

Caracterização e Cinética de Degradação em Genótipos de Cafés Verdes (*Coffea Canephora*)

Alves, A. L.^{1*}; Melo, B. N.¹; Pessoa M. S.¹; Partelli, F. L.²; Pinheiros P. F.³; Schettino, Jr M. A.⁴; Cipriano D.F.⁴.

1 Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, ES, Brasil.

2 Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, ES, Brasil.

3 Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Alto Universitário, Alegre, ES, Brasil.

4 Laboratório de Materiais Carbonosos, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

* e-mail: andluial@yahoo.com.br; breno.melo@ufes.br

Resumo

Seis variedades genéticas de cafés da espécie *Coffea Canephora* (Conilon) que tiveram produtividades destacadas nas safras de 2014 e 2015, foram submetidas a caracterização química por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para determinação de concentrações de trigonelina, cafeína e ácidos clorogênicos. Adicionalmente a técnica de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min foram usadas para a investigação das diferenças que ocorrem nas reações envolvidas durante o processo de torrefação. As curvas de obtidas apresentaram pelo menos quatro eventos para a maioria das amostras, resultantes de perdas de umidade, produtos voláteis, e degradação de compostos como cafeína, trigonelina e lignina. Diferenças nas perdas percentuais de massa durante o aquecimento refletem diferenças nos compostos, obtidos por CLAE. Por fim, foram obtidas as energias de ativação de dois principais eventos, bem como os resíduos finais sendo possível caracterizar os genótipos de cafés por meio destes parâmetros.

Abstract

Six genetic varieties of *Coffea Canephora* (Conilon) coffees that had outstanding productivity in the 2014 and 2015 harvests were submitted to chemical characterization by High Efficiency Liquid Chromatography (HPLC) for the determination of concentrations of trigonelline, caffeine and chlorogenic acids. In addition, the thermogravimetry (TG) and Derived Thermogravimetry (DTG) techniques in the heating rates of 5, 10 and 20 °C / min were used to investigate the differences that occur in the reactions involved during the roasting process. The obtained curves showed at least four events for most of the samples, resulting from loss of moisture, volatile products, and degradation of compounds such as caffeine, trigonelline and lignin. Differences in percentage losses of mass during heating reflect differences in the compounds obtained by HPLC. Finally, the activation energies of two main events were obtained, as well as the final residues being possible to characterize the coffee genotypes by means of these parameters.

Keywords (Palavras chaves): Genótipo de café, CLAE, Análise térmica, cinética.

1. Introdução

O café de um modo geral é um dos produtos mais comercializados no mundo. Segundo a Associação

Brasileira da Indústria do Café (ABIC) a produção vem ao longo dos anos crescendo e apresentou uma produtividade de 20,508 milhões de saca no ano de 2015. Isso representa um consumo per capita de 4,90

kg/habitante.ano de café torrado e moído [1]. Contudo, a descrição das espécies, o grau e torra, qualidade e propriedades fundamentais do café tem relação direta com os componentes naturalmente presentes neste grão [2]. Além da celulose, polissacarídeos, óleos triglicéridos, aminoácidos e sais presentes nos grãos de café, a quantificação das substâncias cafeína, trigonelina e ácido clorogênico é de suma importância, tendo em vista os aspectos técnicos físico-químicos. A cafeína é um alcaloide bastante estável termicamente, ao passo que a trigonelina degrada rapidamente dando origem a ácidos nicotínicos e compostos aromáticos. O ácido clorogênico (CGA) é uma espécie ativa termolábil, aromática bastante solúvel e água [3]. A literatura tem descrito várias técnicas para a quantificação destes constituintes, entretanto a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é reportada com grande acurácia [4].

O comportamento térmico dos grãos de café vem sendo estudado para os diversos tipos de amostra como grãos verdes, torrados, borras e óleos obtidos por prensagem e solventes. Os trabalhos apresentam os perfis termogravimétricos e avaliam sua cinética de degradação na intenção de elucidar as correlações entre composição e estabilidade térmica [5, 6]. A determinação dos parâmetros cinéticos como a energia de ativação, o fator pré-exponencial e o modelo cinético diferencial são parâmetros importantes na interpretação e previsão de mecanismos cinéticos. Deste modo, estima-se por análise não isotérmica, a partir de um conjunto de curvas experimentais de conversão determinadas com base na termogravimetria, que mostra a variação da massa da amostra com a temperatura e com o tempo. Assim, o método isoconvensional estima os parâmetros cinéticos a partir das curvas de degradação térmica em grau de conversão fixo [7] fazendo ajustes matemáticos adequados.

Este trabalho tem por objetivo estudar seis variedades genéticas de cafés da espécie *Coffea Canephora* (Conilon) frente aos teores de trigonelina, cafeína e ácido clorogênico, e também avaliar a degradação térmica das amostras determinando seus parâmetros cinéticos.

2. Materiais e Métodos

Os materiais empregados neste estudo constituem seis genótipos de cafés Conilon, denominados de Baiano, Bamburral, Beira Rio, Clementino, Coringa e Pirata. Estes foram obtidos de cruzamentos que ocorreram naturalmente, cujas produtividades nas safras de 2014 e 2015 se destacam dentre outras variedades (superior a 70 sacas/ha) [8].

A lavoura foi implantada em maio de 2012 no município de Vila Valério - ES. Adotou-se o espaçamento de 2,7 metros por linhas e 1,2 m entre plantas, estabelecendo uma densidade de 3086 plantas por hectare. A altitude média é de 150 m, com temperatura média anual de 23°C. A região possui clima tropical, caracterizado pelo verão quente e úmido, e inverno seco, classificado como Aw, de acordo com a classificação proposta por Köppen, apresentando precipitação média anual de 1200 mm [9]. Os grãos foram secos em forno com ventilação forçada de ar durante sete dias a uma temperatura de 40 °C.

A determinação das substâncias trigonelina, Ácidos Clorogênicos (CGA) e cafeína, utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu (Prominence) equipado com coluna em fase reversa Shimadzu VP-ODS Slim-pack C18 (identificação de 250 mm de comprimento por 4,6 mm). O método de extração a quente foi aplicado a 0,5 g de cada amostra de café moído, em 100 cm³ de água ultrapura (Milli-Q), a 80 °C sob agitação constante durante 20 min. A fase móvel, metanol, água e ácido acético (20: 80: 1) sob fluxo de 1cm³/min; mantida a 40 °C, utilizando a detecção por UV no comprimento de onda fixo em 272 nm. A quantificação das espécies foi obtida em triplicata, pelo método padrão externo, usando uma a calibração a partir de áreas de picos da solução padrão das substâncias (Sigma Aldrich) CGA - 5-cafeoilquinico (5-CQA), trigonelina (cloridrato de 1-metilpiridínio-3-carboxilato) e cafeína (1, 3, 7-trimetilxantina). Os resultados são apresentados na proporção em massa de composto por 100g de grãos de café, moído em base seca.

As análises termogravimétricas via TGA/DTG foram realizadas utilizando-se uma termobalança Shimadzu TGA 50B em atmosfera de argônio a 100 ml/min com massa de amostra de aproximadamente 10 mg. Os ensaios dinâmicos foram conduzidos com taxas de

aquecimento de 5, 10, 20 °C/min, da temperatura ambiente até a temperatura de 650 °C, utilizando cadinhos de alumina.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos utilizando o método não isotérmico (isoconversional diferencial de Friedman) fazendo a aproximação propostas por Capela *et al* [7]. O comportamento cinético pode ser descrito como se segue na equação 1.

$$\beta = \frac{AE}{Rg(\alpha)} \int_{E/RT}^{\infty} \frac{e^{-z}}{z^2} \quad (1)$$

Onde $\beta = dT/dt$ é uma taxa constante, $g(\alpha)$ é uma integral que modela a reação de degradação, A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação e R é a constante dos gases. A integral descrita do lado direito é uma integral de temperatura, que não possui solução analítica, necessitando de métodos numéricos. Os ajustes e determinações foram conduzidos conforme descrito no trabalho de Kobelnik *et al* [5]. A equação 2 descreve o método isoconversional proposto por Friedman na forma logarítmica.

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln[A_\alpha g(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (2)$$

3. Resultados e Discussão

Os componentes bioativos presentes nos cafés estudados então apresentados na Tabela 1. Considerando o desvio padrão das determinações, é possível observar que as amostras Clementino e Pirata apresentaram valores superiores de CGA, seguido dos cafés Baiano, Beira Rio e Bamburral contendo teores semelhantes e o café Coringa com a menor concentração deste ácido. Em relação à cafeína, as amostras Beira Rio e baiano apresentam as maiores concentrações deste composto. Para a trigonelina, o café Pirata se destaca em maior concentração, sendo que os demais cafés não se diferem considerando desvio padrão amostral.

Os altos valores de CGA obtidos para os cafés Clementino e Pirata são fatores de qualidade para estes cafés, uma vez que estes ácidos são responsáveis pelo aroma da bebida [10, 11]. Além disto, o consumo destes ácidos em quantidades moderadas tem importância no combate a fatores oxidativos e em doenças degenerativas associadas

[12]. Por outro lado, a cafeína, relaciona-se ao efeito estimulante, atuando na queima de gorduras durante atividades físicas [13]. Já a trigonelina, com destaque para o café pirata, atua no sistema nervoso central e possui importância nutricional juntamente com produtos de sua degradação térmica, na formação da vitamina B3 (niacina) [14]. Em resumo, os cafés beira Rio, Clementino e Baiano, apresentam maiores concentrações de CGA e Cafeína.

Tabela 1 - Porcentagem de trigonelina, ácido clorogênico (CGA) e cafeína em cafés crus.

Amostra	Trigonelina	Cafeína	CGA
Baiano	0,81 ± 0,06	3,053 ± 0,006	4,09 ± 0,01
Bamburral	0,87 ± 0,02	2,59 ± 0,08	3,91 ± 0,04
Beira Rio	0,81 ± 0,06	3,38 ± 0,07	4,00 ± 0,05
Clementino	0,85 ± 0,02	2,85 ± 0,04	4,22 ± 0,09
Coringa	0,83 ± 0,03	2,66 ± 0,02	3,63 ± 0,01
Pirata	0,927 ± 0,006	2,84 ± 0,02	4,2 ± 0,2

As curvas TG dos genótipos de café estudados mostraram a estabilidade térmica típica de material lignocelulósico, ou seja, com eventos de degradação para a celulose, lignina e polissacarídeos. Na Figura 1 está apresentado curvas TG e DTG para a amostra Bamburral nas três taxas de aquecimento. Foram obtidas curvas TG e DTG semelhantes a esta para todos os cafés estudados. A estabilidade térmica foi avaliada pela temperatura de início da degradação (T_{onset}) que manteve-se na faixa de 169 °C a 250°C. A ordem de estabilidade dos cafés seguiu-se Pirata, Clementino, coringa/beira rio, baiano e por último bamburral. Na Figura 2 estão apresentadas as curvas TG para as mostras de café na taxa de 20°C/min. É observado que o teor de resíduo até 650°C fica em torno de 27,5% para as diversas amostras na taxa de aquecimento de 5°C/min, chegando a 18% de resíduo para a amostra Pirata submetida na taxa de aquecimento de 20°C/min. De modo geral, na medida em que as taxas de aquecimento aumentam, os eventos de degradação deslocam-se para temperatura mais elevadas. As curvas DTG evidenciam quatro eventos de perda de massa conforme destacada na Tabela 2. A primeira perda de massa em torno de 48°C pode ser atribuída a compostos voláteis de diferentes classes, a umidade e ácidos graxos de baixa massa

molar. O segundo evento pode ser atribuído à degradação da celulose, óleos e a hemicelulose, sendo que esta última é evidenciada como um pequeno ombro neste evento em torno de 285°C. A terceira perda de massa em torno de 370°C é referente à lignina, componente mais resistente nos materiais lignocelulósicos. E a quarta degradação térmica ocorre de forma contínua e lenta até o final da análise gerando as cinzas e óxidos inorgânicos.

O estudo cinético seguiu-se pela determinação das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais, conforme a mostrado na Tabela 3, para o segundo e terceiro eventos de degradação térmica das amostras de café estudadas via TG. Observa-se que a energia de ativação para o terceiro evento é maior do que o segundo evento térmico. Este fato pode estar relacionado ao maior número de reações sobrepostas e recombinações do material degradado [5, 15]. De posse dos experimentos dinâmicos nas três taxas de aquecimento, seguiu-se para a construção dos diagramas de dispersão de β em função do grau de conversão, para as determinações dos parâmetros cinéticos. Na Figura 3 estão apresentados os diagramas de dispersão de β pelo grau de conversão (α) para o segundo evento de degradação térmica das amostras de café.

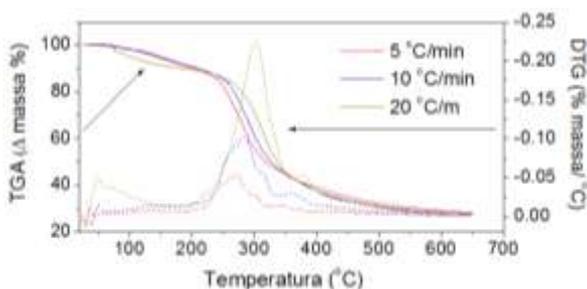


Figura 1 – Curvas TG e DTG para a amostra Bamburral em atmosfera de N₂ nas três taxas de estudo

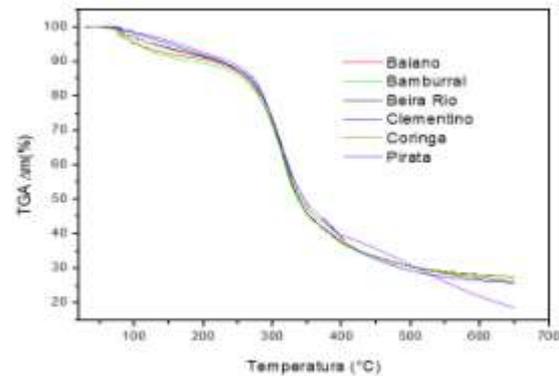


Figura 2 – Curvas TG para a amostra de café em atmosfera de N₂ na taxa de 20°C/min.

É possível observar que os parâmetros cinéticos para o este evento, considerando todas as amostras, apresentam boa correlação, exceto para a amostra Beira Rio. O mesmo ajuste foi feito para o terceiro evento, apresentando o menor para a amostra Pirata. A tabela 2 apresenta os fatores cinéticos dos cafés com seus respectivos desvios e correlações.

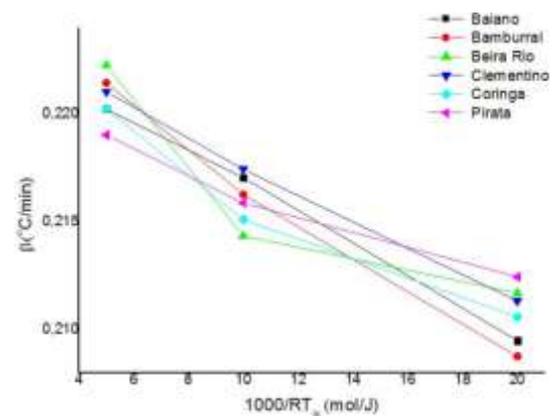


Figura 3 – Diagrama de dispersão de β pelo grau de conversão (α) para as amostras de café referente ao segundo evento de degradação.

Segundo Kobelnik et al [5] e Strezov et al [15], as etapas cinéticas descritos pelo segundo e terceiro eventos nas análises termogravimétricas são ditos de primeira ordem e de segunda ordem respectivamente. Destaca também que o terceiro evento possui energia de ativação mais elevada devido à sobreposição de várias etapas de degradação e seus rearranjos.

Tabela 2 – Faixa de temperatura e percentual de perda de massa das amostras de café em atmosfera inerte na taxa de aquecimento de

Genótipos	Variáveis	Eventos				Resíduo
		Primeiro	Segundo	Terceiro	Quarto	
Baiano	Temperatura	30–169 °C	169–326 °C	326–378 °C	378–650 °C	28,56 %
	T _{maxima}	35 °C	273 °C	346 °C	–	
	Perda de massa	7,00 %	44,30 %	7,45 %	12,69 %	
Bamburral	Temperatura	31–169 °C	169–320 °C	320–368 °C	368–650 °C	28,10 %
	T _{maxima}	33 °C	270 °C	346 °C	–	
	Perda de massa	7,42 %	43,10 %	7,55 %	13,98 %	
Beira rio	Temperatura	30–176 °C	176–322 °C	322–375 °C	375–650 °C	27,23 %
	T _{maxima}	35 °C	268 °C	341 °C	–	
	Perda de massa	8,33 %	43,50 %	9,06 %	11,87 %	
Clementino	Temperatura	31–163 °C	163–321 °C	321–386 °C	386–650 °C	27,26 %
	T _{maxima}	35 °C	271 °C	351 °C	–	
	Perda de massa	7,4 %	41,10 %	12,41 %	11,83 %	
Coringa	Temperatura	30–170 °C	170–323 °C	323–379 °C	379–650 °C	28,34 %
	T _{maxima}	35 °C	273 °C	351 °C	–	
	Perda de massa	8,28 %	40,83 %	11,02 %	21,53 %	
Pirata	Temperatura	31–167 °C	167–326 °C	326–384 °C	384–650 °C	27,26 %
	T _{maxima}	30 °C	276 °C	356 °C	–	
	Perda de massa	7,38 %	43,39 %	9,19 %	12,78 %	

Tabela 3 – Energia de ativação, fator pré-exponencial e fator de correlação para as amostras de café para o segundo e terceiro eventos.

Amostras	Eventos	E _a (kJ/mol)	lnA	r
Baiano	2 ^a	122 ± 29	29 ± 6	0,90
	3 ^a	154,41	31	-
Bamburral	2 ^a	108 ± 11	26 ± 2	0,98
	3 ^a	154 ± 8	32 ± 1	0,99
Beira Rio	2 ^a	121 ± 35	28 ± 8	0,85
	3 ^a	131 ± 65	27 ± 12	0,60
Clementino	2 ^a	140 ± 20	33 ± 5	0,95
	3 ^a	139 ± 2	28,4 ± 0,4	0,99
Coringa	2 ^a	144 ± 5	33 ± 1	0,99
	3 ^a	138 ± 10	28 ± 2	0,98
Pirata	2 ^a	211 ± 5	45 ± 1	0,99
	3 ^a	266 ± 130	53 ± 25	0,60

4 Conclusão

A determinação dos constituintes do café por CLAE mostrou-se com grande eficiência visto que os valores encontrados apresentam baixa dispersão além de estarem de acordo com os valores da literatura [4, 12]. Do ponto de vista da composição química, o café coringa apresenta qualidade inferior aos demais por ter

menores concentrações de cafeína, CGA e trigonelina. Os parâmetros cinéticos das amostras seguem os mesmos comportamentos estudados por Kobelnik *et al* [5] Strezov [15], sendo possível relacionar a sensibilidade energética com a temperatura ao evento com maior energia de ativação.

Entretanto os estudos térmicos destas amostras devem ser comparados com resultados de calorimetria, para melhor descrição e enquadramento cinético das amostras de café aqui apresentadas.

5. Referências

- [1] Associação Brasileira da Indústria do Café. Disponível em <www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61#5103>. Acesso em: 26 abr. 2015.
- [2] MARCUCCI, C. T., BENASSI, M. T. *Quim. Nova*, V. 36, p. 544-548, 2013.
- [3] CLARKE, R. J.; MACRAE, R. *Coffe V.1 Chemistry*, Londres and New York, Esvier Applied Science, 1989.
- [4] ALVES, S. T. *et al. Quim. Nova*, V. 29, p. 1164-1168, 2006.

[5] KOBELNILK, M. *et al.* J. Therm. Anal Calorim., v. 115, p. 2045-2052, 2014.

[6] TODAKA, M. *et al.* J. Loss Prev. Proc. Indust., v. 44, p. 538-543, 2016.

[7] CAPELA, J. M. V. *et al.* J Math Chem, v. 45, p.769-775, 2009.

[8] PARTELLI, F.L; GONTIJO, I. Café Conilon: Gestão e Manejo com Sustentabilidade, Alegre- ES, CAUFES, 2017.

[9] Agência Nacional de Águas. A bacia do Rio Doce: características da bacia. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/cbhriodoce/bacia/caracterizaca.o.asp#clima>>. Acesso em: 19 mar. 2015.

[10] MOREIRA, R. F. A., *et al.* Quim. Nova, v.23, p. 195-201, 1999.

[11] MONTAVÓN, P. *et al.* J. Agric. Food Chem., v. 51, p. 1328-2334, 2003.

[12] NATELLA, F. *et al.* J. Agric. Food Chem., v. 50, p. 6211-6216, 2002.

[13] CAPPELLETTIL, S. *et al.* Current Neuroph. V. 13, p. 71-88, 2015.

[14] Hiroshi A. Braz. J. Plant Physiol., v. 18(1), p. 1-8, 2006.

[15] STREZOV, V; EVANS, T. J. Inter. Jour. Food Proper., v. 8, p. 101-111, 2005.