

# CARBOIDRATOS NA BEBIDA DO CAFÉ PREPARADO

## SOB DIFERENTES PROCESSOS<sup>1</sup>

Marina Câmara Mattos MARTINS<sup>2</sup>; Clóvis Oliveira SILVA<sup>3</sup>;

Marcos Silveira BUCKERIDGE<sup>3\*</sup>; Cândida Conceição de Jesus VIEIRA<sup>2</sup>

### RESUMO

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo e seus polissacarídeos têm sido investigados devido a sua grande importância comercial. Os principais polissacarídeos de café são os galactomananos e arabinogalactanos, considerados como fibras alimentares não digeridas no sistema digestivo humano. O presente trabalho teve por objetivo quantificar e determinar a composição de monossacarídeos e de polissacarídeos na bebida do café. As preparações foram realizadas em coador de papel tradicional, em cafeteira elétrica e em máquina expresso, utilizando café Arábica (*Coffea arabica*). Determinações quantitativas e qualitativas dos açúcares foram realizadas, respectivamente, por análises colorimétricas e cromatografia de troca aniônica (HPAEC). O rendimento de sólidos solúveis foi maior em café expresso, sendo os valores cerca de 3,6 vezes superiores àqueles de café de cafeteira elétrica com filtro de papel. Preparações de café expresso foram as que resultaram em maiores teores de açúcares totais não redutores por volume de bebida. Entretanto, os valores de açúcares totais foram significativamente maiores na preparação em cafeteira elétrica, quando expressos pelo total de sólidos solúveis extraídos, indicando que o tempo de extração é provavelmente mais eficiente do que a temperatura. A composição em monossacarídeos foi similar em todas as amostras e independente do modo de preparação do café. Todos apresentaram arabinose (14-15%), galactose (29-30%), glicose (6%) e manose (48-49%). Não se sabe se os polissacarídeos de café exercem as mesmas funções que a goma guar como fibra, mas, se isto ocorrer, esta é possivelmente uma das mais importantes fibras alimentares que ingerimos, levando em consideração a popularidade do café.

**Palavras-chave:** *Coffea arabica*; polissacarídeos; HPAEC.

### SUMMARY

COFFEE CARBOHYDRATES IN DIFFERENT PREPARATIONS OF THE BEVERAGE. Coffee is highly consumed worldwide and therefore one of the best studied beverages regarding chemical composition. Most of the soluble solids in coffee are carbohydrates, derived from the storage polysaccharides present in the seed of *Coffea* spp., with *Coffea arabica* being regarded the best quality beverage. In this work we studied the sugar composition, from the quantitative and qualitative viewpoints, of arabica coffee prepared by the three most common procedures in Brazil: i) boiling in water followed by filtering through cheese cloth; ii) filtered through paper filter in an electric coffee machine and iii) expresso. We found that the expresso procedure extracts relatively more soluble solids from coffee powder. However, it is also the procedure that produces the lowest molecular weight polymers, probably due to degradation associated to the high pressure used during its preparation. In contrast, boiled water and electric machine extracted much less (50%) soluble solids and produced much higher molecular weight polymers (ca. 3 times the MW of expresso). These differences can be explained by a higher degradation in expresso procedure in relation to the others. The difference in the quality of fibres produced is highlighted and the importance of these polymers as food fibre is discussed.

**Keywords:** *Coffea arabica*; polysaccharides; HPAEC.

## 1 - INTRODUÇÃO

Os polissacarídeos de plantas que revestem as células vegetais são genericamente chamados como fibras ou gomas, de acordo com sua solubilidade [2]. Tais polímeros são conceituados como carboidratos complexos que não são digeridos no sistema digestivo humano.

A inexistência de enzimas capazes de digerir tais polímeros no trato intestinal de animais sugere que a maioria deles passe pelo trato digestivo com poucas alterações em sua estrutura, reduzindo o tempo de trânsito do bolo alimentar e aumentando o volume fecal, alterando a cinética de absorção de nutrientes [4].

As fibras possuem função importante não apenas na formação do bolo alimentar, mas também na modulação da absorção dos nutrientes e como elemento adsorvente para reter compostos nocivos que, desta forma, não seriam absorvidos pelo organismo.

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo e seus polissacarídeos têm sido investigados há algum tempo devido a grande importância comercial desta planta [7].

Em sementes de café, os polissacarídeos compõem a parede celular do endosperma. A parede celular é composta por microfibrilas de celulose embebidas em uma matriz de hemiceluloses e pectinas, contendo traços de proteínas [3]. A solubilidade é fator importante para os carboidratos de reserva de parede celular que são relativamente inertes quanto a sua reatividade química, apresentando assim diferentes graus de solubilidade em água. A fração de polissacarídeos de grãos de café consiste de galactomanano, arabinogalactano e celulose, sendo que esta última compreende cerca de metade do peso se-

<sup>1</sup> Recebido para publicação em 27/05/2004. Aceito para publicação em 18/05/2005(001355).

<sup>2</sup> Curso de Ciências Biológicas, Universidade Metodista de São Paulo, Campus Planalto, Rua Dom Jaime de Barros Câmara, 1000, Planalto, CEP: 09895-400, São Bernardo do Campo-SP, Brazil. E-mail: candida.vieira@metodista.br

<sup>3</sup> Seção de Fisiologia e Bioquímica, Instituto de Botânica de São Paulo, Av. Miguel Stéfano, 3687. CEP: 04301-902, Água Funda, São Paulo-SP, Brazil. E-mail: msbuck@usp.br

\* A quem a correspondência deve ser enviada.

co da parede. A maior parte dos polissacarídeos não-celulósicos é uma fração insolúvel em água constituída de galactomanano composto de uma cadeia linear de manoses unidas entre si por ligações do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$  [6]. Este composto constitui, aproximadamente, 20-30% do peso seco de grãos de Arábica e de Robusta [1]. Os arabinogalactanos, por sua vez, possuem uma cadeia principal de galactose com ligações do tipo  $\beta(1\rightarrow3)$  ( $1\rightarrow6$ ), com cadeias laterais de galactose e/ou arabinose [6].

Não se sabe se os galactomananos de café exercem as mesmas funções que a goma guar como fibra, mas, se isto ocorrer, esta é possivelmente uma das mais importantes fibras alimentares que ingerimos, levando em consideração a popularidade do café como bebida e conseqüentemente seu alto consumo em nível mundial. O presente trabalho teve por objetivo quantificar e determinar a composição de carboidratos (monossacarídeos livres e polissacarídeos) na bebida do café preparado sob diferentes processos.

## 2 - MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 - Amostragem

Amostras de café em grão e em pó foram obtidas da Cooperativa de Cafeicultores e Agropecuaristas (COCAPEC). O material fornecido pela cooperativa é 100% *Coffea arabica*, original da região de Franca (Alta Mogiana), da safra de 2001. Os grãos foram fornecidos já torrados (torra branda), inteiros, destinados para café expresso, e pulverizados (peneira 16/18), para uso em cafeteira.

### 2.2 - Extração

Os grãos e o pó de café foram mantidos em geladeira, acondicionados em suas embalagens originais a vácuo, até o momento das análises. Todas as extrações e análises foram realizadas em triplicatas.

A preparação do café em coador e em cafeteira elétrica (Café Supremo, SINGER), a partir do pó, foi conduzida segundo as recomendações da COCAPEC. Para o preparo do café expresso, a partir dos grãos inteiros, foi necessário moer os mesmos em cafeteira local, segundo as recomendações do fabricante de máquinas de café expresso.

#### ● Café preparado em coador

Uma amostra de 57,5g de café em pó foi transferida para coador de papel, específico para tal processo, em funil de vidro. Ao pó, foi adicionado lentamente 500mL de água destilada à 95°C, sendo o extrato recolhido em erlenmeyer. Após o resfriamento do café, foram separadas amostras de 20mL as quais foram reservadas em freezer para as análises bioquímicas.

#### ● Café preparado em cafeteira elétrica

Uma amostra de 57,5g de pó de café foi acondicionada em coador de papel e extraída com 500mL de água des-

tilada à 85°C, conforme determinado no recipiente da cafeteira.

#### ● Café preparado em máquina expresso

Grãos torrados de café foram moídos e 15g do pó foram colocados em máquina expresso e extraídos à 4atm de pressão, com água em ebulição, resultando no preparo de uma xícara padrão de aproximadamente 50mL.

### 2.3 - Determinações do teor de sólidos solúveis

Aliquotas em triplicata dos extratos de café foram liofilizadas em frascos previamente pesados em balança analítica e mantidas em dessecador por 6 horas até peso constante. Os frascos com os extratos secos foram novamente pesados e a diferença obtida, depois de descontado o peso do frasco, constituiu o rendimento em matéria seca dos sólidos solúveis do café.

### 2.4 - Análises quantitativas

Conteúdos totais de açúcares foram determinados pelo método fenol-sulfúrico de DUBOIS et al. [5] e de açúcares redutores pelo método Somogyi-Nelson [9].

Os valores obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), por quadrados mínimos, utilizando o programa WinSTAT, ao nível de 5% de probabilidade.

### 2.5 - Análise qualitativa dos carboidratos e determinação da composição de monossacarídeos dos polissacarídeos de parede celular

Os polissacarídeos foram inicialmente hidrolisados com HCl 1N, por 150 min a 100°C, em ampola selada e sob agitação constante. Após neutralização com NaOH, os extratos foram deionizados através de cromatografia de troca iônica em colunas de resina Dowex (forma aniônica 1-1x8, 200mesh, e forma catiônica 50W-50x8, 200mesh). Os açúcares neutros foram eluídos com 10 volumes de água deionizada, neutralizados com hidróxido de amônia, concentrados até *secura* por liofilização e solubilizados em água deionizada (18 Ohz).

O material passou por análises em cromatografia de troca aniônica de alto desempenho com detecção por pulso amperométrico (HPAEC-PAD), utilizando-se coluna CarboPac PA1 (4 x 250mm), no sistema da Dionex Corporation. A eluição dos carboidratos foi realizada de acordo com o gradiente de mistura do eluente 1 (NaOH 200mM), com o eluente 2 (água), seguindo a programação: 0-2min, 40mM; 2-28min, 0mM; 28-33min, 200mM.

Os potenciais aplicados para E1 (500ms), E2 (100ms) e E3 (50ms) foram 0,10, 0,60 e 0,60, respectivamente, e o nível de sensibilização utilizado foi de 1000 $\mu$ A.

### 2.6 - Determinação de peso molecular

Os extratos de café obtidos nos diferentes tipos de solubilização (café preparado em coador, café preparado em cafeteira elétrica e café preparado em máquina expresso) foram aplicados em coluna (1,5 x 46cm) com leito

de Sepharose 6B para cromatografia de peneira molecular em tampão de McIlvaine 100mM pH 5,2; conforme LIMA, LOH & BUCKERIDGE [7]. Os açúcares dos extratos foram eluídos com fluxo de 1,2mL.min<sup>-1</sup> em frações de 2,0mL e a detecção destes foi feita através da dosagem de açúcares totais [5]. A coluna foi calibrada com padrões de dextransos 156kDa, 39,3kDa; 9,3kDa; adquiridos da Sigma Chem. Co. (EUA), sendo o peso médio dos açúcares detectados na coluna calculado empregando-se a equação da reta destes padrões, obtida de um gráfico dos volumes de eluição contra os logaritmos dos pesos moleculares.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

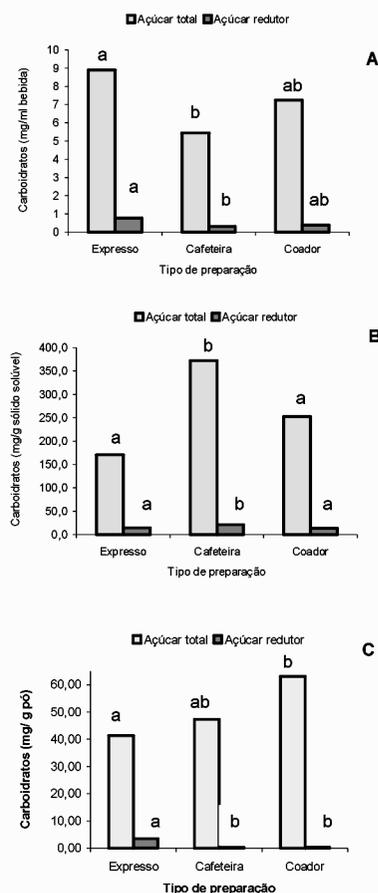
O rendimento de sólidos solúveis (matéria seca) dos extratos de café obtidos nas diferentes formas de preparação da bebida é mostrado na *Tabela 1*. Os maiores rendimentos obtidos foram observados na preparação de café expresso e em coador de papel.

**TABELA 1** - Concentração de café em pó nos diferentes tipos de preparação, temperatura e tempo de extração e teor de sólidos solúveis nos extratos de café Arábica.

Tipo de preparação	Concentração (g pó/mL água)	Temperatura (°C)	Tempo de extração aproximado (min)	Teor de sólidos solúveis (g/mL de bebida)
Expresso	0,3	ebulição	0,6	0,052
Cafeteira elétrica	0,12	85	9	0,015
Coador de papel	0,12	95	17	0,029

Extratos de café expresso foram os que apresentaram os maiores teores de açúcares totais, quando revelados em função do volume de bebida (*Figura 1A*). Entretanto, quando os resultados foram revelados em função dos teores de sólidos solúveis, o café obtido em cafeteira elétrica foi o que se mostrou mais expressivo (*Figura 1B*). Teores de açúcares totais foram maiores nas preparações em cafeteira e em coador, quando revelados em função da quantidade de pó (*Figura 1C*). Em geral, os teores de açúcares redutores foram baixos em todas as preparações (*Figuras 1A, 1B e 1C*).

Após a hidrólise ácida com HCl 1N, as diferenças de açúcares redutores, em relação aos extratos não hidrolisados, provavelmente se referem à presença de polissacarídeos, os quais foram detectados pelo método somente após a liberação dos monossacarídeos durante a hidrólise. A *Figura 2A* mostra o teor aumentado de polissacarídeos, por volume de bebida, em extratos de café expresso, indicando provavelmente a presença de polissacarídeos mais suscetíveis à hidrólise ácida. Os baixos teores de polissacarídeos no café de cafeteira e, provavelmente, também em café de coador, a despeito dos teores elevados de açúcares totais (*Figura 1*), sugerem que a

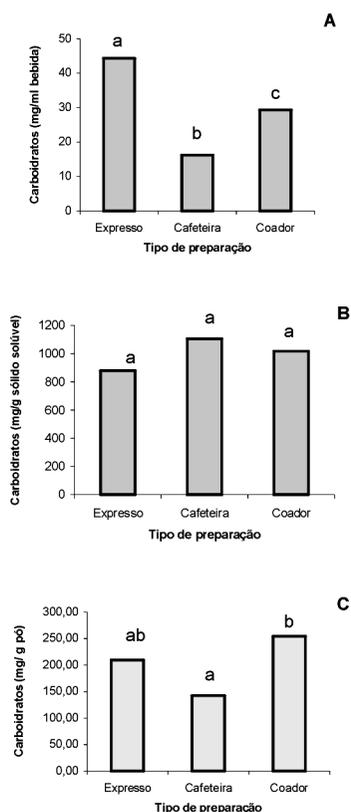


**FIGURA 1** - Teores de carboidratos (açúcares totais e redutores) em extratos de café obtidos por diferentes tipos de preparações. Valores expressos em função do volume de bebida (A), em função da matéria seca (sólidos solúveis extraídos) (B) e em função da quantidade de pó (C). Médias seguidas da mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente ao nível de 5% (ANOVA).

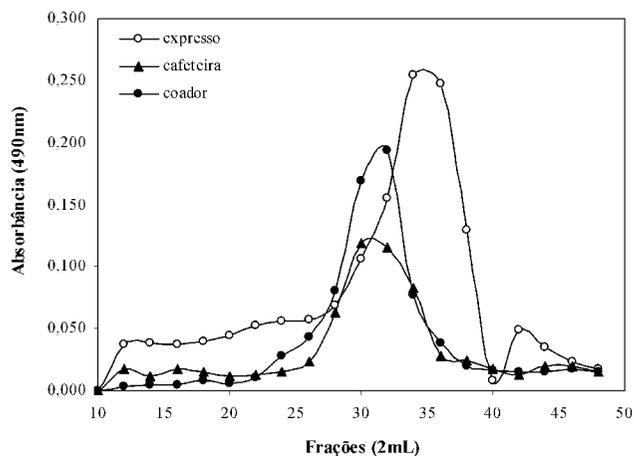
composição de polissacarídeos extraídos nas diferentes preparações é distinta para cada processo. A diferença significativa entre os teores de polissacarídeos observados nas preparações em cafeteira e coador, quando expressos em função da quantidade de pó, pode ser atribuída às diferenças de temperatura e tempo de extração (*Tabela 1*), uma vez que, em ambos os tratamentos foram utilizadas quantidades iguais de pó de café (*Figura 2C*).

As análises qualitativas por HPAEC-PAD mostraram perfis cromatográficos semelhantes em todas as preparações. O principal monossacarídeo componente dos polissacarídeos extraídos nas diferentes preparações de café foi manose, representando 50% em relação aos demais, seguido de galactose e arabinose. As pequenas diferenças observadas em cafeteira elétrica (2% a menos de manose e 0,5% a mais de arabinose) provavelmente estão relacionadas às diferentes temperaturas de preparação do café.

A polidispersão dos polissacarídeos extraídos de café



**FIGURA 2** - Teores de polissacarídeos, estimados pela diferença entre os teores de açúcares redutores antes e após a hidrólise ácida com HCl 1N, em extratos de café obtidos por diferentes tipos de preparações. Valores expressos em função do volume de bebida (A), em função da matéria seca (sólidos solúveis) (B) e em função da quantidade de pó (C).



**FIGURA 3** - Filtração em gel (Sephacrose 6B) dos extratos de café obtidos após diferentes preparações, eluídos em tampão McIlvaine pH 5,2

**TABELA 2** - Proporção relativa de monossacarídeos obtidos após hidrólise ácida dos diferentes tipos de preparações de café analisados por HPAEC-PAD

Preparação	Proporção relativa (%)			
	Arabinose	Galactose	Glucose	Manose
Café expresso	14,45	30,30	6,15	49,15
Cafeteira elétrica	15,03	30,57	6,60	47,83
Coador de papel	14,63	29,67	6,40	49,30

foi determinada em coluna de Sepharose 6B (Figura 3). Preparações obtidas em máquina de café expresso mostraram os menores valores de peso molecular (6 kDa), seguida de coador (11 kDa) e cafeteira (21 kDa).

NAVARRINI et al. [8] obtiveram a partir de extrações com água quente de café Arábica e métodos clássicos de precipitação, um peso molecular médio de 10,9 kDa. A composição da mistura de polissacarídeos foi de manose, galactose e arabinose, sendo a estrutura similar àquela obtida para grãos verdes de café Arábica [1].

#### 4 - CONCLUSÕES

As preparações de café expresso foram as que resultaram em maiores teores de açúcares totais não redutores por volume de bebida, seguido das preparações em coador e em cafeteira elétrica. Isto pode ser explicado pela grande diferença de pressão no método de preparação do café expresso em relação aos demais.

As análises qualitativas por HPAEC-PAD mostraram perfis cromatográficos semelhantes em todas as preparações. O principal monossacarídeo componente dos polissacarídeos extraídos nas diferentes preparações de café foi manose, representando 50% em relação aos demais, seguido de galactose e arabinose. As pequenas diferenças observadas em cafeteira elétrica (2% a menos de manose e 0,5% a mais de arabinose) provavelmente estão relacionadas às diferentes temperaturas de preparação.

A determinação do peso molecular indicou que na preparação em máquina de expresso ocorreu maior fragmentação dos polissacarídeos em comparação com os demais tratamentos, o que também pode ser explicado pela grande diferença de pressão no método de preparação.

É possível que o maior peso molecular observado para a técnica de extração em cafeteira elétrica esteja relacionado à menor quebra dos polissacarídeos em geral, gerando um produto final com arabinogalactanos menos fragmentados, como evidenciado por teores relativamente maiores de arabinose e galactose.

A presença de quantidades relativamente altas de mananos e arabinogalactanos, independente do modo de preparação do café, salienta o valor que o café tem como fibra alimentar. À primeira vista, se poderia dizer que o maior peso molecular dos polímeros encontrados na preparação de café em cafeteira seria um fator benéfico em

termos de ingestão de fibras solúveis. No entanto, é necessário observar que no café expresso, apesar dos polímeros apresentarem um peso molecular menor, houve extração mais do que o dobro de fibras solúveis. Entretanto, os efeitos de tais fibras sobre a digestão humana ainda precisam ser investigados.

## 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRADBURY, A.G.W; HALLIDAY, D.J. Chemical structures of green bean polysacchararides. **J. Agric. Food. Chem.**, v. 38, p. 389-392, 1990.
- [2] BUCKERIDGE, M. S.; TINÉ, M. A. S.; SANTOS, H. P.; LIMA, D. U. Polissacarídeos de reserva de parede celular em sementes: estrutura, metabolismo, funções e aspectos ecológicos. **R. Bras. Fisiol. Veg.**, v.12 (Edição Especial), p. 137-162, 2000.
- [3] COSGROVE, D.J. Enzymes and others agents that enhance cell wall extensibility. **Annu. Rev. Plant. Physiol. Plant. Mol. Biol.**, v. 50, p. 391-417.
- [4] CUMMINGS, J.H.; BRANCH, W.; JENKINS, D.J.; SOUTHGATE, D.A.; HOUSTON, H.; JAMES, W.P. Colonic response to dietary fibre from carrot, cabbage, apple, bran. **Lancet**, v. 1, p. 5-9, 1978.
- [5] DUBOIS, M.; GILLES, A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Anal. Chem.**, v. 28, p. 350-355, 1956..
- [6] FISHER, M.; REIMANN, S.; TROVATO, V.; REDGWELL, R.J. Polysaccharides of green Arabica and Robusta coffee beans. **Carbohydrate Reserch**, v. 330, p. 93-101, 2000.
- [7] LIMA, D.U.; LOH, W; BUCKERIDGE, M.S. Xyloglucan-cellulose interaction depends on the side chains and molecular weight of xyloglucan. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 42, n. 5, p. 389-394, 2004.
- [8] NAVARRINI, L.; GILLI, R.; GOMBAC, V.; ABATANGELO, A.; BOSCO, M.; TOFFANIN, R. Polysaccharides from hot water extracts of roasted *Coffea arabica* beans: isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, p. 71-81, 1999.
- [9] SOMOGYI, M. A new reagent for determination of sugars. **J. Biol. Chem.**, v. 160, p. 61-68, 1945.