

RELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E QUÍMICA DO GRÃO BENEFICIADO E A QUALIDADE DE BEBIDA DO CAFÉ

I - ATIVIDADES DE POLIFENOLOXIDASE E PEROXIDASE, ÍNDICE DE COLORAÇÃO DE ACIDEZ¹

VÂNIA DÉA DE CARVALHO², SÍLVIO JÚLIO DE REZENDE CHAGAS,
SARA MARIA CHALFOUN, NEIDE BOTREL³, EUFÊMIO STEINER GOMES JUSTE JÚNIOR⁴

RESUMO - Com a finalidade de estabelecer um método objetivo de avaliação da qualidade do café (*Coffea arabica* L.), foram determinadas as atividades de polifenoxidase e peroxidase e os valores de acidez titulável e índice de coloração, de cafés previamente classificados pela bebida através de prova de xícara, como "estritamente mole", "mole", "apenas mole", "dura", "riada" e "rio". Foi concluído que: a) as atividades enzimáticas da polifenoxidase e peroxidase e os valores de índice de coloração aumentaram, enquanto a acidez decresceu com a melhoria da qualidade do café; b) os cafés beneficiados podem ser classificados qualitativamente pelo índice de coloração e atividade da polifenoxidase.

Termos para indexação: classificação de cafés, prova de xícara, avaliação sensorial.

RELATIONSHIP BETWEEN THE PHYSICAL-CHEMICAL AND CHEMICAL COMPOSITION OF GREEN COFFEE AND THE QUALITY OF COFFEE BEVERAGE

I - POLYPHENOLOXIDASE AND PEROXIDASE ACTIVITY, COLOR INDEX AND TITRATABLE ACIDITY

ABSTRACT - The polyphenoloxidase and peroxidase activity, titratable acidity and color index values on green coffee classified by sensorial evaluation ("cup test") as strictly soft, soft, softish, hard, "riada" and "rio" beverages for the purpose of determining an objective method of evaluating green coffee quality. It was concluded that: a) polyphenoloxidase and peroxidase activity color index increases while acidity values decreases with coffee quality improvement; b) Green coffee quality can be determined by polyphenoloxidase activity and color index.

Index terms: coffee classification, sensorial evaluation, "cup test".

INTRODUÇÃO

As exportações de café brasileiro nos últimos anos vêm declinando, principalmente devido ao aumento da produção por outros países da América do Sul de cafés suaves, de qualidade muito superior à do café ofertado pelo Brasil.

Há 11 anos, Wiezel (1981) já afirmava que para a sobrevivência da nossa cafeicultura o Brasil teria que seguir o caminho da qualidade. Mais recentemente, Dauster (1988), ex-presidente

do IBC, em entrevista transcrita pela Cooparaiso Informativo, afirmou que sobreviverão no mercado cafeeiro os produtores que aumentassem a produtividade, baixassem os custos ou aprimorassem a qualidade, obtendo os prêmios oferecidos pelo mercado internacional. Afirmou, ainda, que, no futuro, à semelhança do que acontece atualmente com o vinho, teríamos cafés por tipo de bebida e área de produção, de determinadas marcas brasileira, produzidos por pequenas e médias empresas.

A qualidade do café é medida no Brasil em função de duas classificações: uma que se baseia nas características físicas (Tipo), através de seu aspecto e pureza, e outra, pelo aroma da bebida. Esta última, considerada mais importante, se refere às características organolépticas da bebida.

A classificação por tipo é feita, segundo a Ta-

¹ Aceito para publicação em 26 de outubro de 1993.

² Enga.-Agra., Dr.Sc., Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG), Caixa Postal 176, CEP 37200-000 Lavras, MG.

³ Eng.-Agr., M.Sc., EPAMIG.

⁴ Eng.-Agr., Esc. Sup. de Agric. de Lavras (ESAL), Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras, MG.

bela Oficial Brasileira de Classificação do Instituto Brasileiro do Café (1977), contando-se o número de defeitos (grãos pretos, quebrados, pedras, paus, etc) e, através da soma do número destes defeitos e do uso desta tabela, obtém-se o tipo. Por exemplo, uma amostra com 26 defeitos seria do tipo 4, enquanto que outra com 360 defeitos seria do tipo 8. A importância desta classificação é muito relativa, pois atualmente, com as modernas máquinas de beneficiamento e rebeneficiamento, todas as impurezas e grãos deteriorados podem ser eliminados.

A classificação por bebida é feita por provadores treinados que a diferenciam sensorialmente. Por ser uma prova subjetiva, está mais passível de erros. Estudos estatísticos colocam em dúvida a segurança com que os provadores classificam o café quanto à bebida (Barbosa et al., 1962 e Delpedi, 1967, citados por Amorim, 1972).

Cabe ressaltar que vários trabalhos, tais como os de Amorim & Silva (1968), Oliveira (1972), Arcila-Pulgarin & Valencia-Aristizábal (1975), Draetta & Lima (1976), Oliveira et al. (1976), Amorim (1978) e Leite (1991) demonstraram haver relação entre alguns componentes químicos do grão beneficiado e a qualidade do café. Ficou comprovado que os fatores que tendem a melhorar a qualidade do café proporcionam aumentos na atividade de polifenoloxidase. Porém, Oliveira (1972), em estudos com cafés de diferentes classificações quanto à bebida, detectou diferenças significativas na atividade da polifenoloxidase apenas entre cafés de bebida "mole" e "rio", não encontrando variações entre outras classes de bebida. Tanto Oliveira (1972) como Amorim (1978) sugerem a necessidade de estudos mais detalhados quanto à relação entre composição química, principalmente da atividade da polifenoloxidase e da qualidade do café.

Meirelles (1990) demonstrou também que a flora microbiana do grão beneficiado é variável, tanto em qualidade quanto em intensidade, nos cafés de diferentes graus de classificação ("mole", "duro", "riado" e "rio"). Esta infecção microbiana, como já foi demonstrado por Krug (1945), pode estar estreitamente relacionada a alterações químicas e físicas do grão, que são

responsáveis pelo comprometimento da qualidade do café.

Sendo, o café, tão importante para o Brasil, torna-se imprescindível o estabelecimento de métodos objetivos (físico-químicos e/ou químicos) para sua classificação qualitativa, que venham, juntamente com as classificações já em uso (por tipo e bebida), proporcionar uma avaliação mais segura da qualidade deste produto.

O presente trabalho tem por objetivo determinar as atividades da polifenoloxidase e peroxidase, os teores de ácidos e os graus de coloração de cafés beneficiados e previamente classificados quanto à bebida em "estritamente mole", "mole", "apenas mole", "dura", "riada" e "rio", e relacionar os teores destes constituintes, com a avaliação da prova de xícara.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliados 380 amostras de café, beneficiadas e preparadas por via seca, previamente classificadas quanto à bebida em "estritamente mole", "mole", "dura", "riada" e "rio", provenientes das cooperativas e empresas cafezeiras do Estado de Minas Gerais, a seguir: Cocatrel, Garcafé, Cooparaíso, Cooperativa Sul-Brasil, Reunidas, Cargill e Cotia e Monte Carmelo. As amostras foram classificadas por equipes de provadores destas empresas.

Cada amostra constou de 2 kg de café beneficiado, e o número de amostras, de cada classificação quanto à bebida, foi de: "estritamente mole", 30; "mole", 70; "apenas mole", 30; "dura", 120; "riada", 50; e "rio", 80 amostras.

As análises físico-químicas e químicas foram realizadas no Laboratório de Análise de Produtos Vegetais - EPAMIG/ESAL. As seguintes avaliações foram efetuadas nos cafés beneficiados e moídos.

Na extração da polifenoloxidase e peroxidase com o objetivo de se obter um maior rendimento laboratorial, foi feita uma adaptação do processo de extração de Draetta & Lima (1976), descrita a seguir: Foram pesados 5 g de amostra moída, e adicionados a esta amostra 40 ml de solução tampão de fosfato de potássio 0,1 M, a pH 6,0. Este material foi agitado por cinco minutos, e, após, efetuou-se uma filtração a vácuo, utilizando-se papel Whatmann n.º 1. Em todas as etapas de extração, o material utilizado foi mantido gelado ($\pm 4^{\circ}\text{C}$).

Atividade da polifenoloxidase

Foi determinada pelo método descrito por Ponting & Joslyng (1948), utilizando-se o extrato da amostra sem o DOPA como branco. A atividade enzimática foi expressa em U/minuto/g de amostra.

Atividade da peroxidase

Foi realizada segundo método descrito por Ferhaman & Diamond (1967), utilizando-se o extrato sem o guaiacol como branco. A atividade enzimática foi expressa em U/minuto/g de amostra.

Índice de coloração

O índice de coloração foi determinado pelo método descrito por Sinclerton (1966) e adaptado para o café, conforme descrição a seguir: Foram pesados 2 g de amostra de café moído em erlenmeyer de 250 ml. Adicionaram-se à amostra 50 ml de água destilada. Esta mistura foi agitada por uma hora, e, a seguir, filtrada em papel de filtro. Tomaram-se 5 ml do filtrado, no qual foram adicionados, 10 ml de água destilada. Após 20 minutos de repouso em condições ambientais, foi feita a leitura da densidade ótica em espectrofotômetro a 425 mm.

Acidez titulável

Foi determinada por titulação com NaOH 0,1 N, de acordo com técnica descrita pela Association of Official Analytical Chemists (1970) e expressa em ml de NaOH 0,1 N por 100 g de amostra.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado. Foram feitas análises de variância, e a diferença entre médias foi testada pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes à atividade de polifenoloxidase expressa em U/minuto/g de amostra diferiram significativamente entre as diferentes classes de bebidas de café (Tabela 1). Os valores desta atividade enzimática decresceram com a piora da qualidade dos cafés. Trabalhos realizados por Amorim & Silva (1968), Oliveira (1972) Arcila-Pulgarin & Valencia-Aristizábal (1975), Draetta & Lima (1976), Oliveira et al. (1976),

TABELA 1. Atividade da polifenoloxidase e da peroxidase em cafés previamente classificados pela prova de xícara. (U/minuto/g de amostra).

Classificação pela prova de xícara	Atividade de polifenoloxidase		Atividade de peroxidase	
	Média	Faixa de variação	Média	Faixa de variação
Estritamente mole	68,94a	67,66 - 74,66	58,84a	47,99 - 74,66
Mole	65,96b	64,16 - 67,66	53,18b	42,66 - 61,33
Apenas mole	63,77c	62,99 - 66,94	47,73c	39,95 - 58,67
Dura	60,98d	55,99 - 62,99	44,64d	34,66 - 55,99
Riada	44,00e	37,33 - 53,66	42,71d	31,99 - 58,67
Rio	41,36f	36,16 - 47,83	39,53e	26,66 - 53,33
CV (%)	4,14		12,05	

Amorim (1978) e Leite (1991) demonstraram haver uma relação entre atividades polifenoloxidase e a qualidade do café. Ficou também comprovado que fatores que tendem a melhorar a qualidade dos cafés proporcionam aumentos na atividade da polifenoloxidase. Porém Oliveira (1972), em estudo com cafés de diferentes classes de bebida, detectou diferenças significativas na atividade da polifenoloxidase apenas entre cafés de bebida "mole" e "rio", não tendo havido variações entre outras classes de bebidas, o que sugere a necessidade de estudos mais detalhados sobre a atividade de polifenoloxidase e a qualidade de café.

Houve interposições entre as faixas de variações da atividade de polifenoloxidase apenas para cafés das classes "apenas mole" com a "mole" e "riada" com a "rio". Nas demais classificações, as amplitudes de variações foram distintas, permitindo separar as classes de bebida com base nas atividades das enzimas: nos cafés "riado" e "rio", a atividade enzimática foram inferiores a 55,99 U/min/g de amostra; nos cafés de bebida "dura", valores de atividade de 55,99 a 62,99 U/min/g de amostra; nos cafés "apenas mole" e "mole", de 62,99 a 67,66 U/min/g de amostra, e nos cafés "estritamente mole", 67,66 a 74,66 U/min/g de amostra.

Com base nos resultados obtidos, propõe-se a seguinte classificação complementar à da prova

de xícara: cafés com atividade enzimática inferiores a 55,99 U/ming/g de amostra, sejam classificados como não-aceitáveis para exportação; os enquadrados nas faixas de 55,99 até 62,99 U/min/g de amostra, sejam considerados como de qualidade aceitável; os de atividade variando de 62,99 até 67,66 U/ming/g de amostra, sejam classificados como cafés finos; e os de 67,66 até 74,66 U/min/g de amostra, como extra-finos.

A adaptação do método de extração de Draetta & Lima (1976), feita no presente trabalho, teve a vantagem de permitir a diferenciação das classificações de bebida pela atividade da polifenoloxidase, além de ter simplificado o método, tornando-o passível de ser usado rotineiramente em laboratório de qualidade de café.

Com relação à atividade da peroxidase, observa-se que, excetuados os cafés classificados como de bebida "riada" e "dura", as demais classes diferiram significativamente com relação a atividades de peroxidase (Tabela 1). Porém, ao contrário da polifenoloxidase, houve interposições nas faixas de variações de todas as classes de bebida avaliadas, o que não permitiu utilizar esta atividade enzimática para classificar cafés quanto à qualidade.

Com exceção dos cafés de bebida "riada" e "rio", que tiveram atividade de peroxidase estatisticamente semelhante às atividades enzimáticas das demais classificações, diferiram significativamente, o que indica que a adaptação do método feita no presente trabalho permitiu melhor separação de cafés quanto à qualidade. Oliveira (1972) conseguiu diferenças significativas apenas entre a atividade da peroxidase de cafés de bebida "dura" e "rio".

Pelos resultados de índices de coloração apresentados na Tabela 2, observa-se haver diferenças significativas entre as diferentes bebidas, com índices mais elevados para os cafés de melhor qualidade. Os valores mais altos indicam cafés de coloração mais intensa, ou seja, que ainda não perderam a coloração característica, perda esta devida principalmente a reações oxidativas, com conseqüente branqueamento dos grãos. Observa-se haver interposições entre faixas de variações dos cafés classificados como "estritamente mole", "mole", "apenas mole" e "duro", o que não permi-

TABELA 2. Valores de índices de coloração e acidez titulável de cafés previamente classificados pela prova de xícara.

Classificação pela prova de xícara	Índice de coloração DO (420 nm)		Acidez titulável ml de NaOH/100 g	
	Média	Faixa de variação	Média	Faixa de variação
Estritamente mole	0,884a	0,840 - 0,920	211,2e	175,00 - 237,40
Mole	0,791b	0,730 - 1,000	235,8d	175,00 - 275,00
Apenas mole	0,764c	0,670 - 0,850	218,3e	187,40 - 262,40
Dura	0,746d	0,650 - 0,870	250,4c	200,00 - 300,00
Riada	0,569e	0,520 - 0,620	272,2b	237,40 - 312,40
Rio	0,533f	0,450 - 0,610	284,5a	255,00 - 350,00
CV (%)	5,50		8,7	

te delimitar amplitudes de variações de índice de coloração para cada uma destas classes de bebida. O mesmo pode ser observado entre cafés classificados como de bebida "riada" e "rio". Porém, pode-se, através destes valores, estabelecer que cafés com índice de cor iguais ou superiores a 0,650 se enquadram nas classes de cafés "duro", "apenas mole", "mole" e "estritamente mole"; os índices de coloração inferiores a 0,650 são classificados como "rio" e "riado", ou seja, cafés não-exportáveis.

Os resultados de acidez e índice de coloração dos cafés beneficiados encontram-se na Tabela 2. Observa-se que, com exceção dos cafés "estritamente mole" e "mole", que apresentaram valores iguais, houve diferenças significativas entre as diferentes classes de qualidade, sendo mais ácidos os cafés de qualidade inferior. Estes resultados estão de acordo com os de Arcila-Pulgarín & Valencia-Aristizábal (1975), que também detectaram maior acidez em cafés de pior qualidade.

Apesar da diferença entre médias, houve interposições de faixas de variações das diferentes classes de bebida o que indica que a acidez não permite separar cafés de diferentes qualidades.

No presente trabalho, foi observado haver uma relação inversa entre teores de acidez e atividades da polifenoloxidase e peroxidase. Arcila-Pulgarín & Valencia-Aristizábal (1975) afirmam que com

a piora de qualidade do café há aumentos nos teores de acidez e decréscimos na atividade da polifenoloxidase dos cafés beneficiados.

CONCLUSÕES

1. As atividades da polifenoloxidase e peroxidase e os valores de índice de coloração aumentaram, enquanto a acidez decresceu, com a melhoria da qualidade do café.

2. A determinação da polifenoloxidase permitiu avaliar, de modo objetivo, a qualidade do café e estabelecer a seguinte tabela de classificação, complementar à estabelecida pela prova da xicara:

a. Extra-fino ("estritamente mole"): Atividade de polifenoloxidase superior a 67,66 U/min/g da amostra.

b. Fino ("mole" e "apenas mole"): Atividade da polifenoloxidase de 62,99 até 67,66 U/min/g de amostra.

c. Aceitável ("dura"): Atividade da polifenoloxidase de 55,99 até 66,99 U/min/g de amostra.

d. Não aceitável ("riada" e "rio") - Atividade polifenoloxidase inferior a 55,99.

3. O índice de coloração permite separar cafés de bebidas "riada" e "rio", ou seja, bebida não-aceitável (valores deste índice inferiores a 0,650) dos cafés de bebidas "dura" (aceitável), "mole", "apenas mole" (finos) e "estritamente mole" (extra finos) com valores iguais ou superiores a 0,650.

REFERÊNCIAS

AMORIM, H.V. Aspectos bioquímicos e histoquímicos do grão do café verde relacionados com a deterioração de qualidade. Piracicaba: ESALQ, 1978. 85p. Tese de Livre-docência.

AMORIM, H.V. Relação entre alguns componentes orgânicos do grão do café verde com a qualidade da bebida. Piracicaba: ESALQ, 1972. 132p. Tese de Doutorado.

AMORIM, H.V.; SILVA, O.M. Relationship between the polyphenol oxidase activity of coffee beans and the quality of the beverage. *Nature*, London, v.219, p.381-382, Sept. 1968.

ARCILA-PULGARIN, J.; VALENCIA-ARISTIZÁBAL, G. Relación entre la actividad de la polifenoloxidase (PFO) y las pruebas de catación como medidas de la calidad de la bebida del café. *Cenicafé*, Chinchiná, v.26, n.2, p.55-71, abr./jun. 1975.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 11.ed. Washington: 1970. 1015p.

DAUSTER, J. Sobrevivência da cafeicultura depende de melhor qualidade. *Cooparaiso Informativo*, São Sebastião do Paraíso, v.2, n.9, p.4, nov. 1988.

DRAETTA, I.S.; LIMA, D.C. Isolamento e caracterização das polifenoloxidases do café. *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.7, p.13-28, jun. 1976.

FERHAMANN, H.; DIAMOND, A.E. Peroxidase activity and phytophthora resistance in different organs of the potato plant. *Phytopathology*, Lancaster, v.57, p.69-72, 1967.

INSTITUTO BRASILEIRO DO CAFÉ. *Cultura do café no Brasil*; manual de recomendações. 2.ed. Rio de Janeiro, 1977. p.36.

KRUG, H.P. Concepção moderna sobre a origem dos cafés duros. *Revista de Agricultura*, Piracicaba, v.20, n.112, p.416-426, jan./fev. 1945.

LEITE, I.P. Influência do local de cultivo e tipo de colheita nas características físicas, composição química do grão e qualidade do café (*Coffea arabica* L.). Lavras: ESAL, 1991. 131p. Tese de Mestrado.

MEIRELLES, A.M.A. Ocorrência e controle da microflora associada aos frutos de café (*Coffea arabica* L.) provenientes de diferentes localidades do Estado de Minas Gerais. Lavras: ESAL, 1990. 71p. Tese de Mestrado.

OLIVEIRA, J.C.; AMORIM, H.V.; SILVA, D.M.; TEIXEIRA, A.A. Atividade enzimática da polifenoloxidase de grãos de quatro espécies de café durante o armazenamento. *Científica*, v.4, n.2, p.114-119, 1976.

OLIVEIRA, V.E. Relação da atividade enzimática da polifenoloxidase, peroxidase e catalase dos grãos de café e a qualidade da bebida. Piracicaba: ESALQ, 1972. 80p. Tese de Doutorado.

- PONTING, J.D.; JOSLYNG, M.A. Ascorbic acid oxidation and browning in apple tissue extracts. **Archives of Biochemistry**, New York, v.19, p.47-63, 1948.
- SINGLETON, V.L. The total phenolic content of grapes berries during the maturation of several varieties. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.17, p.126-134, 1966.
- WIEZEL, V.B.C. **Qualidade da bebida do café**. Piracicaba: ESALQ, 1981. 24p. Curso de Pós-Graduação-Fitotecnia.