction method has been not only viable but its use possible with preparing time of dried samples for analyses in about 40 minutes.

The experimental evidence resulting from this research has proposed that such phenolic antioxidant species can be made a good use of discarded material (the peel of coffee beans) therefore a great economical benefit for sustainable coffee cultivation.

Key Words: Coffee, Total Phenol, Antioxidant Activity

1. INTRODUÇÃO

Os interesses crescentes do mercado consumidor mundial por cafés especiais provocaram a adoção de novas tecnologias de produção e preparo de cafés de melhor qualidade. Em busca de inovações que atendam aos anseios do mercado europeu e norte-americano, a indústria cafeeira emprega novas técnicas para análises de seus produtos, aliadas à técnicas de análise sensorial já consolidadas.

Com a desmitificação dos malefícios que o café poderia causar ao homem e os avanços nas pesquisas mostrando os benefícios que o café traz à saúde, o mercado cafeeiro recebeu novo fôlego para produção e pesquisa de novas alternativas para obter o máximo proveito da lavoura.

Sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais de café, junto com Colômbia, México, Guatemala, Indonésia, Vietnã, Costa do Marfim, Índia, Uganda e Etiópia. O Brasil é o líder mundial nas exportações do produto com cerca de 32% do mercado internacional (UNICAFÉ,2007).

O sabor característico do café deve-se à presença de vários constituintes químicos voláteis e não voláteis; proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, compostos fenólicos e ação enzimática, todos eles interferindo no sabor e odor da bebida (COELHO, 2002).

Os compostos fenólicos estão presentes em todos os vegetais e compreendem um grupo heterogêneo de substâncias com estruturas químicas relativamente simples e algumas mais complexas, tais como taninos e ligninas.

No café, esses compostos contribuem de maneira altamente significativa para o sabor e o aroma do produto final. Vários autores afirmam haver nos frutos de café, alto teor desses componentes fenólicos, em particular de ácido clorogênico. Os compostos fenólicos são responsáveis pela adstringência dos frutos; no caso do café, e interferem no seu sabor (PIMENTA, 2007).

Com relação à atividade antioxidante apresentada pelos flavonóides, sabe-se que além de doenças cardiovasculares e tumorais, outras doenças são relacionadas à ação de radicais livres extremamente reativos que provocam danos oxidativos nos alvos celulares (DNA, lipídios, proteínas). Entre elas estão diabetes, arteriosclerose, artrite, doenças vasculares cerebrais e neurodegenerativas, tais como os males de Parkinson e Alzheimer, e o envelhecimento celular precoce (KAWANISHI, 2001).

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é o de quantificar os compostos fenólicos presentes na casca do café e compará-los com as quantidades existentes nas sementes dos frutos. Sendo que, atualmente, os compostos anti-oxidantes têm grande aplicação na indústria farmacêutica.

Este trabalho visa atrelar um produto de baixo valor financeiro, a casca do café, que é descartada ao final do beneficiamento do café por via úmida, em matéria prima para um novo setor da indústria cafeeira, tão rentável quanto a própria fabricação do café, e com isso contribuir com a sustentabilidade da lavoura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. HISTÓRIA DO CAFÉ

3.1.1. CAFÉ NO MUNDO

A Etiópia é tida como o país de origem do café, daí, ele teria migrado para a Arábia, em data não estabelecida corretamente. Admite-se, contudo, que já no século XV os árabes tomavam café, cabendo a eles a exclusividade da lavoura até o século XVII. Assim, considerando-se esta a primeira região em que o uso do café se difundiu em larga escala, pode-se dizer que a denominação de uma de suas principais espécies comerciais — *Coffea arabica* — é bastante apropriada. (FERRÃO, 2004)

Ao ser levado para o lêmên em fins do século XV, o café encontrou na aldeia de Moka seu grande pólo de difusão. O preparo da bebida com o uso das sementes coube exclusivamente aos árabes, que dessa forma, já no século XVI, podem ser considerados os autênticos descobridores do café tal como se conhece hoje em dia, ou seja, uma bebida obtida por infusão de grãos, torrados e moídos, em água quente. Durante muito tempo, a Arábia manteve-se como a única região produtora, sendo Moka e outros portos do mar Vermelho os principais centros exportadores para Meca e o Cairo. Damasco era abastecida por terra. (FERRÃO, 2004)¹

¹ FERRÃO, A. M.; SIMONSEN, R. C. **Arquitetura do café**. Campinas, Editora da Unicamp, 2004

Levado para Meca entre 1470 e 1500, a bebida teve excelente receptividade. Logo apareciam na cidade os Kavehkanes, os primeiros cafés do mundo; onde se cantava e dançava, se jogava xadrez e principalmente, se discutiam as novidades. Surgiam também opositores, que perseguiriam consumidores e fornecedores da bebida, havendo registros de depredações de cafés já em 1533. no Egito, o café também fez sucesso e, na Turquia, seu consumo foi cercado de luxo e refinamento.

Constantinopla possuía alguns dos cafés mais requisitados, e era local onde os freqüentadores no começo do século XVII se inebriavam com os vapores do tabaco, com a introdução feita pelos holandeses que traziam o fumo do Brasil. (FERRÃO, 2004)²

O café atingiu a Europa no século XVII. Há registros históricos de comércio desse produto em Veneza, a partir de 1615, quando teria sido introduzido por mercadores, ainda em pequena escala. Em Amsterdã, já se bebia café cotidianamente, em 1637. Os holandeses, que adquiriram o hábito de bebê-lo em suas colônias orientais, assumiram um papel fundamental em sua distribuição para a Europa Central e Setentrional e foram os primeiros a comercializar café, em grande escala, por meio de sua Companhia das Índias Orientais. (FERRÃO, 2004)

Após chegar à Europa, o café ainda apresentava forte relação com sua origem oriental, sendo uma bebida maometana e sendo inicialmente rejeitado pela população cristã.

Somente após o Papa Clemente VIII provar o café e 'absolver' a bebida da culpa, o consumo foi liberado. (DOLCE FAMIGLIA, 2007).

² FERRÃO, A. M.; TAUNAY A. d'E. **Arquitetura do café**. Campinas, Editora da Unicamp, 2004

O Suriname, colônia holandesa na América do Sul, começou a cultivar o café em 1718. Em 1722, Monsieur de la Motte Aigron, governador de Caiena, iniciou uma plantação que já em 1725, resultava em produção relativamente significativa. Em 1727 (mesmo ano em que o café chegou ao Brasil) os franceses, percebendo que essa cultura poderia significar boa alternativa econômica para suas demais colônias, levam algumas mudas à Martinica, de onde, provavelmente, o café se alastrou para as ilhas vizinhas, chegando à Jamaica em 1732(FERRÃO, 2004)³.

2.1.1. CAFÉ NO BRASIL

A entrada das primeiras sementes de café plantadas no Brasil deu-se em 1727, por intermédio de Francisco de Melo Palheta, sargento-mor, oficial de linha do Exército Português, “[...] que houvera estado por ordem do Sr. João Maia da Gama, Governador Geral da Província do Maranhão, em Caiena, na Guiana Francesa, para resolver questões de fronteira levantadas pelo Sr. Cláudio d’Orvilliers, governador daquela colônia” (FERRÃO, 2004).⁴

No Brasil, no final do século XVIII, economicamente a cultura do café era, ainda iniciante, restringindo-se a pequenas plantações em volta da cidade do Rio de Janeiro, de onde, a partir do início do século XIX, iniciaria vitoriosa marcha para o interior do país, na direção dos estados de São Paulo e Minas Gerais. Nessa época, a cidade de São Sebastião do Rio de Janeiro, com uma população de centenas de milhares de habitantes, encontrava-se isolada, cercada por florestas praticamente inexploradas, povoadas por tribos indígenas ainda desconhecidas. As poucas vias de comunicação que dela partiam “[...]”

³ FERRÃO, A. M.; TAUNAY A. d’E. **Arquitetura do café**. Campinas, Editora da Unicamp, 2004

⁴ FERRÃO, A. M.; TAUNAY A. d’E. **Arquitetura do café**. Campinas, Editora da Unicamp, 2004

corriam tênues por centenas de quilômetros através da mata fechada”, ligando-a à importante região mineira de Vila Rica, São João del Rei, Sabará e Mariana. Já pelo sul o trânsito, a partir de São Paulo, em direção ao Rio, [...]” (FERRÃO, 2004).⁵

Penetrando pelo vale do rio Paraíba, a mancha verde dos cafezais, que já dominava paisagem fluminense, chegou a São Paulo, que, a partir da década de 1880, passou a ser o principal produtor nacional da rubiácea (café). Na sua marcha foi criando cidades e fazendo fortunas. Ao terminar o século XIX, o Brasil controlava o mercado cafeeiro mundial (HISTORIA NET, 2007).

Quando a economia mundial conseguiu se recuperar do golpe de 1929, o Sudeste do país voltou a crescer, desta vez com perspectivas lastreadas na cafeicultura e na indústria, que assumia parcelas maiores da economia. O café retomou sua importante posição nas exportações brasileiras e, mesmo perdendo mercado para outros países produtores, o país ainda se mantém como maior produtor de café do mundo (ABIC, 2007).

A cafeicultura brasileira sofreu uma sensível transformação a partir da década de 1960. A partir de uma cafeicultura extrativista, com variedades antigas e com baixas produtividades, foram introduzidas novas variedades com maior potencial de produção; foi incentivado o uso intensivo de adubos químicos e foram promovidas novas tecnologias de cultivo, via incentivos creditícios fornecidos pelo Instituto Brasileiro do Café (SILVA, 1998).

Esta situação perdurou até cerca de 1990, com a extinção do Instituto Brasileiro do Café e dos Acordos Internacionais do Café. O final da intervenção estatal e do sistema de quotas leva à uma queda dos preços

⁵ FERRÃO, A. M.; TAUNAY A. d'E. **Arquitetura do café**. Campinas, Editora da Unicamp, 2004

internacionais do café, que se reflete no decréscimo da produção brasileira e à busca de novas fórmulas para a manutenção dos preços ao consumidor, no mercado interno. Neste aspecto, começa a entrar o café conilon (também conhecido como café robusta) na formulação de ligas ou misturas com o café arábica (CORTEZ, 2001).

Durante a década de 1990, são estabelecidos mecanismos de estímulo à retomada dos níveis de consumo, dentro do mercado interno. É instituído o Selo de Pureza pela Associação Brasileira das Indústrias de Café (ABIC), como forma de punir os industriais que fraudavam os seus produtos e começam a surgir as idéias para a segmentação do mercado e para a concentração das grandes indústrias. Em paralelo, é fortalecida a exploração das diversidades sensoriais dos cafés produzidos no Brasil, tanto como forma de diminuição dos custos de produção como para o atendimento aos mercados segmentados no Exterior, via certificação de cafés por origem e programas mercadológicos como o “Café do Brasil” (SAES, 1999).

3.2. CLASSIFICAÇÃO DO CAFÉ

2.2.1. MORFOLOGIA DO CAFEIRO

Morfologicamente o cafeeiro pode ser dividido da seguinte maneira:

- Caule e ramos laterais
- Folhas
- Sistema radicular
- Flores e os frutos

2.2.1.1. CAULE E RAMOS LATERAIS

O tronco tem diâmetro médio de 7 a 10 cm e dele saem ramos opostos e cruzados – produtivos. Os ramos laterais primários podem apresentar ramificações de ordem superior – secundárias e terciários.

Os ramos produtivos aparecem a partir do 6º ou 10º par de folhas do caule da gema “cabeça-de-série”. No caule ou ramo ortotrópico as gemas auxiliares podem dar ramos produtivos. Nos ramos laterais as gemas folhares evoluem para ramos de ordem superior e/ou após a evocação e diferenciação para gemas floríferas.

Figura 01 – Caule e ramos laterais do cafeeiro
(foto do autor, ESALQ-USP, 2006)

2.2.1.2. FOLHAS

As folhas têm pedicelo (uma estrutura originada da modificação do caule, responsável pela sustentação e condução de seiva para as flores) curto. No caule as folhas são opostas e cruzadas e apresentam margens ligeiramente onduladas.

No ramo plagiotrópico lateral as folhas são opostas e no mesmo “plano”. As folhas novas podem ser verde clara ou bronzeadas e verde escura quando maduras. Apresentam forma elíptica com a lâmina superior brilhante e sem brilho na lâmina inferior, a face inferior da folha apresenta em média 200 células estomáticas por mm^2 para o *Coffea arabica* e uma médias de 400 células estomáticas por mm^2 para o *Coffea canephora*.

Figura 02 – Folhas do cafeeiro (foto do autor, ESALQ-USP, 2006)

2.2.1.3. SISTEMA RADICULAR

O cafeeiro apresenta uma raiz pivotante (raiz primária da planta, com crescimento vertical, formando a continuação do eixo da planta) curta e grossa, que termina abruptamente. Apresentando entre 4 e 8 raízes axiais que

partem da pivotante, se ramificam e chegam até 3m de profundidade (ascensão hidráulica).

Apresenta também, raízes verticais que crescem horizontalmente sob a copa – mudando o sentido em profundidade. As raízes laterais crescem paralelas ao solo sob projeção do dossel e também podem dirigir em profundidade. As raízes alimentadoras são curtas com diâmetro inferior a 1 m, esbranquiçadas e com pêlos entre 3 e 10 centímetros da ponta (não são estruturas permanentes)

2.2.1.4. FLORES E FRUTOS

A flor tem pedicelo curto em glomérulos (“novelo” de capilares localizados dentro da cápsula de Bowman) axilares (2 a 20 flores). O ovário é ínfero bilocular com um óvulo (oosfera, n) por loja. A inflorescência é continuação do ramo vegetativo em que as brácteas, são órgãos homólogos das folhas (CAFÉ BRASIL, 2007).

Figura 03 – Flor do cafeeiro

A flor tem estilo-estigma e filete (parte estame-sustenta antera). A superfície estigma no ápice do estilete (parte do pistilo). Na abertura da flor, de

90 a 99% dos óvulos foram fertilizados no caso do *coffea arabica* e o tubo polínico alcança o óvulo entre 24 e 36 horas. O gameta (n) fertiliza a oosfera (n) e forma o zigoto (embrião 2n). o outro gameta (n) funde com o núcleo primário (2n) e forma o endosperma (3n) – reserva.

O fruto do café é formado por casca, polpa, mucilagem, pergaminho e sementes ou grãos. A casca com o amadurecimento, passa de verde a vermelha ou amarela. A polpa, situada logo após a casca, é bastante carnuda. A mucilagem é uma camada viscosa, rica em açúcares, entre a polpa e o pergaminho. O pergaminho é uma película interna, que envolve a semente ou grão. As sementes ou grãos se apresentam na forma de duas em cada fruto. (CAFÉ BRASIL, 2007)

Figura 04 – Frutos do cafeeiro (foto do autor, ESALQ-USP, 2006)

Figura 05 – Fruto do café aberto com a semente exposta (foto do autor)

2.2.2. ESPÉCIES CAFEIRAS

O café provém da planta *Coffea*, da família Rubiaceae, que inclui mais de 6 mil espécies. Há pelo menos 25 espécies importantes, originárias da África e de ilhas do Oceano Índico. Apenas duas espécies cafeeiras são importantes economicamente, e diferem uma da outra pelo número de genes:

Coffea arabica: origina o café arábica de sabor suave, aromático, para ser bebido puro, sem nenhum blend. É a espécie mais complexa, com 44 cromossomos e só pode fazer cruzamentos com plantas da mesma espécie, o que evita casamentos negativos. É uma planta mais delicada, que se desenvolve em altas altitudes (os melhores cafés são plantados acima de 1000m) e exige clima ameno (entre 15°C e 22°C). Geralmente plantado entre os trópicos. Certas regiões de minas gerais, tipicamente de cerrado ou florestas de altitude atendem à essas especificações.

Coffea canephora, variedade robusta: produz o café conilon. Tem 22 cromossomos, e é a variedade mais resistente a pragas e aos fatores climáticos (desenvolve-se bem em temperaturas entre 24°C e 29°C). Tem uma

raiz mais profunda, dá árvores mais altas, entretanto, não origina um café com a mesma qualidade do arábica, pois tem sabor mais adstringente e amargo (BASILICO, 2007)

O Arábica produz cafés de melhor qualidade, mais finos e requintados. Tem grãos de cor esverdeada, é cultivado em regiões com altitude acima de 800m e é originário do Oriente, de onde resulta seu nome (Etiópia, Yemem). (CAFÉ DAMASCO, 2007)

O robusta é originário da África, tem um trato mais rude e pode ser cultivado ao nível do mar (altitudes mais baixas). Não têm sabores variados e refinados como o arábica, dizendo-se que tem um “sabor típico e único”. Sua acidez é mais baixa e, por ter mais sólidos solúveis, é utilizado intensamente nos cafés solúveis. Seu teor de cafeína é maior do que nos arábicas. (CAFÉ DAMASCO, 2007)

2.2.2.1. CULTIVARES DE CAFÉ

Segundo o Instituto Agrônomo de Campinas (IAC, 2007) estão registradas e recomendadas pelo IAC no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) os seguintes cultivares de café:

Tabela 01 – Cultivares de café (fonte – IAC)

Cultivares e Linhagens	Características Principais
Bourbon Amarelo	Porte alto; frutos amarelos e de maturação precoce (20-30 dias antes que o Mundo Novo); sementes menores, peneira média em torno de 16; suscetível à ferrugem. É reconhecida a sua excelente qualidade da bebida. Produção menor que a do Mundo Novo.

Mundo Novo: IAC 379-19; IAC 376-4; IAC 382-14; IAC 388-6; IAC 388-17; IAC 388-17-1; IAC 464-12; IAC 467-11; IAC 480-6; IAC 515-20; IAC 501-5; IAC 502-1	Porte alto; vigoroso, frutos vermelhos e de maturação média; sementes com peneira média em torno de 17; suscetível à ferrugem. As linhagens IAC 388-6; IAC 388-17 e IAC 388-17-1 apresentam ramos laterais mais longos (maior diâmetro da copa).
Acaiá: IAC 474-1; IAC 474-4; IAC 474-6; IAC 474-7; IAC 474-19; IAC 474-20	Porte alto; frutos vermelhos e de maturação mais uniforme, de média para precoce; sementes maiores, com peneira média em torno de 18; suscetível à ferrugem.
Icatu Vermelho: IAC 2941; IAC 2942; IAC 2945; IAC 4040; IAC 4041; IAC 4042; IAC 4043; IAC 4045; IAC 4046; IAC 4228	Porte alto; vigoroso; frutos vermelhos de maturação média a tardia; sementes com peneira média em torno de 17; resistente à ferrugem. Frutos mais aderentes aos ramos.
Icatu Amarelo: IAC 2944; IAC 3686; IAC 2907	Porte alto; vigoroso; frutos amarelos de maturação média a tardia; sementes com peneira média em torno de 17; resistente à ferrugem. Frutos mais aderentes aos ramos. Excelente qualidade de bebida.
Icatu Precoces: IAC 3282	Porte alto; frutos amarelos de maturação precoce; sementes com peneira média em torno de 16; resistente à ferrugem. Frutos mais aderentes aos ramos.
Catuaí Vermelho: IAC H2077-2-5-15; IAC H2077-2-5-24; IAC H2077-2-5-44; IAC H2077-2-5-72; IAC H2077-2-5-81; IACH2077-2-5-99; IAC H2077-2-5-144	Porte baixo; internódios curtos; ramificação secundária abundante; frutos vermelhos de maturação média a tardia; sementes de tamanho médio; peneira média em torno de 16; suscetível à ferrugem. Indicado para plantios adensados, superadensados ou em renque.
Catuaí Amarelo: IAC H2077-2-5-17; IAC H2077-2-5-32; IAC H2077-2-5-39; IAC H2077-2-5-47; IAC H2077-2-5-62; IAC H2077-2-5-74; IAC H2077-2-5-86; IAC H2077-2-5-100	Porte baixo; internódios curtos; ramificação secundária abundante; frutos amarelos, de maturação média a tardia; sementes de tamanho médio; peneira média em torno de 16; suscetível à ferrugem. Indicado para plantios adensados, superadensados ou em renque.

Obatã: IAC 1669-20	Porte baixo; vigoroso; internódios curtos; boa ramificação secundária; brotos novos de coloração verde; frutos vermelhos e de maturação média a tardia; sementes com peneira média de 17; resistente à ferrugem. Indicado preferencialmente para plantios adensados ou em renque.
Tupi: IAC 1669-33	Porte baixo; internódios curtos; brotos novos de coloração bronze; frutos vermelhos e de maturação precoce; sementes com peneira média em torno de 17; resistente à ferrugem. Indicado preferencialmente para plantios adensados, superadensados ou em renque
Apoatã - <i>Coffea canephora</i> (porta-enxerto): IAC 2258	Porta-enxerto resistente aos nematóides <i>Meloidogyne exigua</i> , <i>M. incognita</i> , <i>M. paranaensis</i> e à ferrugem; vigoroso e abundante sistema radicular; este cultivar está sendo experimentalmente plantado como pé franco. Possui sementes graúdas e de bom aspecto.

3.3. PROCESSO PRODUTIVO DO CAFÉ

O processo de produção do café se inicia desde a escolha do local de plantio e do tipo de cultura a ser escolhido até a comercialização, passando pelas etapas de preparo do solo, plantio, tratos culturais, colheita, secagem e beneficiamento.

A prática da calagem proporciona diversos benefícios à cafeicultura como:

- Elevação do pH do solo baixando sua acidez, promovendo maior aproveitamento das adubações com melhor assimilação dos nutrientes: nitrogênio, fósforo, potássio e enxofre, neutralização do alumínio trocável

e insolubilização do manganês, evitando a toxidez e contribuindo para maior crescimento e desenvolvimento do cafeeiro;

- Fornecimento adequado de cálcio e magnésio e maior disponibilidade dos demais nutrientes suprimindo a necessidade e aumentando a produtividade;
- Melhoria da atividade microbiana do solo com aumento da decomposição da matéria orgânica, liberando mais nutrientes e fortalecendo o cafeeiro perante algum déficit hídrico;
- Elevação da capacidade de troca de cátions pelo aumento das cargas dependentes do pH, proporcionando maior reserva de nutrientes no solo (REVISTA CAFEICULTURA, 2007).

A adubação consiste em corrigir deficiências naturais em algum nutriente importante para o crescimento das plantas ou para repor nutrientes removidos pelas colheitas. A adubação correta aumenta a produtividade agrícola. Deve, entretanto, ser usada com moderação. É preciso ter sempre em mente que os adubos são extraídos de rochas, que são recursos naturais não renováveis, ou produzidos em indústrias químicas com riscos para o meio ambiente. A adubação pode também ser feita com adubos orgânicos. Estes adubos são obtidos a partir da decomposição de restos de plantas ou de fezes de animais (boi, galinha, etc.), pela ação dos microrganismos e também das minhocas. Há também os chamados adubos verdes que são plantas (geralmente leguminosas) que são cultivadas antes ou junto com a cultura principal. As folhas e palhada dos adubos verdes contém nutrientes que lentamente vão sendo mineralizados e utilizados por outras culturas como por exemplo, fruteiras, café, e até mesmo o milho (EMBRAPA c., 2007).

A periodicidade do crescimento vegetativo do cafeeiro está associada a diversos fatores ambientes, como: temperatura, fotoperíodo, irradiância, suprimento de água e de nutrientes e crescimento reprodutivo (MATOVANI, 2007)

O café é uma espécie de floração gregária, ou seja, todas as plantas de uma região florescem simultaneamente, com número de floradas variável, desde umas poucas até várias ao longo do ano nas regiões equatoriais (SOARES, 2005).

O cafeeiro arábica, quando em áreas com temperaturas médias anuais elevadas (acima de 23° C), apresenta a frutificação e a maturação demasiadamente precoces, podendo esse fato, acarretar perdas na qualidade final do produto, pois as fases da colheita e secagem podem coincidir com períodos quentes e chuvosos. Por outro lado, temperaturas médias anuais baixas (inferiores a 18° C) provocam aumento no período de frutificação, podendo ocorrer a maturação, se sobrepondo ao florescimento no ano seguinte, prejudicando a vegetação e produção final (ALFONSI, 2007).

A colheita do café pode ser feita de forma manual, semi-mecanizada e mecanizada. A colheita manual pode ser do tipo seletiva, catando-se a dedo somente os frutos maduros ou do tipo concentrada, derriçando-se todos os frutos de cada ramo no chão, em panos ou em peneiras. Por outro lado, a colheita semi-mecanizada utiliza derriçadeiras portáteis ou tracionadas, desprovidas de recolhedores e a mecanizada é feita com máquinas colhedadeiras completas automotrizes ou tracionadas por trator (EMBRAPA a., 2007).

Existem duas maneiras de se fazer a secagem do café. Uma delas é por meio de terreiro, também conhecida por secagem de via úmida. O terreiro

deve ser construído, com cimento, asfalto ou outro material, sobre um terreno de topografia plana. Quanto ao tamanho da área destinada à secagem, é necessário levar em consideração o número de cafeeiros existentes na propriedade. Na secagem em terreiro, os grãos devem ser esparramados pelo chão em camadas finas e revolvidos freqüentemente. Conforme for diminuindo o teor de umidade com a ação do sol, o café já pode ser disposto em camadas mais grossas. O ponto ideal de umidade, que fica em torno de 11%, pode ser reconhecido de várias maneiras. Ao observar, através do aspecto ou do peso, o produtor já pode identificar se o grão atingiu o grau de umidade necessário. (COFFEE BREAK, 2007)

O secador mecânico é outra alternativa. Ao contrário do que ocorre no secador de terreiro, este processo requer menos tempo para atingir o grau de umidade necessário. Os grãos ficam em uma câmara de aquecimento, na qual permanecem aquecidos através da queima de combustível em uma fornalha. Esse aquecimento deve ser feito de maneira indireta, para evitar que os gases da combustão contaminem os grãos. O calor liberado não pode ultrapassar a temperatura de 45°C. O período de secagem pode ser contínuo ou descontínuo. (COFFEE BREAK, 2007)

No Brasil ainda predomina o sistema de beneficiamento do café por via seca, em que o café é seco com casca, geralmente em terreiros. Em uma segunda alternativa de preparo, o café “cereja”, separado do verde e “bóia,” é descascado, com retirada da sua polpa, sendo o grão (pergaminho) assim obtido seco juntamente com a mucilagem que o reveste. O café preparado dessa maneira é chamado de “cereja descascado”. Existe ainda a possibilidade de remoção da mucilagem residual que reveste o grão; o processo pode

ocorrer por uma fermentação natural em tanques, ou então utilizando-se máquinas desmuciladoras, obtendo-se finalmente o “café despulpado”, que é posteriormente submetido à secagem. Em todas estas etapas é necessário o controle de umidade e da atividade de água para minimizar possíveis contaminações com fungos produtores de ocratoxina (SILVA, 2007).

Figura 06 – Café no terreiro após beneficiamento
(foto do autor – Patrocínio 2004)

As cascas obtidas a partir do processo de beneficiamento podem ser usadas no processo de compostagem. A compostagem é um processo biológico em que ocorre a desintegração dos resíduos como consequência da decomposição aeróbica. Os resíduos são decompostos nas suas unidades mais simples, metabolizados pelos microrganismos (bactérias, fungos e actinomicetos), transformando-se em biomassa microbiana. Há grande desprendimento de CO_2 e vapor d'água, sendo grande parte da energia decorrente da atividade dos microrganismos liberada na forma de calor (EMBRAPA d., 2007).

O produto obtido a partir da compostagem é chamado de composto. O composto possui nutrientes minerais tais como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre que são assimilados em maior quantidade pelas

raízes além de ferro, zinco, cobre, manganês, boro e outros que são absorvidos em quantidades menores e, por isto, denominados de micronutrientes. Quanto mais diversificados os materiais com os quais o composto é feito, maior será a variedade de nutrientes que poderá suprir. Os nutrientes do composto, ao contrário do que ocorre com os adubos sintéticos, são liberados lentamente, realizando a tão desejada "adubação de disponibilidade controlada" (PLANETA ORGÂNICO, 2007).

Figura 07 – Cascas coletadas após beneficiamento
(foto do autor – Patrocínio 2004)

3.4. COMPOSTOS ATIVOS DO CAFÉ

O grão de café (café verde) possui além de uma grande variedade de minerais como potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), sódio (Na), ferro (Fe), manganês (Mn), rubídio (Rb), zinco (Zn), Cobre (Cu), estrôncio (Sr), crômio (Cr), vanádio (V), bário (Ba), níquel (Ni), cobalto (Co), chumbo (Pb),

molibdênio (Mo), titânio (Ti) e cádmio (Cd); aminoácidos como alanina, arginina, asparagina, cisteína, ácido glutâmico, glicina, histidina, isoleucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, tirosina, valina; lipídeos como triglicerídeos e ácidos graxos livres, açúcares como sucrose, glicose, frutose, arabinose, galactose, maltose e polissacarídeos. Adicionalmente o café também tem uma vitamina do complexo B, a niacina (vitamina B3, PP ou "Pelagra Preventing" do inglês) e, em maior quantidade que todos os demais componentes, os ácidos clorogênicos, na proporção de 7 a 10 %, isto é, 3 a 5 vezes mais que a cafeína. (LIMA, 2007)

2.4.1. COMPOSTOS FENÓLICOS

Uma "substância fenólica ou polifenólica" é aquela que tem um ou mais núcleos aromáticos contendo substituintes hidroxilados e/ou seus derivados funcionais (ésteres, éteres, glicosídeos e outros). Entretanto, uma definição levando em conta somente a estrutura química não é apropriada, uma vez que existem compostos contendo hidroxilas fenólicas, que fazem parte de outras classes de metabólitos. Dessa forma, é mais conveniente empregar-se uma definição que leva em conta também a origem biogenética (SIMÕES, 2003)

As classes de compostos fenólicos mais importantes são: a lignina, que fortalece mecanicamente as paredes celulares; os pigmentos flavonóides, que agem como proteção contra a radiação ultravioleta e como atrativos para os polinizadores e dispersores de sementes. Os taninos, a lignina, os flavonóides e outros compostos fenólicos, atuam na defesa contra a herbivoria e os patógenos (SALGADO, 2004).

Os compostos fenólicos de fontes vegetais podem ser divididos em dois grupos: os flavonóides e os não flavonóides. Sendo que ambos são metabólitos secundários presentes em frutas e vegetais. A distribuição dos flavonóides nos vegetais depende de diversos parâmetros de acordo com a fila/ordem/família do vegetal, bem como da variação das espécies. Os flavonóides são formados da combinação de derivados sintetizados da fenilalanina (via metabólica do ácido chiquínico) e ácido acético (DEGÁSPARI, 2004). A origem biogenética determina o padrão de substituição do composto fenólico resultante. Dessa maneira, pela via do ácido chiquímico obtém-se compostos com grupos hidroxilas em posição *orto*, que se formam a partir do ácido cinâmico. Por outro lado, a via do acetato-polimalato origina compostos com grupos hidroxilas dispostos em posição *meta*. (SIMÕES, 2003)⁶

Logo após a produção dos compostos polifenólicos esses podem ser armazenados em vesículas, na forma original ou glicosada. A compartimentalização é fundamental para o funcionamento das células, pois os fenóis são tóxicos e devem ser mantidos na forma reduzida. A descompartimentalização dos fenóis pode levar à sua rápida oxidação pela ação das peroxidases, em resposta a infecção. Quando os fenóis se mantêm livres no citoplasma podem ser tóxicos aos patógenos como à própria célula vegetal, provocando reações de hipersensibilidade. Os taninos são encontrados, principalmente, nos vacúolos das plantas e, portanto, não interferem no metabolismo vegetal, exceto após a lesão ou morte das plantas quando se tornam eficientes na sua ação toxicológica (SALGADO, 2004)^{7 8 9}.

⁶ GEISSMAN, T.A.; CROUT, D.H.G. Organic Chemistry of secondary plant metabolism. San Francisco: Freeman, Cooper, p.92-181, 1969.

⁷ ISAAC, S. Fungal and plant interactions. Cambridge: Chapman and hall, 418p., 1992.

Segundo Salgado (2004) os compostos fenólicos são bem conhecidos como substâncias fungitóxicas, antibacterinas e antiviróticas. O efeito inibitório desses metabólitos na germinação dos esporos, crescimento micelial e produção de enzimas variam entre os diferentes grupos de fenóis. Dessa forma, essas substâncias tem sido consideradas como compostos que participam dos mecanismos de defesa das plantas. O metabolismo primário e secundário do carbono é dependente da fotossíntese e da formação de carboidratos. A partir do metabolismo primário, ocorre a biossíntese de compostos fenólicos por meio da realocação de fotoassimilados para o metabolismo secundário.

Segundo Santa-Cecília (2001) muitos trabalhos vêm mostrando a função dos compostos polifenólicos na fisiologia das plantas, sendo responsáveis pela resistência ou susceptibilidade, em alguns foi constatado que tanto nas variedades de cafeeiro susceptíveis à ferrugem quanto nos cafeeiros resistentes à ferrugem, ocorreu aumento na quantidade de fenóis presentes após a incubação do fungo causador da doença.

2.4.2. CAFEÍNA

A cafeína é uma metilxantina encontrada no café, metilxantinas são constituintes químicos de várias bebidas alimentícias ou estimulantes não alcoólicas. Em função de sua origem biogenética, não sendo originárias de aminoácidos, mas de bases púricas, e de seu caráter anfótero, pois podem se comportar como ácidos ou bases, as metilxantinas são geralmente

⁸ HRAZDINA, G. Compartmentation in phenolic metabolism. *Acta Horticulture*, v.1, n.318, p.8693, 1994.

⁹ CANNAS, A. Tannins: fascinating but sometimes dangerous molecules. <http://www.ansci.cornell.edu/plants/toxicagens/tannin.htm> Itaka, 1999

consideradas como pseudoalcalóides. Mas, devido à sua atividade biológica marcante, distribuição restrita e presença de nitrogênio heterocíclico, muitos autores classificam as metilxantinas como alcalóides verdadeiros, denominados alcalóides purínicos (SIMÕES, 2003)

As metilxantinas ocorrem em famílias não filogeneticamente relacionadas, como distribuição restrita principalmente a regiões tropicais e subtropicais. Mais raramente, ocorrem em zonas temperadas, como China e Japão. Aproximadamente 60 espécies vegetais, distribuídas especialmente nos gêneros *Coffea* (Rubiaceae), *Cola* e *Theobroma* (Sterculiaceae), *Paullinia* (Sapindaceae), *Ilex* (Aquifoliaceae) e *Camellia* (Theaceae = Ternstroemiaceae) contêm metilxantinas (SIMÕES, 2003)

A cafeína atua antagonizando os efeitos da adenosina, uma substância química do cérebro (neurotransmissor) que causa o sono e da microcirculação, onde melhora o fluxo sanguíneo (CIC, 2007).

Figura 08 – Cafeína

2.4.3. ÁCIDOS CLOROGÊNICOS

Os ácidos clorogênicos (7 -10 %) são polifenóis com ação antioxidante que no processo de torra forma quinídeos, que têm um potente efeito antagonista opióide. Isto é, bloqueiam no sistema límbico o desejo

excessivo de auto-gratificação que leva o indivíduo insatisfeito a se deprimir e a consumir drogas como nicotina, álcool e mesmo as ilegais. Adicionalmente o quinídeos inibem a recaptção da adenosina (que atua por mais tempo), agindo assim de forma protetora contra os efeitos da cafeína nas células nervosas e melhorando a microcirculação. Por isto o consumo regular de uma planta como o café, na dose de quatro xícaras diárias, pode ajudar a prevenir a depressão e suas conseqüências, como o consumo de drogas, conforme dados de diversos estudos científicos modernos no Brasil e no exterior (ABIC, 2007).

Figura 09 – Ácido Clorogênico

Pode-se dizer, que os ácidos clorogênicos são um conjunto de 5 grupos principais de compostos fenólicos e seus isômeros formados, principalmente, pela esterificação do ácido quínico com um dos seguintes ácidos derivados do ácido cinâmico: o ácido cafeico, o ferúlico, ou o p-cumárico. Estes grupos são ácidos cafeoilquínicos, com três isômeros principais (3, 4, 5); os ácidos dicafeoilquínicos, cujos isômeros principais são 3,4; 3,5; 4,5; ácidos feruloilquínicos (3, 4, 5), ácidos p-cumaroilquínicos, e os ácidos cafeoilferuloilquínicos (SIMÕES, 2003).

Durante as últimas décadas, estudos in vitro e in vivo levaram os pesquisadores a atribuir diferentes funções farmacológicas aos ACG, tais como a ligação a centros opióides do cérebro; atividade inibitória sobre as integrases

que participam na replicação do vírus HIV; indução da diminuição dos níveis sanguíneos de glicose, por meio da inibição da enzima glicose-6-fosfatase; efeito indutor na replicação e na mobilidade de macrófagos de camundongos, o que acarretaria um aumento da imunidade e característica anti-mutagênica (MONTEIRO, 2005).

Durante a torrefação, os ácidos clorogênicos são progressivamente degradados, contribuindo amplamente para a formação do aroma e sabor final da bebida e outros produtos do café torrado podendo ocorrer perdas de até 90% do conteúdo inicial de ácidos clorogênicos após torrefação severa dos grãos. Aproximadamente metade do conteúdo total de ácidos clorogênicos degradados na torrefação pode ser encontrada na fração de pigmentos, na forma de ácido quínico livre e como compostos fenólicos de baixa massa molecular (MONTEIRO, 2005)

3.5. QUALIDADE DO CAFÉ

A qualidade do café está relacionada às características dos grãos quanto à cor, aspecto, número de defeitos, aroma e gosto da bebida, e depende de vários fatores, como, a composição química do grão, que é influenciada por fatores genéticos, condições climáticas, sistemas de cultivo, época de colheita, preparo, armazenamento, torração e características organolépticas da bebida.

2.5.1. PROVA DE XÍCARA

Este método é desenvolvido por meio de uma equipe treinada que classificam a bebida de acordo com as suas características organolépticas. Os

providores podem ser escolhidos da seguinte maneira: de certo número de pessoas recrutadas para serem providores, seleciona-se aqueles que têm habilidade para discriminar o gosto amargo, e destes seleciona-se os mais aptos a identificar o aroma e os mais aptos a identificar o sabor.

A identificação da bebida é feita por meio de degustação e antes de ser provido, o café é torrado e moído. Em uma xícara ou pires é feita uma infusão de 10 gramas de pó com 100 mL de água quente (em ponto de primeira fervura). Após misturar com uma concha, o providor sente o aroma da infusão, e depois a espuma é retirada. O processo de degustação se inicia quando o pó estiver depositado no fundo e a mistura estiver morna. Com o auxílio da concha, o degustador sorve uma quantidade de líquido, que mantém na boca o tempo suficiente para sentir o sabor. Em seguida, esse líquido é expelido em um recipiente, chamado "cuspideira". As provas de café são feitas simultaneamente com diversas amostras. Por esse motivo, o degustador deve ter um paladar apurado e, principalmente, deve poder distinguir a diferença entre as bebidas (Cortez, 2001).

2.5.2. ANÁLISES QUÍMICAS

Atualmente procura-se estabelecer um critério não subjetivo para a prova de xícara, sendo que para isso se procura determinar por métodos químicos padrões de compostos "chave" para a determinação da qualidade do café (MAZZAFERA, 2002).

Visando melhorar a qualificação do café para a venda, algumas análises químicas são feitas, visando caracterizar melhor o produto, são essas

análises a acidez titulável do café, condutividade elétrica, teor de açúcares totais, compostos fenólicos e atividade da polifenoloxidase (PFO).

A acidez da bebida de café é uma das características utilizadas para a avaliação da qualidade. Sabe-se que as fermentações que ocorrem nos grãos por meio de rotas bioquímicas variadas induzem à produção de álcoois e ácidos, entre outros compostos (COELHO, 2002).

A fração ácida do café é constituída, basicamente, por ácidos não voláteis (oxálico, málico, cítrico, tartárico e pirúvico) e ácidos voláteis (acético, propiônico, valérico e butírico). Alguns desses ácidos, dependendo de suas concentrações, conferem sabor e odor desagradáveis à bebida do café. A presença dos defeitos possivelmente acarreta um desequilíbrio quanto à existência e proporção desses ácidos, ocasionando redução na qualidade do café (COELHO, 2002)

Condutividade elétrica: mede a concentração de íons através da corrente elétrica, que no caso do café são exsudatos originados do grão. De modo geral quanto menor o valor de condutividade elétrica melhor a qualidade da bebida. Os grãos do café são pesados e imersos em 75 mL de água destilada no interior de copos plásticos, por um período de 3,5 horas. Após este período mede-se a condutividade elétrica com um condutivímetro de leitura direta, com os resultados expressos em micro Siemens por grama (Romero, 2003).

Alguns autores ressaltam a importância de teor de açúcares totais para a qualidade da bebida do café. De maneira geral, os açúcares parecem não afetá-la, entretanto, ressalta-se que eles participam de importantes reações químicas que ocorrem durante a torração, dentre elas a reação de

Maillard e/ou caramelização, responsável pela formação da cor, do sabor e do aroma peculiares da bebida. O teor de açúcares pode-se relacionar com as condições climáticas das diferentes regiões onde o café é produzido, e em maiores teores propiciam um amadurecimento mais uniforme dos frutos e conseqüentemente um acúmulo maior, devido a menor incidência de microorganismos precursores de fermentação (SILVA, 2002).

Os compostos fenólicos também são apontados como importante fator na qualidade da bebida e compõem um grupo heterogêneo de substâncias, que estão presentes em todos os vegetais, e no café esses compostos contribuem sobremaneira para o aroma e o sabor do produto final, sendo responsáveis pela adstringência dos frutos (PIMENTA, 2002).

Segundo, Pinto et al. (2002) em seu trabalho de caracterização química e sensorial de cafés torrados espresso encontrou para bebidas estritamente mole maior teor de polifenóis.

A atividade da polifenoloxidase (PFO) ultimamente tem causado bastante discussão no meio científico, sendo apontada por muitos técnicos como bom parâmetro para classificação da bebida de café.

Mazzafera *et. al.* afirmam que uma descoberta feita por Amorim e Silva (1968) de que café de bebida mole apresentava maior atividade da PFO que café de bebida Rio tem sido amplamente utilizada como indicadora da qualidade da bebida. Em termos de ação enzimática, as enzimas polifenoloxidases atuam nos polifenóis, diminuindo a ação anti-oxidantes destes compostos sobre os aldeídos, e facilitando sua oxidação, o que resulta na produção de quinonas (que reagem com outras moléculas formando compostos escuros), que inibem a ação das PFOs. Assim se estabelece uma

relação entre a baixa atividade da PFO e os cafés de baixa qualidade. (MAZZAFERA, 2002)

3.6. METABOLISMO PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO

Entende-se por metabolismo primário o conjunto de processos metabólicos que desempenham uma função essencial no vegetal, tais como a fotossíntese, a respiração e o transporte de solutos. Os compostos envolvidos no metabolismo primário possuem uma distribuição universal nas plantas. Esse é o caso dos aminoácidos, dos nucleotídeos, dos lipídios, carboidratos e da clorofila.

Em contrapartida, o metabolismo secundário origina compostos que não possuem uma distribuição universal, pois não são necessários para todas as plantas. Como consequência prática, esses compostos podem ser utilizados em estudos taxonômicos (quimiosistemática). Um exemplo clássico são as antocianinas e betalainas, as quais não ocorrem conjuntamente em uma mesma espécie vegetal. As betalainas são restritas a dez famílias de plantas, pertencentes a ordem Caryophyllales, que conseqüentemente não possuem antocianinas. Como a beterraba (*Beta vulgaris*) pertence a uma dessas famílias (*Chenopodiaceae*), a coloração avermelhada de suas raízes só pode ser atribuída à presença de betalainas, e não às antocianinas, como erroneamente costuma se pensar (PERES, 2007).

3.7. COMPOSTOS BIOATIVOS DO CAFÉ E A SAÚDE

Em pesquisas epidemiológicas alguns flavonóides apresentam-se associados com a proteção contra doenças do envelhecimento. Isto pode ser

justificado devido à sua ação antioxidante. A formação de radicais livres pelo oxigênio é supostamente a chave para o desenvolvimento de câncer e doenças coronárias, aliado à função protetora da membrana celular. Radicais livres podem atacar biomoléculas dentre as quais destacam-se os lipídios, as proteínas ou DNA propriamente dito, os quais podem ser preservados pela ação dos anti-oxidantes (DEGÁSPARI, 2004¹⁰)

As frutas, principalmente as que apresentam a coloração vermelha/azul, são as mais importantes fontes de compostos fenólicos em dietas alimentares. Especialmente os derivados do ácido hidroxibenzóico e do ácido hidróxicinâmico dentre estes cita-se: as antocianinas, os flavonóides, as catequinas e os taninos (hidrolisados ou condensados) nas quais estão freqüentemente presentes. Muitos compostos apresentam uma grande gama de efeitos biológicos, incluindo ações anti-oxidantes, antimicrobiana, antiinflamatória e vasodilatadora. Estes compostos fenólicos apresentam diversas funções para as plantas, não somente contra agentes do meio ambiente (luz, temperatura e umidade) mas para fatores internos incluindo diferenças genéticas, nutrientes, hormônios, contribuindo para a sua síntese (DEGASPARI, 2004)¹¹

3.8. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL

A espectrofotometria é um processo de medida que basicamente, emprega as propriedades dos átomos e moléculas de absorver e/ou emitir

¹⁰ BIRCH, A.E. et. al. Antioxidant proprieties of evening primrose seed extracts. **J. Agric. Food Chemistry**, Chicago, v.49, p. 4502-4507, 2001.

¹¹ AHERNE, S.A.; O'BRIEN, N.M. Dietary flavonols: chemistry, food content, and metabolism. **Nutrition**. New York, v.18, n.1, p.75-81, 2002

energia eletromagnética em uma das regiões do espectro eletromagnético (CIENFUEGOS, 2000).

A espectroscopia de absorção é uma das ferramentas mais úteis e amplamente usadas disponíveis para o químico para análise quantitativa. Características importantes dos métodos espectrofotométricos incluem:

- (1) ampla a sistemas orgânicos e inorgânicos,
- (2) sensibilidades típicas de 10^{-4} a 10^{-5} M,
- (3) seletividade moderada a alta,
- (4) boa exatidão (tipicamente, incertezas relativas de 1 a 3% são encontradas, embora com precauções especiais os erros podem ser reduzidos a décimos de uma parte por cento)
- (5) facilidade e conveniência de aquisição de dados (SKOOG, 2002).

2.8.1. A ENERGIA RADIANTE

A principal classe de métodos analíticos baseia-se na interação da energia radiante com a matéria. Um estudo das propriedades da energia radiante revela uma dualidade essencial na nossa compreensão de sua natureza. Em alguns aspectos suas propriedades são as de uma onda, enquanto em outros é evidente que a radiação consiste em uma série de pacotes de energia discretos (fótons). (EWING, 1972)

É conveniente descrever a luz em termos de partículas e de ondas. As ondas luminosas consistem em campos magnéticos e elétricos oscilantes, perpendiculares (HARRIS, 2001). A energia radiante pode ser descrita em termos de um número de propriedades ou parâmetros. A frequência ν é o número de oscilações por segundo descrita pela onda eletromagnética; as

unidades de frequência é o *hertz*. A velocidade (*c*) de propagação é bem próxima de $2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ para a radiação atravessando o vácuo e algo menor pela passagem através de vários meios transparentes. O comprimento de onda é a distância entre as cristas adjacentes da onda em um feixe de radiação. É dado pela razão entre a velocidade e a frequência. As unidades de comprimento de onda são os angstroms, microns ou nanômetros. (EWING, 1972)

Figura 10 – Campo eletromagnético (fonte HARRIS, 2001)

As regiões de maior interesse para análise químicas são as compreendidas entre 200 a 380nm (ultravioleta), 380 a 780nm (visível) e 2 a 16μ (infravermelho). Apesar do mecanismo de absorção de energia ser diferente nas regiões do ultravioleta e do infravermelho, o processo fundamental que ocorre é a absorção de certa quantidade de energia. A energia necessária para a transição de um estado de menor energia para um outro de maior energia é diretamente relacionada à frequência da radiação eletromagnética que causa a transição (CIENFUEGOS, 2000).

Figura 11 – Espectro de radiação eletromagnética (fonte HARRIS,2001)

2.8.2. ABSORÇÃO DE ENERGIA

Quando uma molécula absorve um fóton, a energia da molécula aumenta. Dizemos que a molécula é promovida a um estado excitado. Se a molécula emite um fóton, a energia da molécula diminui. O estado de menor energia de uma molécula é chamado de estado fundamental. A radiação de microondas estimula o movimento de rotação das moléculas quando é absorvida. A radiação infravermelha estimula as vibrações das moléculas, e a luz visível e a radiação ultravioleta causa a transferência de elétrons para orbitais de maior energia. Os raios X e a radiação ultravioleta de comprimento de onda curto provocam o rompimento de ligações químicas e ionizam as moléculas. (HARRIS, 2005).

Figura 12 – Estados excitado e fundamental (fonte HARRIS,2005)

A energia total de uma molécula é a soma de suas energias eletrônica, vibracional e rotacional. A magnitude destas energias decresce na ordem: E_{elet} , E_{vib} e E_{rot} . A absorção de energia na região do ultravioleta produz modificações da energia eletrônica da molécula em consequência de transições dos elétrons de valência. Estas transições implicam a excitação de um elétron de um orbital molecular ocupado (usualmente um orbital p não ligante ou um orbital π ligante) ao primeiro orbital de energia superior (um orbital antiligante π^* ou σ^*). A energia absorvida depende da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado. Quanto menor a diferença, maior será o comprimento de onda de absorção. O excesso de energia acumulada no estado excitado pode resultar em dissociação ou ionização da molécula, o ser reemitido na forma de calor ou de luz. (SILVERSTEIN, 1991).

Figura 13 – Níveis de energia eletrônica molecular (fonte -SKOOG, 2002)

A absorção seletiva da energia radiante nas regiões do espectro visível e ultravioleta depende primeiramente do número e arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. A absorção seletiva entre os compostos

orgânicos é relacionada a uma deficiência de elétrons na molécula. Compostos totalmente saturados não mostram absorção seletiva nas regiões do visível e ultravioleta. Compostos que contêm uma dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta afastado. As duplas ligações conjugada (isto é, duplas e simples ligações alternadas) produzem absorção a maiores comprimentos de onda. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos são os comprimentos de onda onde se observa a absorção. O sistema conjugado completo de um composto é denominado seu cromóforo, grupo que absorve radiação (EWING, 1972).

No tratamento de orbitais moleculares, elétrons π tornam-se ainda mais deslocalizados por conjugação. Os efeitos dessa deslocalização são um abaixamento do nível de energia do orbital π^* e a promoção de um caráter menos antiligante para este orbital. Como consequência, os máximos de absorção são deslocados para comprimentos de onda maiores. As absorções de multicromóforos em uma única molécula orgânica são aproximadamente aditivas, uma vez que os cromóforos estejam separados uns dos outros por mais de uma ligação simples. A conjugação de cromóforos, no entanto tem um profundo efeito nas propriedades espectrais (SKOOG, 2002).

Muitos solventes são utilizados na região do ultravioleta-visível. Muitos solventes de “pureza espectroscópica” adequada para o ultravioleta. Quando se planeja a utilização de um solvente deve-se levar em conta sua inércia em relação ao soluto. Assim, por exemplo, o espectro de aldeídos não deve ser determinado em álcoois. É possível detectar a ocorrência de reações fotoquímicas pela variação da absorbância com o tempo após exposição ao feixe de radiação ultravioleta do instrumento (SILVERSTEIN, 1991)

Ao escolher um solvente, deve-se considerar não apenas a sua transparência, mas também seus possíveis efeitos sobre o sistema absorvente. Geralmente solventes polares, como água, álcoois, ésteres e cetonas, tendem a obliterar a estrutura fina espectral que se origina de efeitos vibracionais; espectros que se aproximam aos da fase gasosa têm mais possibilidade de ser observados em solventes não-polares como hidrocarbonetos. Além disso, as posições de máximos de absorção são influenciadas pela natureza do solvente. Evidentemente, o mesmo solvente deve ser usado ao comparar espectros de absorção com propósito de identificação (SKOOG, 2002).

2.8.3. APLICAÇÃO EM ANÁLISES QUANTITATIVAS

2.8.3.1. LEI DE LAMBERT – BEER

A lei de Lambert estabelece que quando a luz monocromática passa através de um meio transparente, a taxa de decréscimo da intensidade com a espessura do meio é proporcional à intensidade da luz. Isto é equivalente a se dizer que a intensidade da luz emitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente, ou que qualquer camada de uma dada espessura do meio absorve a mesma fração da luz incidente sobre ela.

Figura 14 – Lei de Lambert

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kl} \quad (1)$$

Onde I_0 é a intensidade da luz incidente sobre o meio absorvente de espessura l , I_t é a intensidade da luz transmitida e k é uma constante para o meio no comprimento de onda considerado (VOGEL, 1981).

A lei de Beer mostra a relação entre a transmissão e concentração, a mesma relação que Lambert verificara entre a transmissão e a espessura da camada, a intensidade do feixe de luz monocromática decresce exponencialmente à medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente.

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kc} \quad (2)$$

As equações 1 e 2 podem ser unificadas e a esta equação pode ser aplicado o logaritmo natural e após isso mudar a base para o logaritmo comum e obtemos a equação (3):

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-ac/l} \quad (3)$$

Figura 15 – Lei de Beer

Considerando I_0 como sendo a quantidade de luz incidente, I_t e I'_t como sendo as quantidades de luz que transmitida através da cubeta de amostra e c indicando a concentração da amostra.

A lei de Beer estabelece que a absorbância A , quantidade de luz absorvida pela amostra, é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente. A fração de luz que passa por uma amostra, a transmitância T , está relacionada logaritmicamente, e não linearmente com a concentração da amostra (HARRIS, 2005).

$$A = \log(I_0/I_t) = \log 1/T = -\log T \quad (4)$$

A lei de Beer é válida para radiação monocromática passando através de uma solução diluída, onde a espécie absorvente não está participando de um equilíbrio que seja dependente da concentração. Ela estabelece que a absorbância é proporcional à concentração da espécie absorvente. Ela se aplica à maioria das substâncias quando a radiação é monocromática e as soluções a serem estudadas são suficientemente diluídas

(menores ou iguais a 0,01M). Em soluções concentradas, as moléculas do soluto influenciam umas as outras devido à sua proximidade. Quando as moléculas do soluto ficam muito perto umas das outras suas propriedades sofrem ligeiras modificações. Em concentrações muito altas, o soluto torna-se o solvente. As propriedades de uma molécula não são exatamente as mesmas quando dissolvidas em solventes diferentes (HARRIS, 2005).

Para a maioria das análises químicas, a resposta do procedimento analítico deve ser avaliada usando-se quantidades conhecidas do analito (os padrões), de forma que a resposta para uma quantidade desconhecida possa ser determinada. Tendo em vista esse propósito, normalmente faz-se uso de uma curva de calibração, que mostra a resposta de um método analítico em função de quantidades conhecidas do analito (HARRIS, 2005).

Quando se trabalha com soluções padrão se faz uso da relação entre concentrações e absorbâncias. Entretanto, nem sempre tais soluções podem se manter estáveis e sua preparação diária demanda grande perda de tempo. É por isso que, com mais frequência, se recorre ao uso de curvas de calibração (CIENFUEGOS, 2000).

2.8.4. Diagrama do equipamento

Dentre os equipamentos de espectrometria ultravioleta/visível existem muitas variações de construção de um fabricante para outro, mas basicamente todos apresentam duas versões, que são equipamentos de feixe único e equipamentos de feixe duplo.

Figura 16 – Espectrofotômetros: (a) feixe único, (b) feixe duplo feixe (fonte SKOOG 2002)

Instrumentos de feixe único para medidas de absorção como mostrado na figura acima, consistem de uma fonte de radiação, um filtro ou monocromador para a seleção do comprimento de onda, células casadas, que podem ser interpostas alternadamente no feixe de radiação, um transdutor, fotodetector, um amplificador e um dispositivo de leitura. Normalmente, um instrumento de feixe único requer uma fonte estabilizada de tensão para evitar erros resultantes de variação da intensidade do feixe durante o tempo necessário para fazer o ajuste de 100% T e determinar % T para o analito (SKOOG, 2002).

Os instrumentos de feixe duplo apresentam dois feixes que são gerados por um espelho no formato de V chamado divisor de feixe. Um feixe passa através da solução-referência até o fototransdutor e o outro atravessa

simultaneamente a amostra até o segundo fotodetector casado. As duas saídas são amplificadas e sua razão é determinada eletronicamente e exibida no dispositivo de leitura (SKOOG, 2002).

4. PARTE EXPERIMENTAL

3.9. AMOSTRAGEM

Foram utilizados cultivares de café Obatã – IAC – 1669-20 plantados em Janeiro de 2002 com espaçamento de 3,4m x 0,9m, presentes na área experimental da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba-SP.

Figura 17 – Área experimental – I (foto do autor – ESALQ, 2006)

Figura 18 – Área experimental – II (foto do autor – ESALQ, 2006)

As análises de espectrofotometria ultravioleta/visível para determinar a quantidade de fenóis totais presentes nas cascas e nas sementes em diversos estados de amadurecimento.

As amostras foram divididas em seis categorias de acordo com a cor apresentada pelos frutos, sendo apresentados nas seguintes categorias: verde, verde/amarelado, amarelo, amarelo/avermelhado, vermelho e cereja como mostra a Figura 19.

Figura 19 – Amostras dos frutos, seguindo de verde para cereja (foto do autor)

As análises foram feitas no laboratório do CENA-USP Piracicaba utilizando o método descrito por Dawra (1988), Inoue (1988).

A opção por um método de determinação das quantidades via extração como tais métodos utilizam, deve-se ao fato de que o objetivo deste trabalho é a possibilidade de implantação de tais métodos em escala industrial.

As amostras foram colocadas em estufa a 40°C por 48 horas e então separas as sementes das cascas por processo manual. Após a separação as cascas e as sementes foram trituradas e passou-se ao processo de extração das frações solúveis.

Extração de frações solúveis

Foram pesados 200mg da amostra moída, em um becker e adicionados 10 mL de solução de acetona 70%. As amostras foram submetidas a ultra-som, em água contendo gelo por 20 minutos. Após esse tratamento as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a temperatura de 4°C a 3000 rpm, o sobrenadante foi coletado e conservado em gelo.

Análise de Fenóis Totais

Em tubos de ensaio foram adicionados 50µL do extrato, 450µL de água destilada, 520µL do reagente Folin Ciocalteau (solução contendo molibdato, tungstato e ácido fosfórico -1N) (diluído 1:1) e 1,25mL de solução de carbonato de sódio 20%. Os tubos foram agitados e após 40 minutos foi feita a leitura em espectrofotômetro, medindo-se a absorbância em comprimento de onda de 725nm.

Geralmente em estudos para a quantificação de fenóis totais empregam-se ensaios como os métodos de Folin-Denis ou Folin-Ciocalteau, pois estes métodos utilizam reações de oxi-redução entre o reagente e as hidroxilas fenólicas gerando complexos coloridos, que são quantificados por

espectrofotometria (SIMÕES, 2003). A cor apresentada por este complexo durante a análise foi a cor azul.

Obtenção da curva de calibração

A curva padrão foi preparada a partir de uma solução de ácido tânico 0,1mg/mL e posteriormente diluída na proporção de 1:10 (1mL de solução de ácido tânico completando o volume de um balão volumétrico de 10mL com água destilada). Em tubos de ensaio, foi preparada a curva colocando volumes crescentes da solução diluída (20 μ L, 40 μ L, 60 μ L, 80 μ L, 100 μ L). No tubo para a medida do branco não foi colocada a solução de ácido tânico. Os volumes dos tubos, inclusive da medida do branco foram completados com 500 μ L de água destilada. Posteriormente foi adicionado a todos os tubos 250 μ L do reagente Folin Ciocalteu (1N) (diluído 1:1) e 1,25 mL de solução de carbonato de sódio 20%. Os tubos foram agitados por 40 minutos e foi feita a leitura em espectrofotômetro, medindo-se a absorbância em comprimento de onda de 725nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.10. RESULTADOS

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda EZ 150 que apresenta feixe simples.

Tabela 02 – Curva de padronização

Número do padrão	Ácido Tânico (μL)	H ₂ O (μL)	Absorbância em 725 nm
T0	0	500	0.000
T1	20	480	0,082
			0,100
T2	40	460	0,173
			0,178
T3	60	440	0,265
			0,284
T4	80	420	0,365
			0,382
T5	100	400	0,458
			0,463

Figura 20 – gráfico da padronização

O gráfico acima representa a curva da padronização para a determinação do complexo Ácido Tânico/Fenóis obtida a partir da tabela 02.

Com base no método empregado foram obtidos os seguintes resultados com relação à determinação de fenóis totais em equivalente grama de ácido tânico em relação à quantidade de matéria seca (g/Kg) e em molaridade de ácido tânico.

Tabela 03 – Fenóis Totais em fruto verde

FRUTO	AMOSTRA	MATÉRIA SECA (g/Kg)	FENÓIS TOTAIS (eq.g de ac.tânico/Kg de matéria seca)	Molaridade de ácido tânico (10^{-6} mol.L $^{-1}$)
VD	C-02	916,440	64,160	1,950
VD	S-02	926,240	22,350	0,679
VD	C-18	946,930	16,160	0,491
VD	S-18	946,220	31,180	0,948
VD	C-21	943,500	11,340	0,345
VD	S-21	946,040	37,420	1,138
VD	C-06	938,030	16,540	0,503
VD	S-06	948,060	30,760	0,935
VD	C-25	918,950	18,710	0,569
VD	S-25	935,260	30,160	0,917
VD	C-28	942,360	13,150	0,399
VD	S-28	953,050	38,210	1,132

VD=VERDE; C= CASCA; S= SEMENTE

Figura 21- Gráfico Fenóis Totais em fruto verde (C= CASCA; S= SEMENTE)

Como a figura 21 mostra, o fruto verde do café apresentou quantidade pequena de fenóis totais na casca em comparação a quantidade encontrada na semente.

Tabela 04 – Fenóis Totais em fruto verde/amarelado

FRUTO	AMOSTRA	MATÉRIA SECA (g/Kg)	FENÓIS TOTAIS (eq.g de ac.tânico/Kg de matéria seca)	Molaridade de ácido tânico (10^{-6} mol.L $^{-1}$)
VD-AM	C-17	940,720	12,120	0,368
VD-AM	S-17	944,240	36,110	1,098
VD-AM	C-19	919,240	13,820	0,420
VD-AM	S-19	939,810	30,330	0,922
VD-AM	C-07	936,150	12,850	0,391
VD-AM	S-07	940,640	35,770	1,087
VD-AM	C-26	941,650	14,310	0,435
VD-AM	S-26	944,810	37,560	1,142
VD-AM	C-32	940,320	13,170	0,400
VD-AM	S-32	938,560	31,340	0,953

VD-AM=VERDE-AMARELADO; C= CASCA; S= SEMENTE

Figura 22 – Gráfico Fenóis Totais em fruto verde/amarelado (C= CASCA; S= SEMENTE)

Pode-se observar pelo gráfico da figura 22 que a semente do café nesta etapa apresenta maior quantidade de fenóis totais do que a casca.

Tabela 05 – Fenóis Totais em fruto amarelo

FRUTO	AMOSTRA	MATÉRIA SECA (g/Kg)	FENÓIS TOTAIS (eq.g de ac.tânico/Kg de matéria seca)	Molaridade de ácido tânico (10^{-6} mol.L $^{-1}$)
AM	C-03	888,440	70,800	2,152
AM	S-03	920,030	20,540	0,624
AM	C-22	936,440	27,870	0,847
AM	S-22	938,800	39,200	1,192
AM	C-27	911,840	26,940	0,819
AM	S-27	915,580	35,850	1,090
AM	C-31	935,870	27,830	0,846
AM	S-31	938,510	35,840	1,090
AM	C-34	910,270	28,940	0,879
AM	S-34	914,810	37,660	1,145

AM=AMARELO; C= CASCA; S= SEMENTE

Figura 23 – Gráfico Fenóis Totais em fruto amarelo (C= CASCA; S= SEMENTE)

A figura 23 mostra que nesta etapa de maturação do fruto, há um relativo aumento da quantidade de fenóis totais na casca, mas ainda é grande quantidade de fenóis totais presentes na semente do café.

Tabela 06 – Fenóis Totais em fruto amarelo/avermelhado

	AMOSTRA	MATÉRIA SECA (g/Kg)	FENÓIS TOTAIS (eq.g de ac.tânico/Kg de matéria seca)	Molaridade de ácido tânico (10^{-6} mol.L ⁻¹)
AM-VM	C-04	907,910	33,150	1,008
AM-VM	S-04	918,840	24,600	0,748
AM-VM	C-23	918,820	33,740	1,026
AM-VM	S-23	942,100	36,730	1,117
AM-VM	C-24	900,310	16,770	0,509
AM-VM	S-24	940,010	32,130	0,977
AM-VM	C-29	919,890	18,580	0,565
AM-VM	S-29	925,280	29,970	0,911
AM-VM	C-30	932,650	35,520	1,080
AM-VM	S-30	952,130	38,170	1,160
AM-VM	C-32	940,330	34,770	1,057
AM-VM	S-32	950,640	38,910	1,183

AM-VM=AMARELO-AVEMELHADO; C= CASCA; S= SEMENTE

Figura 24 – Gráfico Fenóis Totais em fruto amarelo/avermelhado (C= CASCA; S= SEMENTE)

No estágio vermelho/amarelado o fruto do café passa a apresentar quantidades maiores de fenóis totais nas casca, mas a quantidade de fenóis totais presentes na semente ainda é maior, como pode ser observado na figura 24.

Tabela 07 – Fenóis Totais em fruto vermelho

FRUTO	AMOSTRA	MATÉRIA SECA (g/Kg)	FENÓIS TOTAIS (eq.g de ácido tânico/Kg de matéria seca)	Molaridade de ácido tânico (10^{-6} mol.L $^{-1}$)
VM	C-05	902,070	35,360	1,075
VM	S-05	931,110	21,480	0,653
VM	C-13	888,870	27,450	0,835
VM	S-13	942,530	37,880	1,152
VM	C-14	884,680	24,870	0,756
VM	S-14	945,840	32,560	0,989
VM	C-15	885,920	33,190	1,009
VM	S-15	941,420	34,200	1,040
VM	C-20	888,540	27,010	0,821
VM	S-20	939,750	31,500	0,958

VM=VERMELHO; C= CASCA; S= SEMENTE

Figura 25 – Gráfico Fenóis Totais em fruto vermelho (C= CASCA; S= SEMENTE)

A figura 25 apresenta a determinação obtida no fruto vermelho, mostrando que o café está entrando na etapa final de maturação, na qual a proteção da semente tem grande importância para a planta, mas nesta etapa ainda se encontra maior quantidade de fenóis totais presentes na semente em comparação a quantidade de fenóis totais na casca.

Tabela 08 – Fenóis Totais em fruto cereja

FRUTO	AMOSTRA	MATÉRIA SECA (g/Kg)	FENÓIS TOTAIS (eq.g de ácido tânico/Kg de matéria seca)	Molaridade de ácido tânico (10^{-6} mol.L $^{-1}$)
CJ	C-01	867,310	55,340	1,682
CJ	S-01	915,210	13,770	0,419
CJ	C-08	866,380	22,280	0,677
CJ	S-08	945,240	28,460	0,865
CJ	C-09	879,370	14,900	4,405
CJ	S-09	944,020	26,590	0,808
CJ	C-10	858,540	19,100	0,581
CJ	S-10	944,330	31,240	0,949
CJ	C-11	874,580	26,180	0,796
CJ	S-11	940,450	28,180	0,857
CJ	C-12	859,670	20,820	0,633
CJ	S-12	940,540	36,360	1,105
CJ	C-16	876,720	28,060	0,853
CJ	S-16	941,640	37,700	1,146

CJ= CEREJA; C= CASCA; S= SEMENTE

Figura 26 – Gráfico Fenóis Totais em fruto cereja (C= CASCA; S= SEMENTE)

Na figura 26 é observada uma redução da quantidade de fenóis totais presente na casca do café com relação a sua semente. Isto pode ter sido ocasionado principalmente pela ação de defesa que os fenóis apresentam em relação ao fruto, e possível tentativa de ataque de algum agente natural.

3.11. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Foi observado ao longo do experimento que na fase inicial a quantidade de fenóis totais era menor na casca em comparação a semente na mesma etapa.

Posteriormente, com o amadurecimento do fruto, observa-se que na etapa em que o fruto apresenta cor amarela, é o ponto em que a relação entre fenóis totais na casca e na semente é mais próxima.

Ao passar para a etapa final de maturação, o café atingindo a cor vermelha e cereja (vermelho mais intenso) a quantidade de fenóis totais na casca volta a ter um declínio.

A variação da quantidade de fenóis totais presente na casca do café, aumento e declínio podem ser compreendidos como a utilização dos fenóis totais no mecanismo de proteção do fruto em relação a algum agente externo natural.

A presença da cor vermelha no fruto esta relacionada com a oxidação dos compostos fenólicos, que é caracterizada pela presença desta coloração quando oxidados.

Ainda que a quantidade encontrada de compostos fenólicos na ultima etapa, fruto cereja, seja menor que a quantidade encontrada a etapa intermediária (fruto amarelo), ainda é possível obter quantidade significativa de fenóis totais.

6. CONCLUSÃO

Considerando os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

1. A quantidade de fenóis totais em café verde é maior na semente em relação à quantidade presente na casca em função da proteção da semente.
2. A concentração de fenóis totais no decorrer do amadurecimento do café tende a um valor de equilíbrio na etapa de maturação.
3. A quantidade de fenóis totais na etapa final volta a ter relativa redução, possivelmente devido a fatores de proteção do fruto por parte da casca do café.

Deve-se ressaltar que as substâncias fenólicas no café fazem parte do sistema de proteção via metabolismo secundário como fitoanticipinas (sistema de defesa constitutivo).

De acordo com a proposta original deste trabalho sua maior relevância consiste em mostrar a possibilidade de um aproveitamento da casca e mucilagem, extraíndo substratos fenólicos (dentre eles os ácidos clorogênicos) que apresentam alto valor agregado, tendo em vista auxiliar a sustentabilidade no cultivo do café. Apesar das análises apresentarem resultados correspondentes à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de substâncias anti-oxidantes o aproveitamento das cascas e da mucilagem do café pode se dar em quantidades que se contam em milhares de toneladas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFONSI R.R. Histórico climatológico da cafeicultura brasileira. Seção artigos e projetos, Disponível em: <<http://www.coffeebreak.com.br>> Acesso em: 25 jun. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ (ABIC) seção café e saúde/história do café Disponível em: <<http://www.abic.com.br>> Acesso em: 17 jan. 2007.

BASÍLICO A GASTRONOMIA NA WEB seção beber, Disponível em: <<http://basilico.uol.com.br>> acesso em: 17 jan. 2007.

CAFÉ BRASIL seção classificação do café, Disponível em: <<http://www.cafebrasil.com.br>> Acesso em: 25 jun. 2007.

CAFÉ Damasco seção sobre o café/tipos de café. Disponível em: <<http://www.cafedamasco.com.br>> Acesso em: 20 jun. 2007.

CENTRO DE INTELIGÊNCIA DO CAFÉ (CIC) seção sobre o café Disponível em: <<http://www.cicbr.org.br>> Acesso em: 25 jun. 2007.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**, Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 606 p., 2000.

COELHO, K. F.; PEREIRA, R.G.F.A. Influência de grãos defeituosos em algumas características químicas do café cru e torrado. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v.26, n.2, p.375-384, mar./abr., 2002.

COELHO, G. et al. Irrigação e fertirrigação sobre a classificação por tipo Disponível em: <<http://www.coffeebreak.com.br/ocafezal.asp?SE=8&ID=166>> Acesso em: 17 jan. 2007.

COFFEE BREAK seção preparo Disponível em:

<<http://www.coffeefreak.com.br>> Acesso em: 25 jun. 2007

CORTEZ, J.G. **Efeitos de espécies e cultivares e do procedimento agrícola e industrial nas características da bebida do café**. Piracicaba, ESALQ-USP 71p. , 2001

DAWRA, R.K.; MAKKAR, H.P.S.; SINGH B. Protein-binding capacity of microquantities of tannins. **Anal. Biochem.** V. 170, p. 50-53. 1988.

DEGÁSPARI, C.H.; WASZCZYNSKY, N. Propriedades anti-oxidantes de compostos fenólicos. **Vis. Acad.**, v.5, n. 1, p.33-40, Jan.-Jun-2004

DOLCE FAMIGLIA Disponível em:

<<http://www.estilomidia.com.br/layout/dolce/cafeteria.php>> Acesso em: 20 jun. 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA a.) Disponível em: < <http://www.cpatu.embrapa.br> > acesso em: 25 jun. 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA b.) Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>> Acesso em: 25 jun. 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA c.) Disponível em: <<http://www.cnpab.embrapa.br>> acesso em: 25 jun. 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA d.) seção Cultivo do café orgânico Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>> Acesso em: 25 jun. 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA e.) seção Cultivo do café orgânico/glossário Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>> Acesso em: 25 jun. 2007.

EWING, G.W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blücher, 296p. 1972.

FERRÃO, A. M. A. **Arquitetura do café**, Campinas, Editora da Unicamp; São Paulo, SP: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 296p. 2004.

FERREIRA, A.B.H. **Novo dicionário básico da língua portuguesa** FOLHA / AURÉLIO Rio de Janeiro: Editora Nova Fronteira, 1994.

HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**, 5 ed Rio de Janeiro: Ed. LTC 862p., 2001.

HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**, 6 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC 876p., 2005.

HISTORIA Net seção Brasil Republica - A expansão do café no Brasil
Disponível em: <<http://www.historianet.com.br>> Acesso em: 24 jun. 2007.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS (IAC) seção cultivares
Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br>> acesso em: 18 jan. 2007.

INOUE, K.H.; HAGERMAN A.E. Determination of gallotannin with rhodanine.
Anal. Biochem., v.169, p.363-369. 1988.

KANASHIRO, A.; POLIZELLO, A. C. M.; LOPES, J.L.C. VALIM Y.M.L.
Produção de radicais de oxigênio por neutrófilos ativados por diferentes estímulos: função de flavonóides. Disponível em:
<<http://www.sbgq.org.br/ranteriores/23/resumos/1150-1/index.html>> Acesso em: 13 jun. 2007.

KAWANISHI, S.; HIRAKU, Y.; OIKAWA, S. Mechanism of guanine-specific DNA damage by oxidative stress and its role in carcinogenesis and aging.
Mut. Res., v.488, p.65-76, 2001.

LEEUWENBURGH, C.; HARDY, M.M.; HAZEN, S.L.; WAGNER, P.; OH-ISHI, S.; STEINBRECHER, U.P.; HEINECKE, J.W. Reactive nitrogen intermediates promote low density lipoprotein oxidation in human atherosclerotic intima. **J. Biol. Chem.**, v.272, p.1433-1436, 1997.

LIMA, D.R. O café não é só cafeína, Disponível em:

<<http://www.abic.com.br>> Acesso em: 21 jun. 2007

MANTOVANI, E.C.; Crescimento de cafeeiros em casa de vegetação. Seção artigos e projetos, Disponível em: <<http://www.coffeebreak.com.br>> Acesso em: 25 jun. 2007.

MAZZAFERA, P.; GONÇALVES K. V.; SHIMZU M. M. Extração e dosagem da atividade da polifenoloxidase do café. **Scie. Agríc.**, v.59, n.4 p.695-700, 2002

MONTEIRO, M.C.; TRUGO, L.C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Quim. Nova**, Vol. 28, No. 4, 637-641, 2005.

PERES, L.E.P. Metabolismo secundário Disponível em:

<<http://www.ciagri.usp.br/~lazaropp/FisioVegGradBio/MetSec.pdf>> Acesso em: 10 jun. 2007.

PIMENTA, C. J.; VILELA, E.R. Compostos fenólicos, atividade da polifenoloxidase, qualidade da bebida e porcentagem da queda dos cafés (*Coffea arábica* L.) colido em diferentes épocas. In: 2º SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2001, **Anais...** v. 3, Embrapa Café, Brasília, p. 646-652, 2002.

PIMENTA, C.J. e VILELA E. R. Compostos fenólicos e qualidade de bebida Disponível em: <<http://www.coffeebreak.com.br/ocafezal.asp?SE=8&ID=172>> Acesso em: 11 jun. 2007.

PINTO, N. A. V. D. Caracterização química e sensorial de bebidas e Blens de cafés torrados tipo expresso. In: 2º SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2001, **Anais...** v. 3, Embrapa Café, Brasília, p.1131-1135, 2002.

PLANETA ORGÂNICO Compostagem: A arte de transformar o lixo em adubo orgânico Disponível em: <<http://www.planetaorganico.com.br/composto>> Acesso em: 13 jul. 2007.

REVISTA CAFEICULTURA seção produção disponível em:
<<http://www.revistacafeicultura.com.br>> Acesso em: 25 jun. 2007

ROMERO, J. C. P.; ROMERO, J. P.; PIMENTEL-GOMES, F. Condutividade elétrica (CE) do exudato de grãos de Coffea arabica em 18 cultivares analisados no período de 1993-2002. **Rev. de Agric.**, Piracicaba, SP, v.78, fasc.3, p.293-303, 2003.

SAES, M.S.M.; FARINA, E.M.M.Q. **O agrobusiness do café**. São Paulo: Ed. Pensa, 230 p., 1999.

SALGADO, P.R. **Fenóis totais no cafeeiro em razão das fases de frutificação e do clima**. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba-SP, 2004.

SANTA-CECÍLIA, L.V.C.; GONÇALVES-GERVÁSIO, R.C.R.; SOUZA, B. SILVA, J.R. Teores de fenóis associados ao complexo cochiniha *Dysmicoccus brevipes* versus murcha-do-abacaxizeiro. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v.25, n.2, p.467-470, 2001

SILVA, C.F.; CORTEZ, J.G. A qualidade do café no Brasil: Histórico e perspectivas. **Caderno de Ciências e Tecnologia da Embrapa**. Vol.15, n.1, p.63-98, 1998

SILVA, E. B.; NOGUEIRA F.D.; GUIMARÃES P.T.G.; qualidade dos grãos de café em função de doses de potássio. **Act. Scien.** , v. 24, n. 5, p. 1291-1297, 2002.

SILVA, O.F.; FURTADO, A.L.; CHALFOUN, S.M. GELLI, D. S. Análise de APPCC no controle da ocratoxina. Seção artigos e projetos. Disponível em: <<http://www.coffeebreak.com.br>> acesso em: 25 jun. 2007.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5 ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara 387p., 1991.

SIMÕES, C.M.O; SCHENKEL E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. – **Farmacognosia: da planta ao medicamento** 5.ed. 821p. ver. ampl. – Florianópolis: Editora UFSC, 2003

SKOOG,D.A.; HOLLER,F.J.; NIEMAN, T.A.; **Princípios de análise instrumental**, 5 ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002.

SOARES A.R.; MANTOVANI, E.C.; RENA, A.B.; SOARES A.A. Irrigação e fisiologia da floração em cafeeiros adultos na região da zona da mata de Minas Gerais, **Act. Scien. Agron.**, Maringá, v. 27, n. 1, p. 117-125, Jan./Mar., 2005.

UNICAFÉ Países produtores, disponível em: <<http://www.unicafe.com.br>>
Acesso em: 15 jun. 2007.

VITORINO, P.F.P.G. et al. Seria a atividade da polifenoloxidase um bom indicador da qualidade da bebida? In: 2º SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2001, **Anais...** v. 3, Embrapa Café, Brasília, 2002, p.716-720.

VOGEL, A.I. **Análise inorgânica quantitativa**, Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S.A. 690p. 1981.