

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**DISSERTAÇÃO DO CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA**

Celio Lucas Valente Rodrigues

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE DIFERENTES TIPOS DE  
CAFÉS ATRAVÉS DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS E ESPECTROSCÓPICAS**

Juiz de Fora  
Julho de 2019

CELIO LUCAS VALENTE RODRIGUES

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE DIFERENTES TIPOS DE  
CAFÉS ATRAVÉS DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS E ESPECTROSCÓPICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada.

Orientadora: Profa. Dr<sup>a</sup>. Zélia Maria Da Costa Ludwig

Juiz de Fora  
Julho de 2019

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por sempre me dar força, discernimento e proteção. Sem Ele nada seria possível.

Ao meu avô Mario, que não está mais presente, mas sempre vai ser minha luz, fonte de inspiração e meu segundo pai.

Aos meus pais, Celio e Roseli, pelo apoio, exemplo e amor incondicionais, obrigado por abrirem mão de tudo em prol dos meus sonhos. Faltam-me palavras para expressar tamanha gratidão e orgulho. Vocês são TUDO pra mim.

Ao meu irmão, Mario, pela amizade e companheirismo. Por sempre acreditar na minha capacidade, ser minha inspiração e exemplo de pessoa.

Ao Breno e a Flávia, por serem meus irmãos de alma. Por transformarem quilômetros de distância em centímetros e estarem sempre do meu lado. Vocês são a personificação da palavra amizade.

À Giselle por ser minha base, por me ensinar o incrível valor de uma amizade e por me amparar sempre.

À Professora Zélia por aceitar a missão de me orientar, obrigado por todo ensinamento, paciência e carinho. Principalmente pela sugestão do tema desse trabalho, sem a senhora nada disso seria possível.

À minha família pelas orações e incentivo. Principalmente a tia Marcelia e o Genezio, por apoiarem todas as minhas escolhas, pelas conversas e cafés da madrugada.

À Camila por ser minha companhia diária e estar do meu lado pra tudo.

À Leísa e ao Delva por sempre me ampararem e principalmente pela conexão extraordinária que tivemos.

Ao David e a Luzia, por todo apoio, amizade, orações e incentivo. Vocês são incríveis e um dos melhores presentes de JF.

Ao meu grupo do CEPEM pela base e ensinamentos compartilhados, principalmente ao Tiago, Bruno, Laryssa e Victor Hugo.

Ao Leandro por fazer parte da família que a vida me permitiu escolher e ter me acolhido em JF.

À Jana, Josi, Rô, Anne e Patrick por serem meus companheiros de jornada.

Aos produtores rurais que me forneceram as amostras de cafés.

Ao Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) do Departamento de Química da UFJF. E ao aluno Hugo Camarano por auxiliar nas medidas de Raman.

Ao Laboratório de Difração de Raios-X da UFV. E ao professor Sukarno Olavo por auxiliar nas medidas de difrações de Raios-X.

A todos os meus amigos que estiveram do meu lado, o meu muito obrigado.

À FINEP pelo Calorímetro Diferencial de Varredura de alta Temperatura (Jupiter/Netzch) com FT- IR (Tensor 27 da Bruker): Equipamento adquirido por meio do convênio FINEP CT-Infra nº 01.14.0015.00, referência 0633/13, com vigência entre 04/02/2014 e 03/02/2017 através do subprojeto 5-CIENMAT. Projeto: Pesquisa, Pós Graduação e Inovação da UFJF.

À FAPEMIG, ao CNPq, à CAPES e à UFJF pelo apoio financeiro para pesquisa desta dissertação.

## RESUMO

O sabor do café pode ser influenciado por diversos fatores como, por exemplo, as diferentes temperaturas utilizadas durante o processo de torra. Quando o café é exposto a variações de temperaturas, alterações químicas e/ou físicas podem ocorrer em suas estruturas e isto pode inclusive, contribuir na qualidade da bebida. Por conta de o Brasil ser o maior produtor e exportador de café do mundo, é preciso desenvolver métodos eficazes de caracterização que sejam capazes de averiguar o comportamento evolutivo térmico e espectroscópico deste valioso produto nacional. Em geral, as caracterizações termoanalíticas, espectroscópicas e difrações de raios-X fornecem informações importantes, tais como a degradação térmica, a determinação de umidade e resíduos, a análise vibracional das moléculas do material e permite uma caracterização quanto a estrutura cristalina das amostras. Com o intuito de avaliar as propriedades físico-químicas de amostras de café, foram utilizadas as técnicas de termogravimetria (TG), a termogravimetria derivada (DTG), a análise térmica diferencial (DTA), todas essas análises foram feitas simultaneamente com a análise dos gases desprendidos durante o processo de degradação térmica das amostras por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Além disso, as técnicas de espectroscopia Raman e difrações de raios-X também foram utilizadas. As amostras analisadas por essas técnicas foram de cafés *in natura* e processados, os quais foram fornecidos por diferentes produtores da Zona da Mata mineira. Foi possível observar através da técnica TG a ocorrência de perda de massa das amostras em três etapas. Além disso, constatou-se uma grande semelhança entre as curvas de DTA do café *in natura* e do torrado. Pela análise dos gases envolvidos (EGA) por FT-IR constatou-se a liberação de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e dois gases não identificados. Pela espectroscopia Raman verificou-se que a região entre 1000 e 1800 cm<sup>-1</sup> é dominada por bandas características do ácido clorogênico e a faixa espectral de 2800 a 3000 cm<sup>-1</sup> é atribuída a bandas lipídicas. Além disso, viu-se que as amostras de cafés tratadas termicamente apresentam uma quantidade menor de ácido clorogênico que as de cafés *in natura*. Pela difração de raios-X nenhuma estrutura cristalina foi observada, concluindo que o material é amorfo. Assim, com base nos resultados obtidos é possível sugerir que as técnicas utilizadas nesse trabalho são ferramentas eficazes e com grande potencial para servir de métodos comparativos de amostras de café.

**Palavras-chave:** Café, Análises Térmicas, Degradação, Espectroscopia Vibracional, Difração de Raios-X.

## ABSTRACT

The taste of coffee can be influenced by several factors such as the different temperatures used during the roasting process. When coffee is exposed to temperature variations, chemical and / or physical changes may occur in its structures and this may even contribute to the quality of the beverage. Because Brazil is the major producer and exporter of coffee in the world, it is necessary to develop effective methods of characterization that are capable of ascertaining the thermal and spectroscopic evolutionary behavior of this valuable national product. In general, thermoanalytical, spectroscopic and X-ray diffraction characterizations provide important information, such as thermal degradation, moisture and residue determination, vibrational analysis of the molecules of the material and allows a characterization of the crystalline structure of the samples. In order to evaluate the physicochemical properties of coffee samples thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and differential thermal analysis (DTA) were used, all of these analyzes were performed simultaneously with the analysis of gases evolved during the process of thermal degradation of the samples by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. In addition, Raman spectroscopy and X-ray diffraction techniques were also used. The samples analyzed by these techniques were in nature and processed coffees, which were supplied by different producers of the Zona da Mata mineira. It was possible to observe through the TG technique the occurrence of mass loss of the samples in three stages. Also, a great similarity was observed between the DTA curves of in nature and roasted coffee. The analysis of the gases involved (EGA) by FT-IR revealed the release of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and two unidentified gases. From Raman spectroscopy it has been found that the region between 1000 and 1800 cm<sup>-1</sup> is dominated by bands characteristic of chlorogenic acid and the spectral range of 2800 to 3000 cm<sup>-1</sup> is attributed to lipid bands. In addition, it has been observed that the thermally treated samples have a lower amount of chlorogenic acid than the in nature coffee. By X-ray diffraction no crystalline structure was observed, concluding that the material is amorphous. Thus, based on the results obtained it is possible to suggest that the techniques used in this work are efficient tools with great potential to serve as comparative methods of coffee samples.

**Keywords:** Coffee, Thermal Analysis, Degradation, Vibrational Spectroscopy, X-ray Diffraction.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1:</b> Frutos do cafeeiro arábico em diferentes estágios de maturação. Foto feita pelo próprio autor.....	19
<b>Figura 3.2.</b> Esquema do fruto maduro de café e suas subdivisões. Figura retirada da referência [10].....	20
<b>Figura 3.3.</b> Espectro de torra do grão de café em diferentes temperaturas e tempos. Figura retirada da referência [32].....	21
<b>Figura 3.4:</b> Representação de uma curva termogravimétrica, mostrando a temperatura inicial e final, a variação de massa e as temperaturas <i>onset</i> e <i>endset</i> . Figura reproduzida pelo próprio autor.....	24
<b>Figura 3.5:</b> Representação de curvas TG (em vermelho) e DTG (em cinza). Figura adaptada da referência [38].....	26
<b>Figura 3.6:</b> Diagrama de bloco de um sistema térmico diferencial moderno. Figura retirada da referência [15].....	27
<b>Figura 3.7:</b> Representação de uma curva DTA. Figura adaptada da referência [15] .....	28
<b>Figura 3.8:</b> Processo de difração em uma rede cristalina. Esse esquema ilustra dois feixes de raios-X, ambos contendo a mesma fase e comprimento de onda, sendo espalhados por planos diferentes. Figura reproduzida pelo próprio autor.....	29
<b>Figura 3.9:</b> Esquema simples do interior do equipamento de difração de raios-X utilizado para fazer as medidas das amostras preparadas neste trabalho. Figura reproduzida pelo próprio autor. ....	30
<b>Figura 3.10:</b> Estiramento simétrico e antissimétrico. Figura adaptada da referência [45].....	31
<b>Figura 3.11:</b> Vibrações do tipo dobramento. Figura adaptada da referência [45]. ....	32
<b>Figura 3.12:</b> Representação da Lei de Lambert-Beer. Figura reproduzida pelo próprio autor.....	33
<b>Figura 3.13:</b> Representação do princípio de funcionamento do FT-IR. Figura retirada da referência [19].....	35
<b>Figura 3.14:</b> Esquema ilustrativo do espalhamento da radiação pela matéria.....	37
<b>Figura 3.15:</b> Esquema dos mecanismos de espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes. Figura reproduzida pelo próprio autor.....	38
<b>Figura 3.16:</b> Diagrama esquemático do FT-Raman. Figura retirada da referência [49]. .....	39

<b>Figura 3.17:</b> Diagrama esquemático do acoplamento TG/FT-IR. Figura retirada [51].....	40
<b>Figura 4.1:</b> À esquerda são apresentados os grãos de café <i>in natura</i> , no meio o ralador utilizado para processar os grãos, e a direita uma amostra de café <i>in natura</i> na forma de pó. Foto retirada pelo próprio autor. ....	42
<b>Figura 4.2:</b> À esquerda são apresentados os grãos de café <i>in natura</i> e a direita os grãos após o tratamento térmico. Foto feita pela professora Zélia Ludwig. ....	43
<b>Figura 5.1:</b> Gráfico das curvas TG/DTG/DTA da amostra C1, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	46
<b>Figura 5.2:</b> Gráfico das curvas TG/DTG/DTA da amostra D, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	48
<b>Figura 5.3:</b> Gráfico das curvas TG/DTG/DTA da amostra B1, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	49
<b>Figura 5.4:</b> Gráfico das curvas TG/DTG/DTA da amostra A1, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	50
<b>Figura 5.5:</b> Gráfico das curvas TG das amostras A1, B1, C1 e D, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	51
<b>Figura 5.6:</b> Gráfico das curvas DTG das amostras A1, B1, C1 e D, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	52
<b>Figura 5.7:</b> Gráfico das curvas DTA das amostras A1, B1, C1 e D, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	54
<b>Figura 5.8:</b> Gráfico do difratograma de todas as amostras de cafés ( <i>in natura</i> , tratadas termicamente e pó de café). ....	56
<b>Figura 5.9:</b> Gráfico do espectro Raman das amostras A1, A2, B1, B2, C1 e C2.....	57
<b>Figura 5.10:</b> Gráficos dos espectros Raman (a) das amostras A1, A2, B1, B2, C1 e C2 na região de $750\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ (b) do ácido clorogênico puro, retirado e adaptado da referência [53]. ....	57
<b>Figura 5.11:</b> Gráfico dos espectros Raman das amostras A1, B1 e C1.....	58
<b>Figura 5.12:</b> Gráfico dos espectros Raman das amostras A2, B2 e C2.....	58
<b>Figura 5.13:</b> Diagrama em 3D dos voláteis da amostra B1 obtido pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	59
<b>Figura 5.14:</b> Espectros de absorção dos voláteis da amostra B1 obtidos pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio, das temperaturas de pico das três etapas de perda de massa obtidas na TG. ....	60

<b>Figura 5.15:</b> Diagramas em 3D dos voláteis da amostra C1 obtidos pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio (a) na região de 750 a 4500 $\text{cm}^{-1}$ e (b) na região de 750 a 1250 $\text{cm}^{-1}$ . .....	61
<b>Figura 5.16:</b> Espectros de absorção dos voláteis da amostra C1 obtidos pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio, das temperaturas de pico das três etapas de perda de massa obtidas na TG. ....	62
<b>Figura 5.17:</b> Diagramas em 3D dos voláteis da amostra D obtidos pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio (a) na região de 700 a 4100 $\text{cm}^{-1}$ e (b) na região de 700 a 1500 $\text{cm}^{-1}$ .....	63
<b>Figura 5.18:</b> Espectros de absorção dos voláteis da amostra D obtidos pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio, das temperaturas de pico das três etapas de perda de massa obtidas na TG.....	64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Teores dos principais constituintes químicos do café verde e torrado em grau médio, em (%). Tabela retida e adaptada das referências [10,11].....	22
<b>Tabela 4.1:</b> Classificação das amostras de cafés arábicas utilizadas nesse trabalho quanto ao seu tipo. ....	43
<b>Tabela 5.1:</b> Intervalos de temperatura dos picos DTG e perdas de massa da amostra C1.....	47
<b>Tabela 5.2:</b> Natureza e intervalos de temperatura dos picos de DTA da amostra C1.....	47
<b>Tabela 5.3:</b> Intervalos de temperatura dos picos DTG e perdas de massa da amostra D.....	48
<b>Tabela 5.4:</b> Natureza e intervalos de temperatura dos picos de DTA da amostra D.....	48
<b>Tabela 5.5:</b> Intervalos de temperatura dos picos DTG e perdas de massa da amostra B1.....	49
<b>Tabela 5.6:</b> Natureza e intervalos de temperatura dos picos de DTA da amostra B1.....	50
<b>Tabela 5.7:</b> Intervalos de temperatura dos picos DTG e perdas de massa da amostra A1.....	51
<b>Tabela 5.8:</b> Natureza e intervalos de temperatura dos picos de DTA da amostra A1.....	51
<b>Tabela 5.9:</b> Intervalos de temperatura dos picos DTG e perdas de massa das amostras A1, B1, C1 e D.....	53
<b>Tabela 5.10:</b> Natureza e intervalos de temperatura dos picos de DTA das amostras A1, B1, C1 e D.....	55

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	14
2.1. Objetivo geral .....	14
2.2. Objetivos específicos .....	14
3. ASPECTOS TEÓRICOS.....	15
3.1. Café.....	15
3.1.1. Contexto histórico do café.....	15
3.1.2. Estrutura dos grãos .....	19
3.1.3. Torrefação.....	20
3.1.4. Composição química .....	21
3.2. Análise térmica .....	22
3.2.1. Termogravimetria (TG).....	23
3.2.2. Termogravimetria derivada (DTG) .....	25
3.2.3. Análise térmica diferencial (DTA).....	26
3.3. Difração de Raios-X .....	28
3.4. Espectroscopias vibracionais .....	30
3.4.1. Tipos de vibrações .....	31
3.4.2. Espectroscopia no infravermelho .....	32
3.4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	35
3.4.3. Espectroscopia Raman.....	37
3.4.3.1. FT-Raman .....	39
3.5. Análise dos gases envolvidos (EGA).....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1. Amostras .....	42
4.1.1. Matéria prima .....	42
4.1.2. Tratamento térmico.....	42
4.2. Técnicas de caracterização.....	44
4.2.1. Análise térmica .....	44
4.2.2. Difração de Raios-X .....	44
4.2.3. Espectroscopia FT-Raman.....	44
4.2.4. Análises dos gases envolvidos (EGA).....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
5.1. Análises térmicas (TG, DTG e DTA).....	46
5.2. Difração de Raios-X .....	55
5.3. Espectroscopia Raman.....	56

5.4. Análises dos gases envolvidos (EGA) .....	59
6. CONCLUSÕES .....	65
7. PERSPECTIVAS .....	67
8. REFERÊNCIAS .....	68

## 1. INTRODUÇÃO

O Café é uma planta de origem africana, mais especificamente da Etiópia, na região de Kaffa [1]. Por volta de 1500, foi introduzido na cultura mundial e relata-se que esse produto chegou ao Brasil por volta de 1727 [2,3]. Ele tem papel de suma importância para a economia mundial, pelo fato de ter um elevado valor comercial como produto primário, perdendo apenas para o petróleo [4,5,6].

A classificação das bebidas extraídas dos cafés é influenciada pela grande variedade de sementes encontradas nos dias atuais. Os dois principais grãos cultivados e comercializados no Brasil e no mundo são o Arábica e o Robusta, que são classificados por diversos tipos [7,8]. Essas espécies diferem no sabor, teores de açúcar e cafeína, processo de produção, entre outros [9,10].

O café Arábica é mais adocicado, com aroma e sabor suave e levemente mais ácido. Possui 1,2% de cafeína e entre 6 e 9% de açúcares [10,11]. Quanto ao plantio, ele produz menos e é mais sensível, exigindo muito mais cuidados no campo. Além disso, a bebida pode ser classificada em vários tipos: estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riada, rio e rio zona [5,12].

O robusta é mais amargo e marcante, sendo geralmente menos apreciado. Possui um teor de cafeína maior, cerca de 2,2% e entre 3 e 7% de açúcares [10,11]. É uma planta mais produtiva e resistente a pragas. E a bebida pode ser classificada da seguinte maneira: excelente, boa, regular e anormal [5,12]. Apesar de muito consumido no Brasil, representa apenas 30% da produção mundial do grão, enquanto o arábica fica com 70% da produção [10].

A composição química dos cafés é muito complexa, dependendo da variedade e da extensão do tratamento térmico. Há uma grande diversidade de compostos químicos descritos na composição dos cafés [10], entre eles, os principais são as proteínas, os lipídeos, os polissacarídeos, os ácidos clorogênicos, a lignina, os minerais, a sacarose e a cafeína [10,11].

Em atenção ao alto consumo de café no mundo, sendo a segunda bebida mais consumida pela população brasileira, perdendo apenas para água [13]. O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café [13], e pelo fato do mesmo ser um produto valioso, faz-se necessária a caracterização por métodos termoanalíticos, espectroscópicos e por difrações de raios-x. Quando o material é exposto a variações de temperatura, podem ocorrer mudanças químicas ou físicas em suas estruturas, por isso foram feitas análises de amostras *in natura* e amostras tratadas termicamente [14,15].

A análise térmica engloba um grupo de técnicas onde as propriedades físicas/químicas de uma substância é medida em função do tempo ou da temperatura [15]. As mais empregadas são a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a termogravimetria derivada (DTG) [15,16]. Esse grupo de técnicas tem despertado o interesse na comunidade científica, nos últimos anos, para estudos que envolvem caracterização de alimentos [12].

Além dessas análises, a outra técnica utilizada neste trabalho foi a espectroscopia vibracional. Essa é uma técnica de análise na qual se utiliza a radiação eletromagnética para avaliar o comportamento vibracional das moléculas, observando se ocorre a absorção ou o espalhamento dessa radiação [17]. As técnicas mais utilizadas são a espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e a espectroscopia Raman [18,19]. Por fim, utilizaram-se as difrações de raios-X para uma melhor caracterização do material. Essa técnica é utilizada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal [20,21].

Esse trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades físico-químicas de diferentes tipos de cafés tanto *in natura* quanto processados, através da termogravimetria (TG), da termogravimetria derivada (DTG), da análise térmica diferencial (DTA), da análise dos gases envolvidos (EGA) por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), da espectroscopia Raman e por difrações de raios-X. Todas as amostras de cafés analisadas foram exclusivamente do tipo arábica e fornecidas por diversos produtores da Zona da Mata mineira.

O assunto é inovador e de grande interesse, uma vez que não são encontradas muitas informações sobre caracterizações térmicas e espectroscópicas de amostras de café na literatura, sendo um assunto de grande importância para a pesquisa brasileira.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Avaliar as propriedades físico-químicas de diferentes tipos de cafés através de técnicas termoanalíticas, espectroscópicas e difrações de raios-X.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Realizar tratamentos térmicos nas amostras de cafés para verificar a influência da temperatura na composição das amostras.
- Estudar o comportamento termoanalítico das amostras pelas técnicas TG/DTG e DTA.
- Caracterizar a estrutura do material pela difração de raios-X.
- Analisar o comportamento vibracional das moléculas das amostras de cafés de diferentes produtores por espectroscopia Raman.
- Identificar os gases liberados durante o processo simultâneo de degradação térmica em atmosfera controlada das amostras pelo acoplamento TG/FT-IR.

### 3. ASPECTOS TEÓRICOS

#### 3.1. Café

##### 3.1.1. Contexto histórico do café

Muitas são as teorias que remontam aos primórdios da existência do café, sua origem e surgimento. Algumas dessas cercadas de mitos e lendas, visando alcançar uma explicação razoável que seja capaz de demonstrar as razões pelas quais o fruto se tornou tão popular no decorrer dos tempos, alcançando alto valor econômico e adquirindo grande versatilidade em seu uso à medida que suas propriedades foram sendo descobertas.

Apesar das divergentes teorias, existe um ponto em comum aceito pela maioria absoluta dos estudos realizados, que consiste em apontar às terras altas da Etiópia, no continente africano, como berço do café, mais precisamente na região de Kaffa [1,3,12].

Em sua fase mais primitiva, o fruto do café servia de alimento para os rebanhos criados na época, sendo utilizado para fazer um tipo de “pasta” que servia como base alimentar, posteriormente sendo utilizado em infusões, consumido na forma de bebida, resultado de um processo de produção rudimentar [3].

É fato que naquela época não se tinha o menor conhecimento de quaisquer propriedades da planta [10,22], tampouco sobre o processo de beneficiamento e de versatilidade no uso, o que somente veio a ser difundido em um segundo momento histórico quando o grão de origem africana foi levado para a Arábia [5].

Registros históricos apontam que foi nesse momento, ao ser difundido na península arábica, onde se situa atualmente o Iêmen, que o café começou a ser cultivado, dando origem às primeiras culturas cafeeiras, tornando-o popular na região [3,23].

Nesse contexto, o café começou a obter valor comercial, sendo um dos produtos utilizados nas práticas mercantilistas, principal atividade econômica da época, especialmente na região do porto de Moka, também no Iêmen, sendo naquele tempo conhecido como “vinho da Arábia”, ou *kahwah* (do árabe – aquele que excita e faz elevar espíritos), termos que morfologicamente originaram o nome “café” [3,10,22].

Todavia, estudos demonstram que somente nos meados do século XVI, o café teve suas propriedades exploradas com mais intensidade, cuja tese de que nessa época, no império Persa

e na Turquia, seus grãos foram torrados pela primeira vez, ganhando espaço no cotidiano da sociedade daquele período, sendo enfim utilizado com frequência na forma de bebida [24].

Dessa forma é possível aferir, que embora tenha uma origem africana, foi no oriente médio que o café deu seus primeiros passos para se tornar uma das bebidas mais populares do mundo, sendo uma das *commodities* agrícolas de maior valor econômico.

Logo após sua popularização no Oriente Médio, o café passaria por um dos seus ciclos mais importantes, responsável por torná-lo uma potência mundial em termos comerciais e econômicos, elevando seu uso em escalas grandiosas, além de explorar com afinco o valor de suas propriedades, as quais iam muito além da bebida, sendo justamente quando este foi levado ao ocidente, especialmente Europa e Américas posteriormente [3,5].

Foi nas proximidades de Veneza, grande polo mercantil da época, que o café passou a ser muito procurado pelo seu exotismo, ganhando popularidade e começando assim sua jornada europeia [24].

Por ter a Itália como porta de entrada ao mercado europeu, em um período da história em que Estado e a Igreja Cristã viviam em litígio, o consumo do café inicialmente fora condenado pela religião por conta de sua origem no oriente médio, o que não perdurou por muito tempo dado ao apelo popular [3,22].

Com os esforços frustrados da Igreja em reprimir o consumo, o café foi ganhando popularidade em novos mercados pela Europa, especialmente o inglês e o francês, dando a ele mais visibilidade [5].

Com sua utilização voltada a fins recreativos e medicinais, foram surgindo pela Europa diversas lojas de venda do grão e cafeterias que serviam a bebida pronta [3].

Continuando seu avanço pelo continente, o café chega a nações europeias com grande desenvolvimento marítimo, como a Holanda, responsáveis na época pela importação e exportação de produtos para localidades geograficamente mais distantes [25].

Tal fator foi crucial para que o café fosse levado aos mais variados locais do mundo, como a América Central, onde territórios eram colonizados pelos europeus, em especial o atual Suriname, colônia holandesa, e a Guiana Francesa, colônia da França [5,22].

Como se pode observar, as grandes navegações, responsáveis pelo comércio marítimo, foram encarregadas por difundir e popularizar o café pelo mundo, inclusive o Brasil, sendo um marco na história do produto no mundo.

Não é demais afirmar que a história do nosso país está diretamente ligada à chegada do café em terras brasileiras, causando uma verdadeira revolução na economia e no mercado de

exportação, outrora estagnados pelo declínio do açúcar em função da alta oferta por novos países produtores [2], e da exploração mineradora, especialmente o ouro.

Todavia, antes de adentrar em tal fato histórico, é importante ressaltar que há um consenso de que o café chegou ao Brasil em torno do ano de 1727, no território que hoje corresponde ao estado do Pará [2,5,12], vindo da Guiana Francesa, onde a França já havia viabilizado sua cultura.

O café serviria como alicerce, para um ciclo economicamente promissor, que apesar de sofrer intensas oscilações no mercado se consolidou como um dos principais ativos agrícolas do Brasil, gerando lucros e garantindo grandes resultados nas exportações do país até os dias atuais [10].

No período compreendido entre 1820 e 1850, chamado “ciclo do café”, o café inicialmente cultivado na região norte chegou até a Bahia e posteriormente as regiões sul e sudeste, especialmente nos atuais estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná, Minas Gerais e Espírito Santo, sendo cultivado em larga escala no Vale do Paraíba e no sul de Minas [24,25].

Não se pode esquecer, que o trabalho escravo foi o grande responsável pela expansão cafeeira, fazendo com que o Brasil, em meados do século XIX fosse responsável por produzir cerca de metade do café consumido no mundo [2,5].

A expansão do café no Brasil, em linhas gerais se deu rapidamente, tanto no tamanho das áreas cultivadas, como na produção e na lucratividade obtida com a grande demanda mundial no consumo, fazendo com que o país passasse por um período de intenso crescimento e prosperidade econômica.

Também é valioso ressaltar que o cultivo de café nesse e em quase todos os períodos da história, se restringiu ao consumo do grão para bebida, mesmo com a modernização do cultivo, sendo pouco utilizado em pesquisas de suas propriedades, salvo em algumas raras de cunho medicinal e ainda de forma discreta na indústria tintureira.

Vários acontecimentos históricos após o ano de 1850 estiveram estreitamente relacionados com a história do café, desde o aumento nos custos de produção com a utilização do trabalho dos imigrantes Europeus, até a crise no preço causada pela quebra da bolsa de Nova Iorque em 1929, a qual levou enormes estoques de café a serem incinerados na tentativa de recuperar o preço, dada uma produção recorde que conseqüentemente aumentou a oferta em uma demanda estagnada [22].

Desde os primeiros passos no Brasil, marcados em suma pelas primeiras plantas cultivadas, o café sempre esteve em evidência. E, se naquela época contava com técnicas de

cultivo, manejo, produção e beneficiamento ultrapassadas e rudimentares, o mesmo não se pode observar nos dias atuais, uma vez que a cada dia surgem novos investimentos no setor que garantem tecnologia de ponta para se produzir café [10,12,13].

Além disso, destaca-se ainda a versatilidade que atualmente se encontra no café, não só no grão como bebida, dando surgimento a um novo segmento que se desenvolve e aperfeiçoa a cada dia, buscando estudar as demais propriedades e compostos existentes na planta como um todo, especialmente na indústria química e farmacêutica, assim consolidando o Brasil como um dos maiores produtores e exportadores de café do mundo.

O Brasil atualmente cultiva e produz basicamente duas espécies de café que, além de grande importância econômica, se destacam no aumento, nos estudos e pesquisas científicas de seus componentes e propriedades, cada vez mais importantes para o setor acadêmico e tecnológico.

Das espécies mencionadas se destaca o “Café Arábica”, advindo da planta “*coffea arábica*”, originariamente cultivada na região árabe, que é responsável pela grande maioria da produção brasileira, e mais utilizado para a produção da bebida, por possuir um aroma mais suave, composto de uma maior quantidade de açúcar e menor teor de cafeína [10,26].

O segundo tipo de café popularmente conhecido como “café conillon” ou “robusta”, oriundo da planta “*coffea canéfora*”, apresenta maior acidez e concentração de cafeína, sendo cultivado em regiões de menor altitude e com temperaturas mais elevadas, ao passo que o arábica se adapta melhor aos locais de maior altitude com temperaturas amenas [12].

É justamente por melhor se adaptar ao paladar dos consumidores que a produção mundial de café arábica é numericamente superior ao café robusta, que é mais utilizado na indústria farmacêutica, na produção de medicamentos e cosméticos, possuindo menor valor de mercado [10,12].

Nesse sentido, historicamente o café possui grande importância na história da humanidade e especialmente na do Brasil, não só por potencializar a economia do país, mas também por estar atrelada aos grandes acontecimentos sociais, desempenhando um papel importante no desenvolvimento e aperfeiçoamento tecnológico com novas pesquisas e estudos desenvolvidos quanto ao seu conteúdo e propriedades.

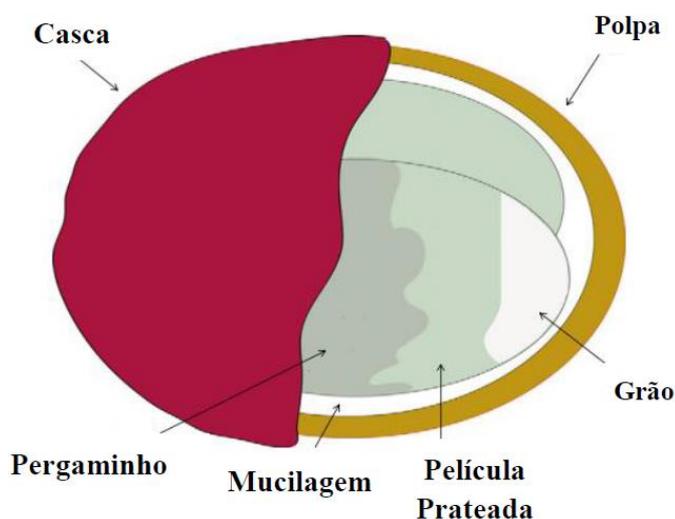
### 3.1.2. Estrutura dos grãos

Os cafeeiros consistem em pequenas árvores, de altura entre 2 m a 8 m, cujos frutos são empregados para a obtenção dos grãos de café [27]. O fruto do café (Figura 3.1) consiste em uma drupa oval com tamanho de aproximadamente 10 mm, superfície lisa, brilhante e geralmente de coloração avermelhada quando atingido o estágio de maturação [10,28].



**Figura 3.1:** Frutos do cafeeiro arábico em diferentes estágios de maturação. Foto feita pelo próprio autor.

Na Figura 3.2 é apresentado um esquema que ilustra os componentes internos do grão de café maduro.



**Figura 3.2.** Esquema do fruto maduro de café e suas subdivisões. Figura retirada da referência [10].

Os frutos podem ser subdivididos em seis partes [10]:

- Casca, cuja coloração varia desde o verde ao vermelho escuro;
- O mesocarpo externo, também conhecido como polpa que é amarelada e fibrosa;
- A camada de mucilagem, de característica translúcida, fina, altamente viscosa e hidratada;
- O endocarpo ou pergaminho, que é uma camada fina e amarelada;
- O perisperma ou película prateada, responsável por cobrir o grão de café;
- O endosperma, comumente conhecido como semente ou grão de café.

A principal matéria-prima de interesse para a indústria cafeeira é a semente, em que os processos tecnológicos empregados contribuem para a obtenção da bebida à base de café pelos consumidores.

### 3.1.3. Torrefação

A torrefação do café verde normalmente ocorre em temperaturas que podem variar entre 180 e 240° C durante um período de 7 a 15 minutos. O tempo de exposição ao calor vai variar de acordo com o grau da torra que se deseja para aquele café, sendo que os principais tipos de torra são divididos em clara, média e escura. Em que são desenvolvidos os sabores e aromas, além de alterações estruturais no grão [29,30].

O tratamento térmico provoca nos grãos de café profundas modificações em sua composição química, atividade biológica e propriedades sensoriais [10,31]. As alterações

físico-químicas que ocorrem durante o processo de torra são complexas, envolvendo muitas interações entre os compostos [5].

Durante o processo de torrefação, o calor proveniente do ar ou de superfícies quentes do torrador é transferido para os grãos [32]. O aumento interno da temperatura provoca a evaporação da umidade dos grãos. Com o aumento da temperatura, ocorre a liberação de compostos voláteis e CO<sub>2</sub>. Com o aumento da pressão interna, ocorre a expansão dos grãos, causando pequenas rachaduras em suas paredes. Quando se atinge o grau de torra desejado, os grãos são despejados em uma bandeja de resfriamento [32].

Durante a pirólise, processo de decomposição de materiais pela ação de altas temperaturas, ocorre a ruptura da estrutura molecular original do grão pela ação do calor em um ambiente sem a presença de oxigênio [32].

Os carboidratos presente no grão verde são rapidamente degradados. Outros compostos químicos importantes que sofrem alterações são os ácidos clorogênicos e os lipídios, permanecendo uma pequena quantidade dessas substâncias no grão torrado [10,32].

Na Figura 3.3 pode-se observar a mudança progressiva nas cores dos grãos, passando do verde ao marrom escuro. A cor final dependerá do ponto de torra desejado. Com a desidratação e a pirólise, há uma perda de massa entre 14% a 20%, o que pode variar de acordo com o grão utilizado e também o ponto de torra, sendo que em torras mais escuras, teremos maior perda.



**Figura 3.3.** Espectro de torra do grão de café em diferentes temperaturas e tempos. Figura retirada da referência [32].

#### **3.1.4. Composição química**

O café é um produto de composição química complexa, principalmente após sua torrefação, onde os compostos originais do grão são degradados e novos compostos são formados garantindo a presença de substâncias nutritivas, bioativas e suas características de sabor e aroma [5].

Diferentes fatores podem influenciar a composição química e, conseqüentemente, as propriedades funcionais e sensoriais do café, como a espécie, as condições de cultivo, o grau

de maturação dos grãos no momento da colheita e os métodos de processamento (principalmente o processo de torrefação) [33]. O café verde apresenta elevado teor de carboidratos, em torno de 50% da massa do grão [33,34]. Além destes, lipídeos, minerais, proteínas e aminoácidos, alcaloides (cafeína, trigonelina, teobromina e teofilina), compostos fenólicos (ácidos clorogênicos, lignina, entre outros) e outras classes de substâncias também estão presentes no grão verde [10].

A utilização de altas temperaturas no processo de torrefação dos grãos favorece a ocorrência de sucessivas reações químicas, como a degradação de substâncias e a formação de diversos compostos através das reações de pirólise [35]. Conforme a Tabela 3.1 os grãos de café das espécies arábica e robusta tendem a apresentar diferenças quantitativas em sua composição química antes e após a torrefação [10].

	Café verde (%)		Café torrado (%)	
	<i>C. arabica</i>	<i>C. canephora</i>	<i>C. arabica</i>	<i>C. canephora</i>
<b>Carboidratos</b>	55 a 66	40 a 56	38	41
<b>Lipídeos</b>	15 a 18	8 a 12	17	11
<b>Proteínas e aminoácidos</b>	8,7 a 12,8		10	
<b>Minerais</b>	3,0 a 5,4		4,5	4,7
<b>Cafeína</b>	0,8 a 1,4	1,7 a 4,0	1,3	2,4
<b>Ácido clorogênico</b>	6,7 a 9,2	7,1 a 12,1	2,7	3,1
<b>Volatilizáveis</b>	0,1		2,4	2,5

**Tabela 3.1:** Teores dos principais constituintes químicos do café verde e torrado em grau médio, em (%). Tabela retida e adaptada das referências [10,11].

Dentre os compostos que apresentam redução em seus teores, destacam-se a cafeína, os ácidos clorogênicos e os carboidratos [10].

### 3.2. Análise térmica

Análise Térmica é um conjunto de técnicas nas quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, são monitoradas em função do tempo ou da temperatura, enquanto a amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada de temperatura [14].

As principais técnicas termoanalíticas utilizadas são a termogravimetria (TG - do inglês *Thermogravimetry*), a termogravimetria derivada (DTG - do inglês *Derivative Thermogravimetry*), a análise térmica diferencial (DTA - do inglês *Differential Thermal Analysis*), a calorimetria exploratória diferencial (DSC - *differential scanning calorimeter*) e a análise dos gases envolvidos (EGA – do inglês *Evolved Gas Analysis*). Através das técnicas mencionadas é possível obter diversas informações a respeito das amostras, dentre as principais pode-se citar, a variação de massa, a estabilidade térmica, o teor de água e umidade, os pontos de fusão e ebulição, os calores de transição, os calores específicos, os diagramas de fase, a cinética da reação e as transições vítreas [15].

Há uma série de vantagens quando se utiliza as técnicas termoanalíticas, dentre as quais se destacam a aplicabilidade em diversas áreas de estudo, a quantidade de amostra necessária para a realização das medidas ser bem pequena, a possibilidade de obtenção de uma variedade de resultados em um único gráfico [36]. Entretanto, algumas das desvantagens do uso dessa técnica é o elevado custo dos equipamentos e o fato de serem análises destrutivas [36].

A aplicação dessas técnicas tem sido de fundamental importância no estudo e na caracterização de diferentes materiais, no desenvolvimento e no controle de qualidade de diversos alimentos, incluindo o café. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas termoanalíticas TG, DTG, DTA e EGA bem como análises vibracionais, as quais serão discutidas com mais detalhes nos tópicos a seguir [12,36].

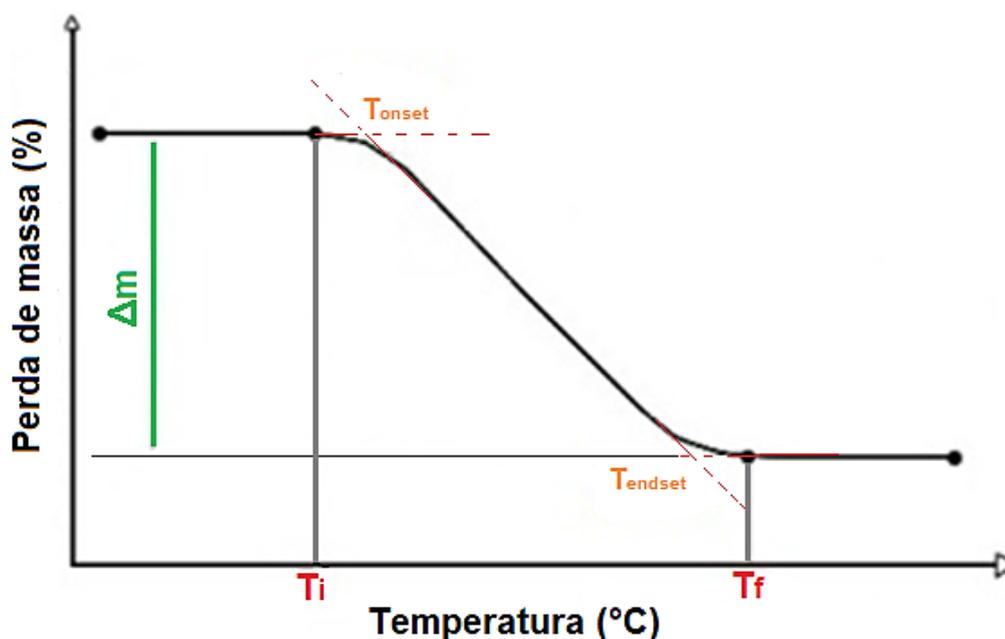
### **3.2.1. Termogravimetria (TG)**

Sempre foi interesse dos pesquisadores chegar a um conhecimento detalhado sobre as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a fim de se poder estabelecer a faixa de temperatura em que o material começa a se decompor [15]. No início do século passado, esse tipo de pesquisa era realizado de forma muito demorada e imprecisa. Em 1907, Tuchtot foi o primeiro pesquisador a utilizar a técnica para o levantamento das curvas da decomposição térmica de piritas, anotando ponto a ponto as curvas de perda de massa em função da temperatura, aquecendo as amostras até uma dada temperatura e, a seguir, após o resfriamento, pesando-as em balanças analíticas [15].

No decorrer dos anos, essa técnica sofreu uma grande evolução tecnológica e, atualmente é chamada de termogravimetria, técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação

controlada de temperatura [15]. Essas perdas de massa são medidas por uma balança denominada termobalança, instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, a variação de massa da amostra é registrada quando a mesma é aquecida ou resfriada [15].

Na Figura 3.4 está indicada a representação de uma curva TG. Na qual, o eixo das ordenadas é apresentado usualmente em percentual de massa (Massa%) ou perda de massa (%), e no eixo das abscissas tem-se a faixa de temperatura (ou tempo) que a amostra foi submetida.



**Figura 3.4:** Representação de uma curva termogravimétrica, mostrando a temperatura inicial e final, a variação de massa e as temperaturas *onset* e *endset*. Figura reproduzida pelo próprio autor.

Nas curvas TG, a perda de massa (representada no eixo vertical em porcentagem) é caracterizada por duas temperaturas (no eixo horizontal). A temperatura inicial  $T_i$ , que está associada ao início de degradação térmica das amostras e a temperatura final  $T_f$ , que corresponde ao término da reação [15,37]. A diferença entre essas duas temperaturas ( $T_f - T_i$ ) é denominada de intervalo de reação. A temperatura em que se inicia a perda de massa é a temperatura inicial do evento térmico, ou seja, é nesse ponto que a amostra deixa de ser estável termicamente e passa a liberar substâncias voláteis. A temperatura *onset* ( $T_{onset}$ ), indicada na Figura 3.4 é a temperatura estimada correspondente ao início do evento térmico. É essa temperatura que é utilizada para análise das curvas, visto que é mais fácil de ser determinada que a temperatura inicial. A temperatura final ( $T_f$ ) indica o final da etapa de perda de massa, e a temperatura *endset* ( $T_{endset}$ ) estima o final do evento térmico [36].

Os degraus nas curvas termogravimétricas ( $\Delta m$ ) em relação ao eixo das ordenadas representam os intervalos de perdas de massa sofridas pela amostra e permitem a obtenção de dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas [15,36].

Há uma série de fatores que podem influenciar o aspecto das curvas TG, e estes podem ser divididos em dois grupos, aqueles devido aos fatores instrumentais e outros aos fatores relacionados às características das amostras, os principais fatores relacionados a esses grupos são citados a seguir [15,36,37].

➤ Fatores instrumentais:

- Razão de aquecimento do forno;
- Atmosfera do forno;
- Geometria do suporte das amostras e do forno.

➤ Características da amostra:

- Tamanho das partículas;
- Quantidade de amostra;
- Solubilidade dos gases liberados na própria amostra;
- Calor de reação;
- Compactação da amostra;
- Natureza da amostra;
- Condutividade térmica da amostra.

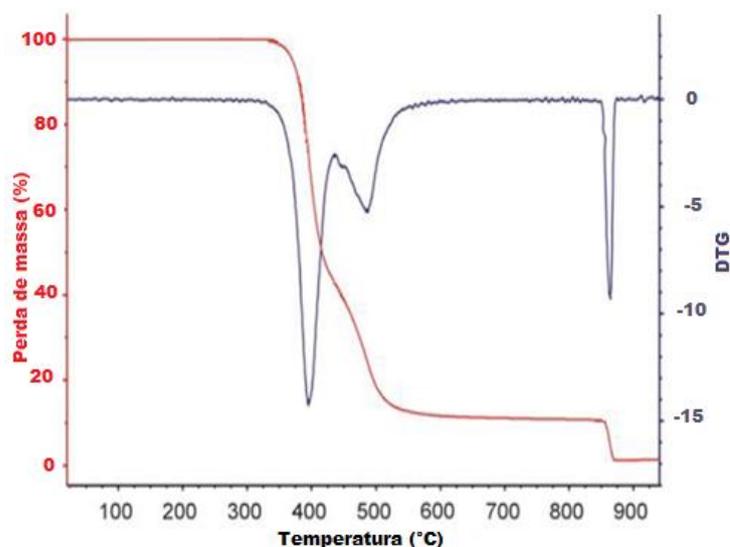
É de suma importância um conhecimento abrangente desses fatores por parte de quem for fazer as análises, para que se possa tirar o máximo de informações possíveis dessas curvas [36]. A TG é uma técnica analítica qualitativa e quantitativa, que fornece uma variedade de resultados [15]. Ela pode ser usada como método comparativo e controle de qualidade de amostras de cafés e outros alimentos [39].

### 3.2.2. Termogravimetria derivada (DTG)

Termogravimetria derivada (DTG) é a técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, ou seja, fornece informações da derivada primeira da variação de massa em função do tempo ( $t$ ) ou da temperatura ( $T$ ) [15,16]:

$$\frac{dm}{dt} = F(T \text{ ou } t) \quad \text{ou} \quad \frac{dm}{dT} = F(T \text{ ou } t) \quad (3.1)$$

Comparando as curvas DTG e TG apresentadas na Figura 3.5, é possível observar que os degraus das curvas TG são substituídos por picos nas curvas DTG que delimitam áreas proporcionais às perdas de massa sofridas pela amostra [15]. Então, a DTG é uma técnica que possibilita uma melhor visualização dos intervalos de perda de massa e permite quantificar as etapas de decomposição das amostras. Também é possível identificar pelos picos da DTG as temperaturas onde a perda de massa é mais intensa [16].



**Figura 3.5:** Representação de curvas TG (em vermelho) e DTG (em cinza). Figura adaptada da referência [38].

Vale ressaltar que as curvas DTG não contém mais informação que as curvas TG, apenas apresentam os dados de forma visualmente mais acessível às análises [36].

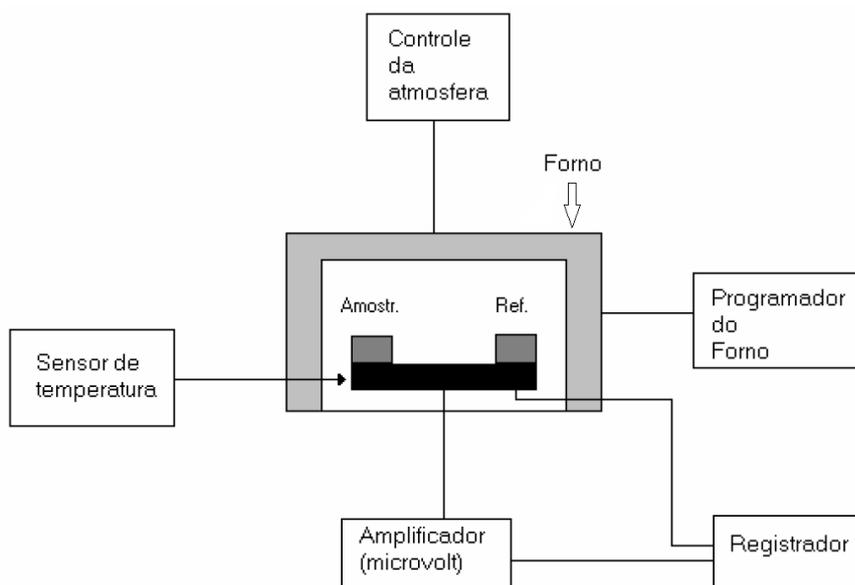
### 3.2.3. Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que mede a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, à medida que ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura [15,16]. Essas medições de temperatura são chamadas diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura da referência  $T_r$  e a da amostra  $T_a$ . Uma vez que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ( $dT/dt = Cte$ ) [15].

$$\Delta T = T_r - T_a \quad (3.2)$$

É um método que permite detectar a temperatura inicial de processos térmicos e os caracteriza qualitativamente como endotérmico ou exotérmico [36].

Na Figura 3.6 pode-se observar um diagrama de bloco que resume o funcionamento de um calorímetro que usa o sistema diferencial nas análises térmicas.

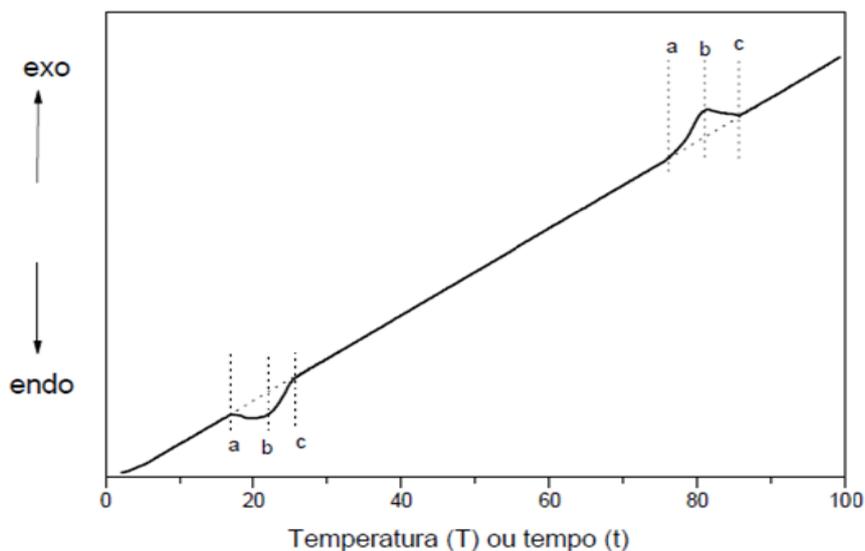


**Figura 3.6:** Diagrama de bloco de um sistema térmico diferencial moderno. Figura retirada da referência [15].

Em um forno aquecido eletricamente, é colocado sobre um suporte um par de porta amostras iguais (geralmente, utilizam-se cadinhos), no primeiro é colocado a amostra e no segundo uma substância de referência. Os termopares servem como sensores de temperatura, tanto para monitorar a temperatura do forno [15], quanto à temperatura do suporte que contém os porta amostras, no qual um deles está associado com a referência e o outro com a amostra.

A função da temperatura do forno ou tempo em que a amostra é submetida, registra a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência ( $\Delta T = T_r - T_a$ ), visto que ambos são aquecidos continuamente [15,36].

Ao longo do programa de aquecimento, as temperaturas da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química, como fusão, solidificação e cristalização, que são registradas sob a forma de picos como mostra a Figura 3.7 [36]. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando, por um curto período de tempo, com uma temperatura menor que a referência ( $\Delta T > 0$ ). Do mesmo modo, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente maior que a referência ( $\Delta T < 0$ ) [15].



**Figura 3.7:** Representação de uma curva DTA. Figura adaptada da referência [15].

Na Figura 3.7 o evento endotérmico ou exotérmico em que a amostra passa a absorver ou ceder calor é iniciado no ponto a, em que o termopar da amostra se diferencia do termopar da substância de referência. Essa diferença vai aumentando e atinge seu ponto máximo em b, posteriormente o calor absorvido ou cedido é reduzido até o final da reação no ponto c [15].

As transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, etc) ou as reações de desidratação, de decomposição, de óxido-redução, entre outros, capazes de causar variações de calor [15], são evidenciadas através dessa técnica, em que é possível visualizar os efeitos de calores associados com alterações físicas ou químicas da amostra. É comum que em processos de cristalizações e oxidações ocorram eventos exotérmicos [15], enquanto as transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzam efeitos endotérmicos [15].

### 3.3. Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica amplamente utilizada para determinar, classificar e interpretar a estrutura cristalina dos materiais [20,21]. Os raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimentos de onda muito pequenos, compreendidos entre 0,1 - 10Å [40], o que os torna propícios para sondar a estrutura do material ao nível de distâncias interatômicas.

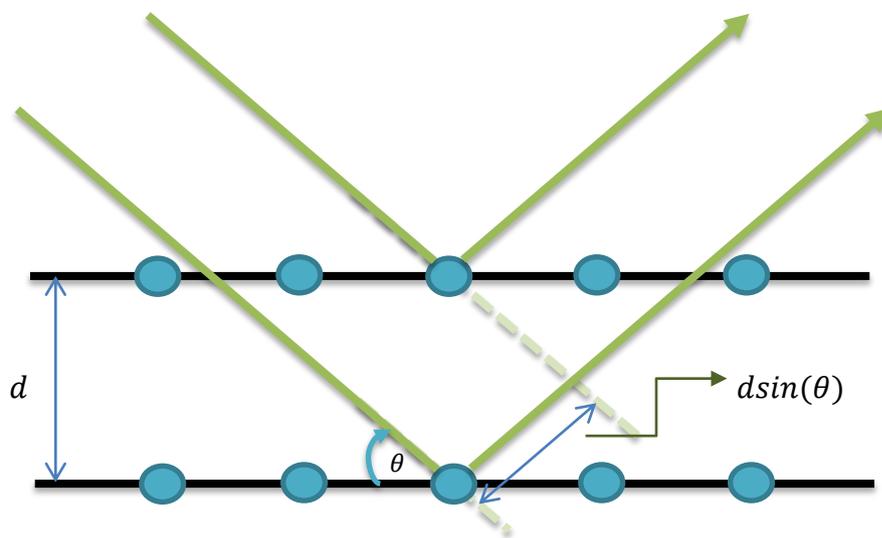
Esta técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. Ao atingir a amostra, os raios-X são “freados” pelos átomos que compõem a estrutura cristalina do material, interagindo com eles e dando origem à difração de raios-X.

Essa interação ocorre quando há interferência construtiva entre os raios-X difratados por dois planos da rede cristalina [21].

A condição que deverá ser satisfeita para que ocorra esta interferência é dada pela Lei de Bragg [20,21,40]:

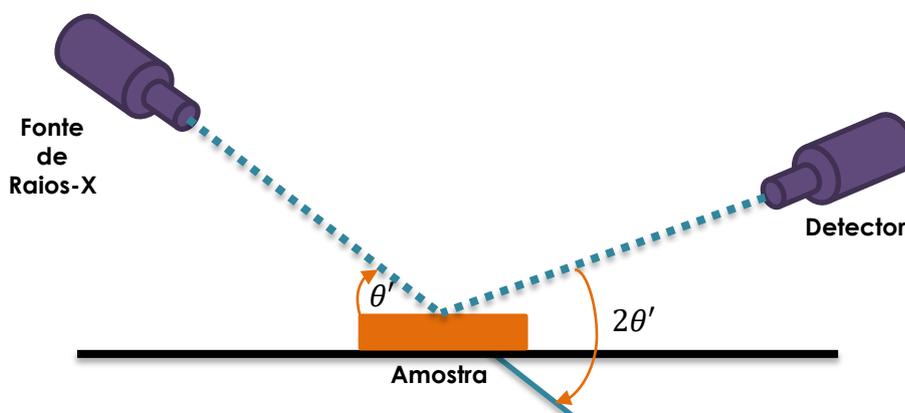
$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad n = 1,2,3\dots \quad (3.3)$$

Onde  $d$  é a distância entre os planos cristalinos,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe,  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente em relação ao plano da estrutura cristalina,  $n$  é um número natural, múltiplo do comprimento de onda. Na Figura 3.8 é ilustrado o processo de difração em uma rede cristalina, um feixe paralelo e monocromático de raios-X, incide com ângulo  $\theta$  em dois planos paralelos de átomos e separados por uma distância  $d$ .



**Figura 3.8:** Processo de difração em uma rede cristalina. Esse esquema ilustra dois feixes de raios-X, ambos contendo a mesma fase e comprimento de onda, sendo espalhados por planos diferentes. Figura reproduzida pelo próprio autor.

As medidas são feitas mantendo a amostra fixa em um ângulo  $\theta'$  e movendo a fonte de raios-X e o detector em um ângulo  $2\theta'$ , como mostra a Figura 3.9. Assim, um aumento da quantidade de fótons no detector irá ocorrer quando a amostra estiver numa posição em que o ângulo  $\theta'$  satisfaça a condição de Bragg, gerando então os picos do espectro [40]. A distinção dos materiais é feita através desses picos, gerados a partir da distância que há entre os planos compostos pelos átomos da rede cristalina do material em análise [21]. A intensidade difratada depende do número de elétrons no átomo [21]. Cada estrutura irá produzir um padrão de difração característico, assim sendo, para interpretação dos resultados, recorre-se a um banco de dados, que permite que sejam feitas as comparações com os padrões produzidos por estruturas previamente analisadas.



**Figura 3.9:** Esquema simples do interior do equipamento de difração de raios-X utilizado para fazer as medidas das amostras preparadas neste trabalho. Figura reproduzida pelo próprio autor.

### 3.4. Espectroscopias vibracionais

Na espectroscopia vibracional são investigadas as frequências das vibrações dos átomos nas moléculas, com o objetivo de obter informações a respeito da geometria molecular, bem como da natureza das ligações químicas presentes na molécula. Dependendo da energia da radiação empregada, é possível obter informações sobre diferentes propriedades do sistema [41,42].

Por meio da interação da radiação com a matéria podem ocorrer os processos de absorção, emissão ou espalhamento da radiação incidente [19]. E o espectro que cada material possui, sendo o resultado impresso dessa interação, diferem um do outro em razão da composição química de cada material e de sua geometria. Contudo, a análise do espectro proporciona dados essenciais para a substância em estudo [19].

Pela espectroscopia vibracional é possível investigar as frequências das vibrações dos átomos nas moléculas [43,44]. Essa técnica tem sido cada vez mais utilizada para análise da presença e concentrações de substâncias químicas em alimentos [13].

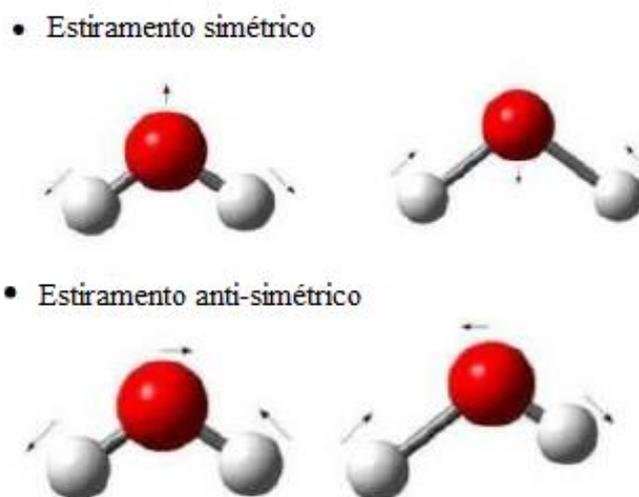
Neste trabalho serão abordadas as propriedades vibracionais das moléculas presentes em amostras de cafés, utilizando duas técnicas espectroscópicas: a espectroscopia Raman e a espectroscopia no infravermelho. Ambas as técnicas fornecem informações sobre as propriedades vibracionais de uma substância, no entanto elas estão relacionadas a princípios físicos diferentes [19].

A espectroscopia no infravermelho (IR) é fundamentada em efeitos de absorção [19,44] da radiação pela matéria, por outro lado, a espectroscopia Raman se baseia em processos de espalhamento de luz pela matéria [17,18]. Essas técnicas são consideradas complementares, uma vez que alguns modos que são ativos na espectroscopia Raman podem não ser ativos no infravermelho e vice-versa. Outro fator notório é a intensidade das bandas que podem ser muito intensas no Raman e pouco intensas no infravermelho, ou o contrário [19].

### 3.4.1. Tipos de vibrações

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e angulares [19,45]. Denomina-se deformação axial, também chamada de estiramento, o movimento rítmico ao longo do eixo de ligação que faz com que a distância interatômica aumente ou diminua alternadamente. Já as vibrações de deformação angular estão relacionadas com as alterações dos ângulos nas ligações atômicas.

As vibrações de estiramento podem ser do tipo simétrico e antissimétrico. O estiramento simétrico ocorre quando os átomos se estiram e se contraem em fase. E o antissimétrico quando os átomos se estiram e contraem fora de fase [19,45]. A Figura 3.10 ilustra esse tipo de movimento.



**Figura 3.10:** Estiramento simétrico e antissimétrico. Figura adaptada da referência [45].

As vibrações das deformações angulares, comumente chamadas de vibrações de dobramento [45], mostram o modo de vibração no qual os átomos se movimentam mudando o

ângulo de ligação entre eles. As vibrações de dobramento podem ocorrer das seguintes formas [19]:

I - Oscilação: Os átomos oscilam em fase no mesmo plano. Este tipo de movimento é similar ao movimento de um para-brisa de um carro.

II - Corte: Caracteriza-se como um movimento dos átomos na direção da mudança de ângulo, mantendo-se no plano. Podemos comparar este tipo de vibração com movimento de uma tesoura.

III - Balanço em fase: Os átomos movimentam-se em fase para fora do plano molecular.

IV - Balanço fora de fase: os átomos movimentam-se para fora do plano molecular para lados opostos alternadamente. A Figura 3.11 ilustra todos esses tipos de vibrações.

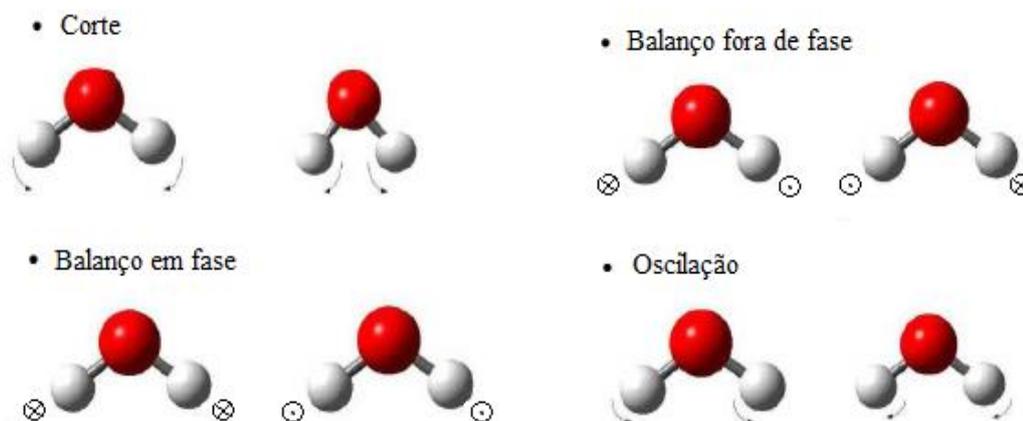


Figura 3.11: Vibrações do tipo dobramento. Figura adaptada da referência [45].

### 3.4.2. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é certamente uma das mais importantes técnicas analíticas disponíveis atualmente [42]. Envolve o estudo das moléculas que absorvem a radiação eletromagnética em comprimentos de ondas situados entre região do visível e das micro-ondas [19]. Nessa técnica identificamos as transições vibracionais dos diferentes grupos funcionais presentes na estrutura das amostras em análise [19].

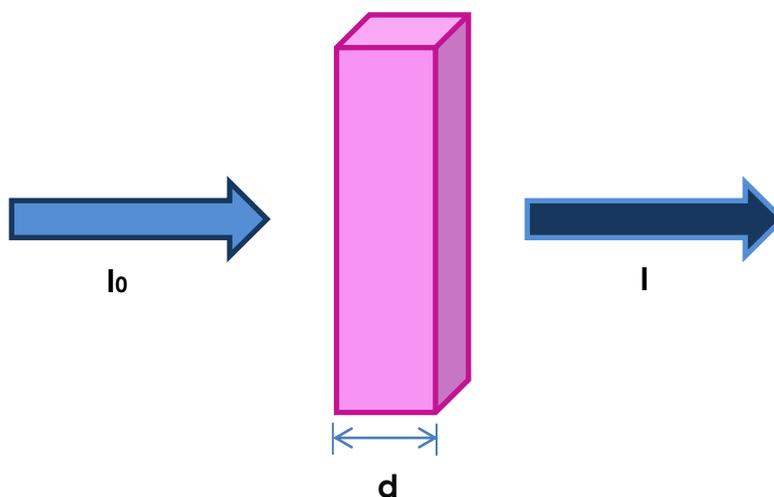
Uma das grandes vantagens desta técnica é que grande parte das amostras, em praticamente qualquer estado físico, pode ser estudada. Líquidos, filmes, soluções, fibras, gases, pós e superfícies podem ser caracterizados com uma escolha criteriosa de técnica de amostragem e de sua preparação [42].

A região espectral situada entre  $12800$  e  $10\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao infravermelho. Esta região é dividida em três faixas: a radiação no infravermelho próximo – NIR (do inglês, *Near*

*Infrared*), que compreende de 12800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; a radiação no infravermelho médio – MIR (do inglês, *Middle Infrared*) de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e a radiação no infravermelho distante – FIR (do inglês, *Far Infrared*) que compreende de 200 a 10  $\text{cm}^{-1}$  [19]. A porção de maior interesse para a caracterização de compostos orgânicos está situada entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  [46].

A espectroscopia de absorção no infravermelho ocorre quando a molécula e a radiação incidente vibram nas mesmas frequências [43]. Esse tipo de radiação possui baixa energia, dessa forma, quando ela interage com as moléculas, é suficiente apenas para causar alterações em seus modos vibracionais [44]. Para cada tipo de ligação podemos associar uma frequência vibracional. Compostos diferentes absorvem em regiões específicas do espectro infravermelho, uma característica que nos permite elucidar parte dos diferentes grupos funcionais presentes num dado material, por exemplo.

A intensidade de infravermelho absorvido ou transmitido pela amostra é quantificada pela lei de Lambert-Beer [42]. A Figura 3.12 ilustra o esquema da radiação de intensidade  $I_0$  incidindo em um material de espessura  $d$  que a absorve. A radiação que é transmitida possui intensidade  $I$ .



**Figura 3.12:** Representação da Lei de Lambert-Beer. Figura reproduzida pelo próprio autor.

Pela lei de Lambert-Beer, a intensidade da luz transmitida decresce exponencialmente com o aumento da espessura do corpo homogêneo [42,47]. Essa lei é representada pela equação:

$$I = I_0 e^{-\beta d} \quad (3.4)$$

Onde  $I$  é a intensidade da radiação transmitida,  $I_0$  a intensidade da radiação incidente e  $\beta$  é o coeficiente de absorção.

Da equação (3.4):

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\beta d} \quad (3.5)$$

Aplicando o logaritmo natural (ln) em ambos os lados da equação (3.5), tem-se:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\beta d \quad (3.6)$$

Sabendo que a propriedade de (ln) de mudança de base é dada por:

$$\ln(x) = \log(x) \cdot \ln(10) \quad (3.7)$$

Desse modo, aplicando essa propriedade na equação (3.6), tem-se:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot \ln(10) = -\beta d \quad (3.8)$$

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{-\beta}{\ln(10)} d \quad (3.9)$$

Utilizando propriedades logarítmicas na equação (3.9), obtém-se:

$$\log(I) - \log(I_0) = \frac{-\beta}{\ln(10)} d \quad (3.10)$$

$$\log(I_0) - \log(I) = \frac{\beta}{\ln(10)} d \quad (3.11)$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon d \quad (3.12)$$

onde o termo  $\frac{\beta}{\ln 10}$  é passa a ser a nova constante de absorção  $\varepsilon$ .

A equação (3.12) é definida como absorbância (A), que é a capacidade que os materiais possuem de absorver radiações a uma frequência específica [42], logo:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon d \quad (3.13)$$

Já a transmitância (T) é definida como a fração do feixe de luz que incide em uma amostra, para um determinado comprimento de onda, e o que consegue atravessá-la [42,47]. Ela é dada por:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.14)$$

Portanto, é possível escrever a absorbância como sendo:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon d \quad (3.15)$$

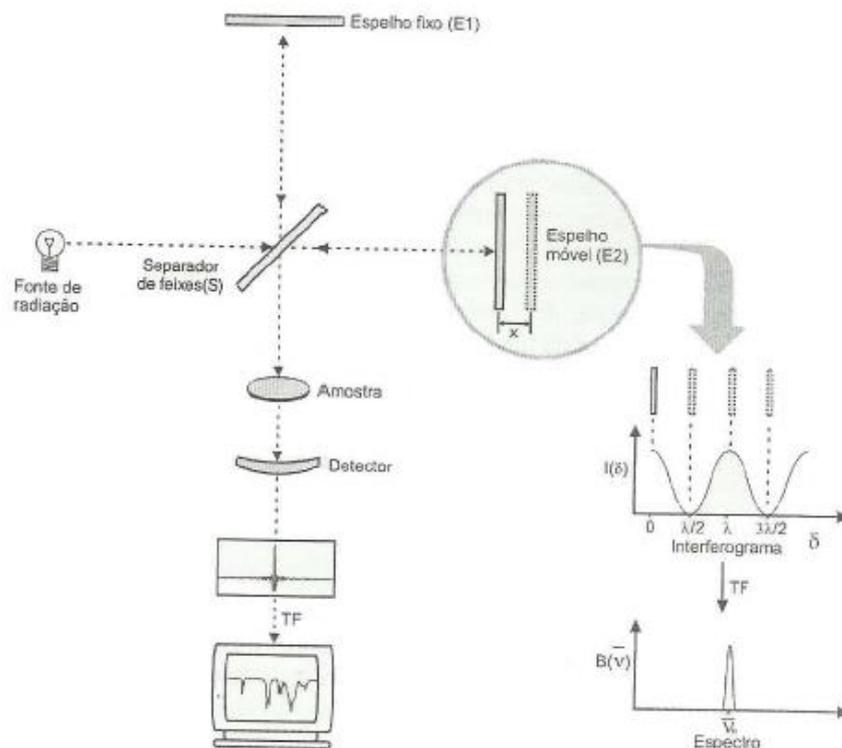
O que se registra no espectro de absorção é o logaritmo da relação entre a intensidade da luz incidente  $I_0$  e a intensidade da luz transmitida  $I$  (que é a grandeza chamada de absorbância) em função do número de onda.

A espectroscopia na região do infravermelho tem se tornado uma técnica promissora na caracterização de materiais diversos como alimentos, permitindo a obtenção de resultados rápidos [19]. Uma das principais técnicas de absorção é a Espectroscopia no Infravermelho

com Transformada de Fourier (FT-IR – do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) [43] que foi utilizada nesse trabalho para caracterizar os gases desprendidos durante a decomposição térmica das amostras.

### 3.4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Na Figura 3.13 pode-se observar o método de funcionamento de um equipamento FT-IR, também conhecido como método interferométrico. Seu funcionamento se baseia no princípio físico do interferômetro de Michelson.



**Figura 3.13:** Representação do princípio de funcionamento do FT-IR. Figura retirada da referência [19].

Um interferômetro é constituído de uma fonte policromática, de dois espelhos planos posicionados perpendicularmente um ao outro, sendo um deles fixo (E1) e o outro móvel (E2), um *beamsplitter* (que é denominado separador de feixes, S) alinhado com a fonte de radiação. Um porta amostra alinhado ao *beamsplitter* e um detector alinhado ao porta amostra [19]. Quando radiação de uma fonte policromática incide no *beamsplitter*, ela é dividida em

dois feixes, pois esse separador é formado por um material que quando a radiação o atinge, 50% é transmitida para o espelho móvel e 50% é refletida no espelho fixo [19,43].

Ao chegar ao espelho fixo, um dos feixes é refletido de volta para o *beamsplitter*, e parte dele retorna para a fonte e a outra parte se dirige para a amostra e vai para o detector. O outro feixe que foi transmitido para ao espelho móvel, é refletido por ele e se dirige para o *beamsplitter* onde parte do feixe volta para a fonte e a outra vai para a amostra e em seguida para o detector.

O movimento do espelho E2 é responsável por gerar uma diferença de caminho ( $x$ ) no interferômetro. Sendo assim, os raios refletidos pelos espelhos E1 e E2, voltam para *beamsplitter*, onde se recombina e sofrem interferência construtiva ou destrutiva[19]. Se a diferença de caminho for um múltiplo inteiro de comprimento de onda ( $\lambda$ ), isso ocorre quando o espelho móvel é posicionado de tal forma que o feixe refletido por ele percorre uma distância equivalente ao feixe refletido pelo espelho fixo, [43]

$$x = n\lambda, \quad n = 0,1,2 \dots \quad (3.16)$$

Desse modo, os dois feixes estão em fase e ocorre uma interferência construtiva e, neste caso, chegará ao detector um sinal de intensidade máxima.

No entanto, se o espelho móvel estiver posicionado de forma que a diferença de caminho dos dois feixes seja dada por:

$$x = \left(n + \frac{1}{2}\right) \lambda, \quad n = 0,1,2 \dots \quad (3.17)$$

os dois feixes estarão fora de fase e ocorrerá uma interferência destrutiva. Sendo assim, a intensidade do sinal que chega no detector, nesse caso, será mínima [43]. Dessa forma, à medida que o espelho móvel percorre determinada distância, o sinal que chega ao detector varia senoidalmente, e é gerado um interferograma (mostrado na Figura 3.13) que é formado pela interferência construtiva e destrutiva da luz [19].

O sinal pode ser dado da seguinte forma:  $I(x)$  é a intensidade do feixe medido no detector e  $B(\nu)$  é a intensidade da fonte de radiação em função da frequência ( $\nu$ ) [48]. A equação do sinal no detector de uma fonte monocromática é dada por:

$$I(x) = B(\nu) \cos 2\pi\nu x \quad (3.18)$$

Em uma fonte policromática, a intensidade é dada pela soma dos cossenos das ondas que contribuem para a frequência [48]. Desse modo, a equação da intensidade é dada por:

$$I(x) = \int_0^{+\infty} B(\nu) \cos 2\pi\nu x \, d\nu \quad (3.19)$$

O interferograma contém todas as informações fornecidas pelo espectrômetro, porém os dados são apresentados de forma inviável para as análises. Uma vez que o interferograma é

formado pela soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequências que chegam ao interferômetro [48]. Por isso as frequências são decodificadas pela transformada de Fourier, todas as informações contidas no interferograma são transformadas em espectro, através de um software computacional, onde as intensidades são associadas as suas respectivas frequências [48].

### 3.4.3. Espectroscopia Raman

Diferentemente da espectroscopia no infravermelho, que está associada com a absorção de radiação infravermelha, a espectroscopia Raman está relacionada com o espalhamento da radiação pela matéria [18].

Quando uma radiação eletromagnética (luz) monocromática incide sobre uma matéria, ela pode interagir e ser espalhada. Essa condição de espalhamento que a luz pode sofrer é dada de duas formas: o espalhamento inelástico e o espalhamento elástico. O fenômeno mais provável de acontecer é o espalhamento elástico, também conhecido como o espalhamento Rayleigh [17]. Nesse espalhamento a radiação espalhada possui a mesma energia que a incidente [19]. Não é possível obter nenhuma informação sobre a composição da amostra analisada.

O espalhamento inelástico, por outro lado, acontece quando o fóton é espalhado com energia diferente de sua energia inicial, esse espalhamento é conhecido como espalhamento Raman e nele é possível obter informações importantes sobre a composição molecular da amostra. Esse último se divide em dois tipos: o espalhamento Stokes no qual a frequência da radiação espalhada é menor do que a incidente [42,45] e o espalhamento Anti-Stokes onde a frequência espalhada é maior do que a incidente [19]. A Figura 3.14 ilustra o princípio de espalhamento da radiação pela matéria. Onde  $\nu_0$  é a frequência da radiação incidente e  $\nu_0 \pm \nu_v$  é a frequência da radiação espalhada pela amostra.

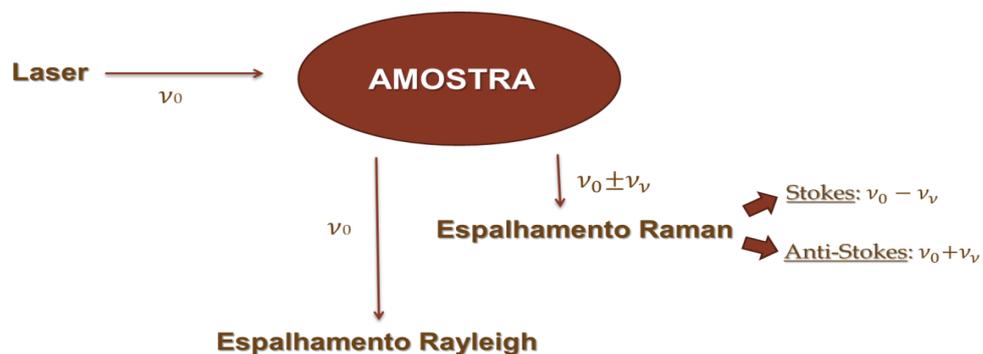
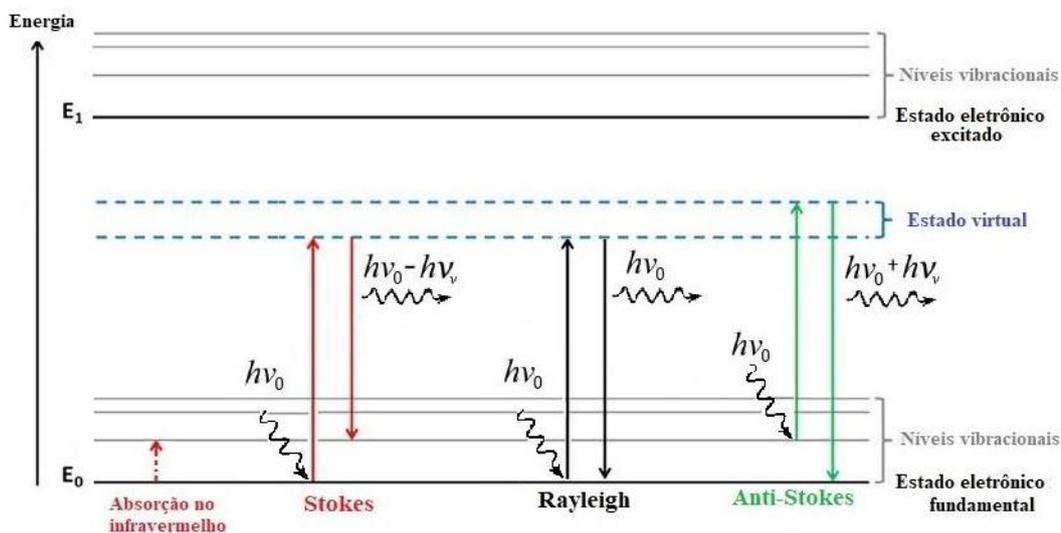


Figura 3.14: Esquema ilustrativo do espalhamento da radiação pela matéria.

O espalhamento Raman pode ser explicado quanticamente como esquematizado no diagrama da Figura 3.15. A energia fornecida pela luz incidente pode não ser suficiente para excitar as moléculas do estado fundamental a um estado eletrônico excitado, assim a molécula é levada a um estado virtual entre os dois estados [19].



**Figura 3.15:** Esquema dos mecanismos de espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes. Figura reproduzida pelo próprio autor

A Figura 3.15 mostra esquematicamente os tipos de espalhamento através das transições entre os estados vibracionais de uma molécula. No espalhamento Rayleigh ao incidir com a molécula do material, o fóton com energia  $h\nu_0$  excita a molécula que está inicialmente no estado fundamental e é levada para um estado virtual, permanecendo neste por alguns instantes, logo após ela decai para o estado fundamental. Com isto elas emitem fótons de mesma energia  $h\nu_0$  que os fótons incidentes [19,45].

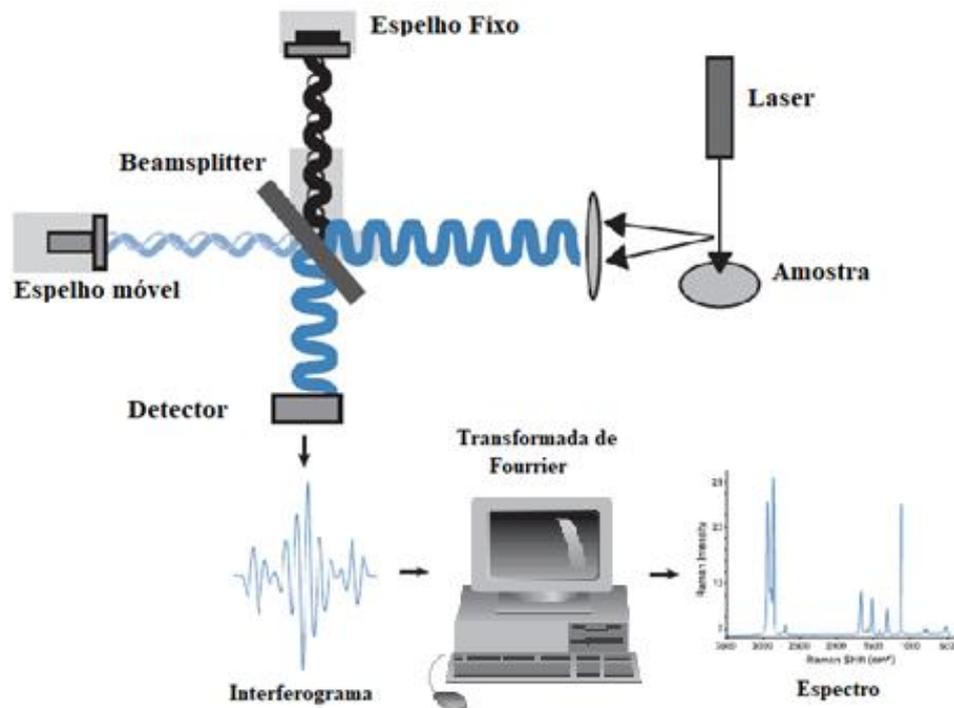
No espalhamento Raman Stokes, o fóton incidente com energia  $h\nu_0$  colide com a molécula que se encontra no estado fundamental e a leva para um estado virtual, onde permanece por um curto período de tempo e em seguida decai para um nível vibracional excitado. Ao decair ocorre a emissão de um fóton de energia  $h(\nu_0 - \nu_v)$ , menor do que a do incidente [19,45].

No espalhamento Raman Anti-Stokes, o fóton encontra a molécula já num nível vibracional excitado e após a interação, a molécula se dirige para o estado virtual e em seguida ela decai para o estado fundamental. Essa diferença de energia entre os níveis vibracionais é cedida ao fóton, que é espalhado com energia  $h(\nu_0 + \nu_v)$  maior do que o fóton incidente [17,42].

### 3.4.3.1. FT-Raman

A espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) é uma das principais técnicas empregadas para obter espectros Raman. Os espectrômetros FT-Raman utilizam um interferômetro de Michelson para detectar a radiação espalhada pela amostra [49]. É emitida uma radiação monocromática com comprimento de onda  $\lambda = 1064nm$  por lasers atuando na região do infravermelho próximo.

Na Figura 3.16 é apresentado um esquema que exemplifica o princípio básico de funcionamento do FT-Raman.



**Figura 3.16:** Diagrama esquemático do FT-Raman. Figura retirada da referência [49].

Um laser emite uma radiação que incide em uma amostra que está localizada em um porta amostras alinhado com o mesmo. A radiação espalhada pela amostra é direcionada a um interferômetro de Michelson (cujo funcionamento já foi explicado na seção 3.4.1.1.). Após passar pelo interferômetro é captado por um detector gerando um interferograma. O sinal do interferograma não é prontamente interpretado, uma vez que é gerado um único espectro contendo todas as frequências individuais da radiação espalhada [49,50]. Então, elas são decodificadas utilizando a transformação de Fourier. A transformação é realizada por um software no computador e as informações espectrais desejadas são fornecidas.

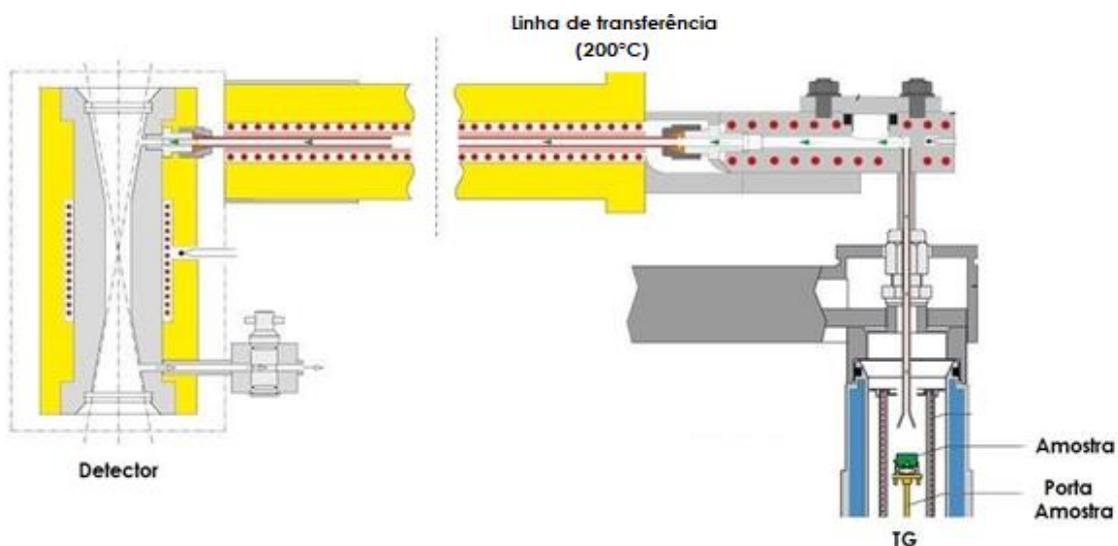
Essa técnica tem se mostrado como ferramenta potencial na caracterização de alimentos, permitindo a identificação de compostos químicos presente no material. No entanto, quase

não são encontrados trabalhos na literatura que utilizam essa técnica em amostras de cafés, dessa forma o presente trabalho é inovador e promissor na caracterização de amostras de cafés.

### 3.5. Análise dos gases envolvidos (EGA)

Durante a análise termogravimétrica as amostras são submetidas a altas temperaturas, e começam a se decompor termicamente, durante esse processo de degradação são liberados diversos voláteis, estes podem ser caracterizados e quantificados pela análise de gases envolvidos (EGA), técnica na qual determina a natureza e a quantidade dos produtos voláteis formados durante a degradação térmica de materiais. As análises de termogravimetria acopladas à espectroscopia no infravermelho permitem analisar os gases desprendidos durante as etapas de decomposição térmica dos compostos do material.

A Figura 3.17 mostra o esquema de acoplamento dos equipamentos de análises termogravimétricas e de FT-IR através de uma linha de transferência.



**Figura 3.17:** Diagrama esquemático do acoplamento TG/FT-IR. Figura retirada [51].

Os gases liberados durante a degradação térmica das amostras (pela técnica TG) saem com temperaturas elevadas e se dirigem para uma linha de transferência no qual são resfriados. Em seguida eles são direcionados para uma câmara e interagem com o feixe de radiação, que sofreu interferência construtiva, no interferômetro de Michelson. Ao interagirem com a radiação as moléculas dos gases absorvem parte desta radiação e a outra porção da mesma é transmitida por elas saindo da câmara e sendo captadas pelo detector onde

é gerado o interferograma. Logo após, é aplicada a transformada de Fourier e finalmente é gerado o espectro dos produtos voláteis. Eles podem ser comparados com os espectros de referência encontrados na literatura, para identificar os compostos químicos presentes na amostra [52].

As análises feitas a partir da combinação das técnicas TG/FT-IR tem sido de suma importância no estudo dos gases desprendidos durante os processos de degradação térmica em inúmeros materiais. As técnicas são ferramentas valiosas para caracterização dos voláteis liberados durante o processo de decomposição de matérias. Entretanto, não foi encontrado na literatura trabalhos empregando a combinação dessas técnicas para a análise dos gases em amostras de cafés.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Amostras

#### 4.1.1. Matéria prima

Foram utilizadas quatro amostras de cafés do tipo arábica, das quais três foram fornecidas por diferentes produtores rurais da Zona da Mata Mineira. A quarta foi obtida em um centro comercial da cidade de Juiz de Fora, já torrada e em pó. É importante ressaltar que as amostras fornecidas pelos produtores rurais estavam na forma de grãos *in natura*. Para a realização das análises (térmicas, espectroscópicas e por difração de raios-X) as amostras foram processadas de forma semelhante: trituradas na forma de pó com o auxílio de um ralador. Na Figura 4.1, são mostrados os grãos de café *in natura* antes de serem processados, o ralador que foi utilizado, e as amostras na forma de pó.



**Figura 4.1:** À esquerda são apresentados os grãos de café *in natura*, no meio o ralador utilizado para processar os grãos, e a direita uma amostra de café *in natura* na forma de pó. Foto retirada pelo próprio autor.

#### 4.1.2. Tratamento térmico

As três amostras de cafés *in natura* foram tratadas termicamente para realizar as análises usando a espectroscopia Raman e as difrações de raios-X. Vários procedimentos foram aplicados para o tratamento térmico, até se chegar a um procedimento ideal. Inicialmente foram testadas diversas temperaturas e tempos, até que foi estabelecido um padrão para os tratamentos térmicos. Utilizou-se um forno tipo mufla modelo LS LOGEN SCIENTIFIC com uma faixa de temperatura que vai desde a temperatura ambiente até

1800°C. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico a temperatura de 220°C, com um tempo de permanência no forno de 15 minutos e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Na Figura 4.2 pode-se observar uma amostra de café *in natura* e a mesma tratada termicamente com os parâmetros descritos anteriormente.



**Figura 4.2:** À esquerda são apresentados os grãos de café *in natura* e a direita os grãos após o tratamento térmico. Foto feita pela professora Zélia Ludwig.

Para as análises, os melhores grãos foram selecionados manualmente quanto a sua coloração e qualidade dos grãos. Depois da seleção os grãos foram processados na forma de pó usando um mini ralador mostrado na Figura 4.1.

Na Tabela 4.1 encontram-se as classificações das amostras de cafés arábicas utilizadas nesse trabalho e que foram separadas por tipo segundo classificação usada na produção de café.

<b>Amostras <i>in natura</i></b>	<b>Amostras tratadas termicamente</b>	<b>Tipo de café</b>
<b>A1</b>	<b>A2</b>	Bebida dura
<b>B1</b>	<b>B2</b>	Bebida dura
<b>C1</b>	<b>C2</b>	Rio
<b>D</b>	-	Rio

**Tabela 4.1:** Classificação das amostras de cafés arábicas utilizadas nesse trabalho quanto ao seu tipo.

Todas as amostras analisadas neste trabalho estavam na forma de pó, com grãos de tamanhos superiores a 200  $\mu\text{m}$ , para estabelecer o tamanho dos grãos os mesmo foram peneirados utilizando uma peneira de análises granulométricas. As amostras de índice 1 estavam *in natura*, as de índice 2 foram tratadas termicamente, sendo que a amostra D foi obtida já torrada pelo fabricante.

## **4.2. Técnicas de caracterização**

### **4.2.1. Análise térmica**

O estudo termoanalítico das amostras foi realizado por meio das técnicas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). As curvas TG e DTA foram obtidas simultaneamente em uma faixa de temperatura entre 30°C e 600°C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, utilizando um equipamento de análise térmica modelo STA 449 F3 Jupiter da marca Netzsch, pertencente ao Centro de Pesquisa em Materiais (CEPEM) do Departamento de Física localizado no Instituto de Ciências Exatas da UFJF. A taxa de aquecimento usada em todas as medidas foi estabelecida em 10 °C/min e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina. Foram realizadas medidas usando as amostras A1, B1, C1 e D. Em cada análise térmica foram utilizadas cerca de (6,3±0,1) mg de massa para cada amostra.

As curvas de DTG foram obtidas através do software gráfico Origin 8.5 desenvolvido pela Originlab, em que foi calculada a primeira derivada das curvas TG. Os dados das curvas de TG e DTA foram tratados utilizando o programa Proteus, onde foi possível calcular a perda de massa total e dos intervalos de temperatura.

### **4.2.2. Difração de Raios-X**

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física (DPF) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), utilizando o difratômetro D8-Discover da marca Bruker com radiação monocromática do tipo Cu-K $\alpha$  (com uma diferença de potencial de 40kV e corrente 13mA) e comprimento de onda de 1,54056 Å. Foram feitas análises de todas as amostras (A1, A2, B1, B2, C1, C2 e D). O difratograma foi coletado no intervalo angular  $2\theta$  de 10° a 40°. Os gráficos apresentados na seção dos resultados foram obtidos pelo Origin 8.5.

### **4.2.3. Espectroscopia FT-Raman**

Para realização da espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro da Bruker FT-Raman modelo RES 100/S, com o laser operando em um comprimento de onda de 1064 nm

no infravermelho próximo, a potência do laser foi de 100 mW. O número de varredura foi de 512 scans e os espectros foram obtidos na região de 200 a 3800  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas no Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) do Departamento de Química da UFJF. Foram feitas análises das amostras A, B e C de índices 1 e 2.

#### **4.2.4. Análises dos gases envolvidos (EGA)**

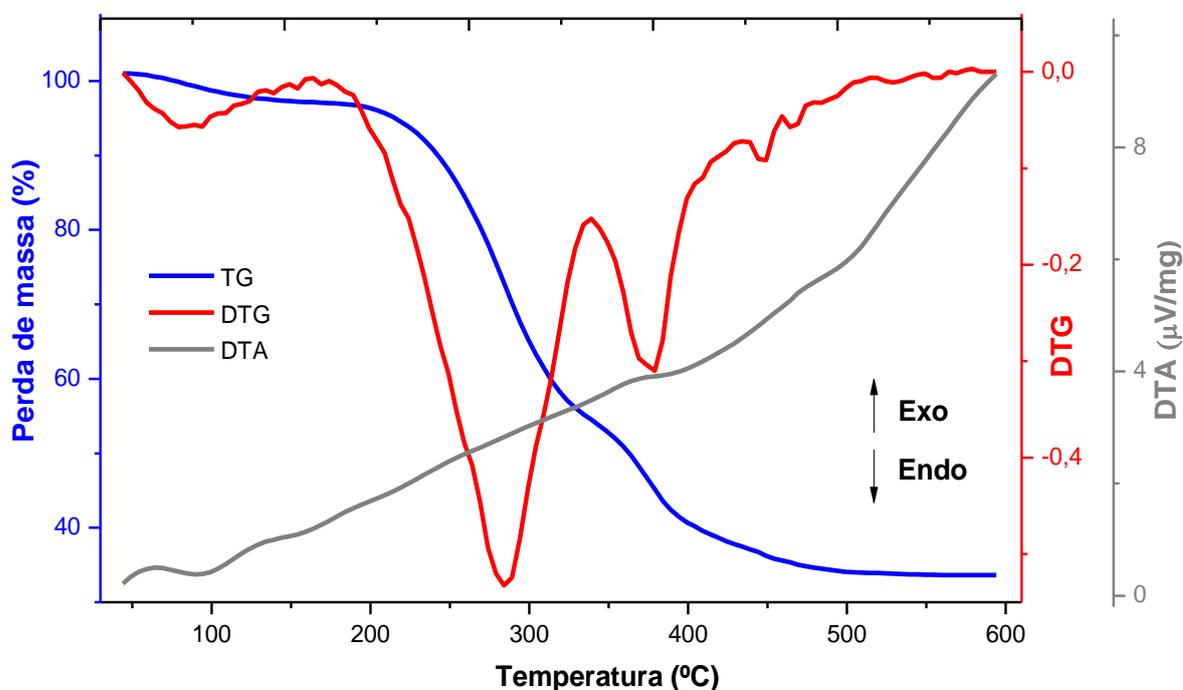
A análise dos gases envolvidos (EGA) por FT-IR, permite a identificação das substâncias voláteis desprendidas das amostras em cada estágio de degradação ocorrido durante a realização das análises térmicas feitas simultaneamente.

Essa medida foi realizada através do acoplamento termogravimétrico do calorímetro que realiza as medidas térmicas com o espectrofotômetro FT-IR. Dessa forma, os parâmetros dessas medidas foram os mesmos utilizados para as análises térmicas, as amostras analisadas usando esse procedimento foram: A1, B1, C1 e D, a massa dessas amostras foi de aproximadamente  $(6,3 \pm 0,1)$  mg, e as medidas foram realizadas na faixa de temperatura entre 30°C e 600°C, o equipamento utilizado foi o espectrômetro TENSOR 27 TGA-IR da marca *Bruker* acoplado com STA 449 Júpter da marca Netzsch, pertencentes ao Centro de Pesquisa em Materiais (CEPEM) do Departamento de Física da UFJF. Operando com uma fonte de luz policromática os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . O programa utilizado para o tratamento de dados foi o OPUS *Data Collection*.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análises térmicas (TG, DTG e DTA)

A Figura 5.1 mostra as curvas de TG, DTG e DTA da amostra C1, onde os eventos térmicos que correspondem às perdas de massa estão evidenciados nas curvas TG/DTG. A perda superficial de água e umidade ocorreu entre as temperaturas 45 e 150°C, nesse intervalo de temperatura a amostra perdeu 3,72% da sua massa inicial. Posteriormente, entre 185 e 340°C a amostra apresentou uma degradação maior, 42,47% de sua massa foi perdida. Nesse intervalo ocorreu a desintegração dos carboidratos e xantinas do café [12,14]. A última etapa do processo de degradação aconteceu entre as temperaturas de 340 e 415°C, restando apenas cinzas e carvão. Nessa etapa a perda foi de 15,34%. As curvas DTA, mostram três eventos endotérmicos: O primeiro ocorre entre as temperaturas 66,5 e 120,5°C correspondendo à liberação de água de umidade. O segundo aconteceu no intervalo de temperatura de 372,5 a 467,2°C pode ser atribuído à desintegração dos carboidratos e xantinas do café. Por fim, o intervalo de temperatura entre 476,3 e 519°C está vinculado com queima dos resquícios de amostra reduzindo a amostra a cinzas e carvão.



**Figura 5.1:** Gráfico das curvas TG/DTG/DTA da amostra C1, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Na Tabela 5.1 foram apresentados os principais intervalos de degradação e os picos de DTG onde as perdas de massa da amostra C1 foram mais intensas.

TG/DTG		
Intervalo (°C)	Massa (%)	Pico (°C)
45 - 150	-3,72	85
185 - 340	-42,47	285
340 - 415	-15,34	378

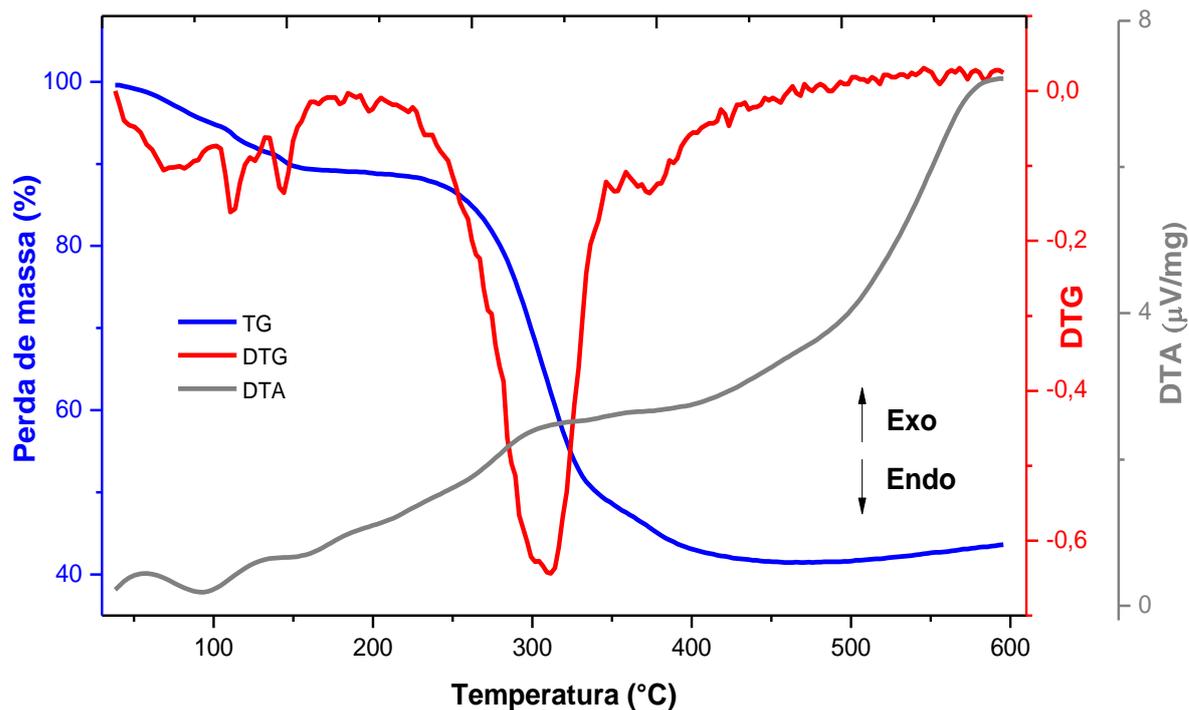
**Tabela 5.1:** Intervalos de temperatura dos picos DTG e perdas de massa da amostra C1.

Os intervalos de temperatura dos eventos endotérmicos e as temperaturas dos picos de DTA da amostra C1 são apresentados na Tabela 5.2.

DTA		
Natureza	Intervalo (°C)	Pico (°C)
Endotérmico	66,5 - 120,5	94,7
Endotérmico	372,5 - 467,2	415
Endotérmico	476,3 - 519	503,5

**Tabela 5.2:** Natureza e intervalos de temperatura dos picos de DTA da amostra C1.

Na Figura 5.2, são apresentadas as curvas TG, DTG e DTA da amostra D. A degradação térmica ocorreu em três etapas e são mostradas nas curvas TG/DTG. A primeira etapa referente à perda de umidade, onde a massa da amostra inicial sofreu uma perda de 10,06%, no intervalo de 45 a 160°C. Na segunda etapa, ocorreu a desintegração de proteínas, polissacarídeos, ácidos e xantinas [14], que correspondeu a uma perda de massa de 40,08%, no intervalo de 230 a 360°C. Por fim, entre as temperaturas de 360 e 415°C, restaram apenas cinzas e carvão, e a perda de massa foi de 5,03%. As curvas DTA, mostraram apenas dois eventos endotérmicos o primeiro entre 65,7 e 121,2°C também pode ser atribuído à perda de água e umidade presentes nas amostras no início de cada ensaio. No segundo evento observou-se uma endoterma larga, que ocorreu entre as temperaturas de 330,9 e 528,2°C, correspondente à desintegração dos componentes do café e teores de cinzas e carvão.



**Figura 5.2:** Gráfico das curvas TG/DTG/DTA da amostra D, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Pela Tabela 5.3 podem-se observar os principais intervalos de degradação e as temperaturas dos picos de DTG da amostra D onde ocorreram as maiores perdas de massa.

TG/DTG		
Intervalo ( $^{\circ}\text{C}$ )	Massa (%)	Pico ( $^{\circ}\text{C}$ )
45 - 160	-10,06	100
230 - 360	-40,80	310
360 - 415	-5,03	375

**Tabela 5.3:** Intervalos de temperatura dos picos DTG e perdas de massa da amostra D.

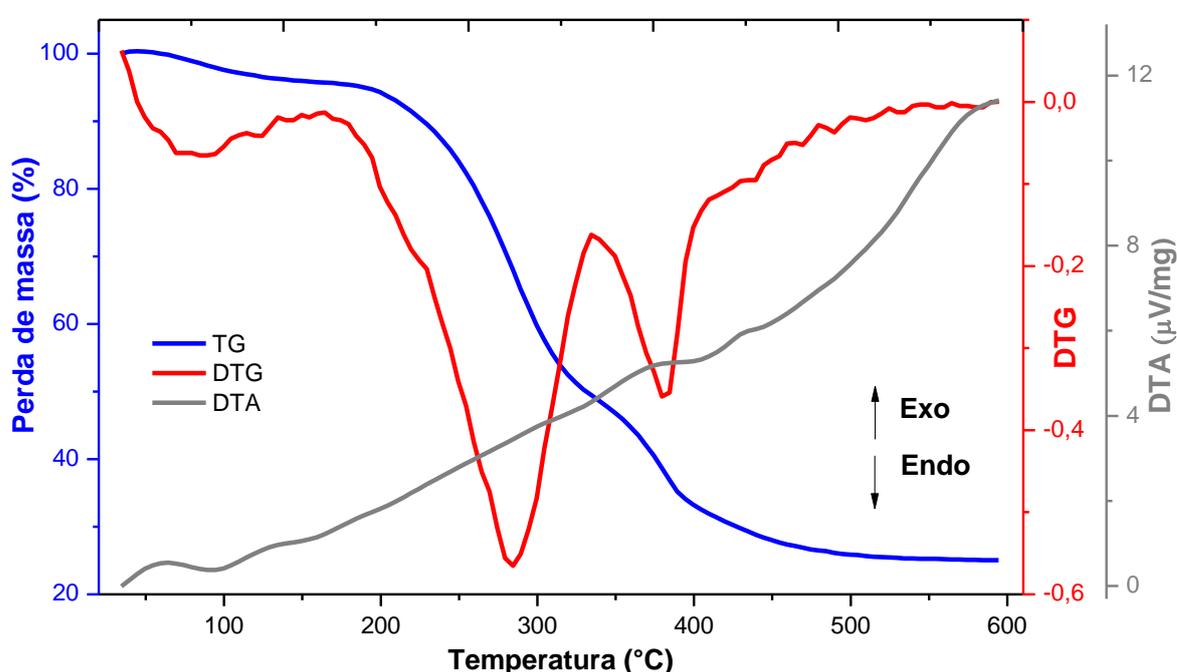
Os intervalos de temperatura dos dois eventos endotérmicos e as temperaturas dos picos de DTA da amostra D são apresentados na Tabela 5.4.

DTA		
Natureza	Intervalo ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pico ( $^{\circ}\text{C}$ )
Endotérmico	65,7 - 121,2	95,3
Endotérmico	330,9 - 528,2	453

**Tabela 5.4:** Natureza e intervalos de temperatura dos picos de DTA da amostra D.

A Figura 5.3 indica as curvas de TG, DTG e DTA da amostra B1, onde é possível observar uma perda superficial de água e umidade entre 45 e 145 $^{\circ}\text{C}$ , e uma perda de 4,38% da

sua massa inicial. Mais adiante, entre 180 e 335°C a amostra apresentou uma degradação maior, pois 47,74% de sua massa foi perdida. Nesse intervalo pode-se afirmar que ocorreu à desintegração dos carboidratos e das xantinas do café [12,14]. A última etapa da degradação aconteceu entre 335 e 415°C, em que se obtiveram cinzas e carvão. Nessa etapa a perda foi de 16,35%. Pelas curvas DTA, foram observados três eventos endotérmicos. O primeiro entre 67 e 125,5°C correspondendo à liberação de água e de umidade. O segundo aconteceu no intervalo de 378 a 425°C, por conta da desintegração dos carboidratos e xantinas do café. Por fim, o intervalo entre 435 e 560°C está vinculado com queima de resquícios de amostra em forma de cinzas e carvão.



**Figura 5.3:** Gráfico das curvas TG/DTG/DTA da amostra B1, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os principais intervalos de degradação e as temperaturas dos picos de DTG onde as perdas de massa da amostra B1 foram mais intensas, são evidenciados na Tabela 5.5.

TG/DTG		
Intervalo (°C)	Massa (%)	Pico (°C)
45 - 145	-4,38	81
180 - 335	-47,74	285
335 - 415	-16,35	381

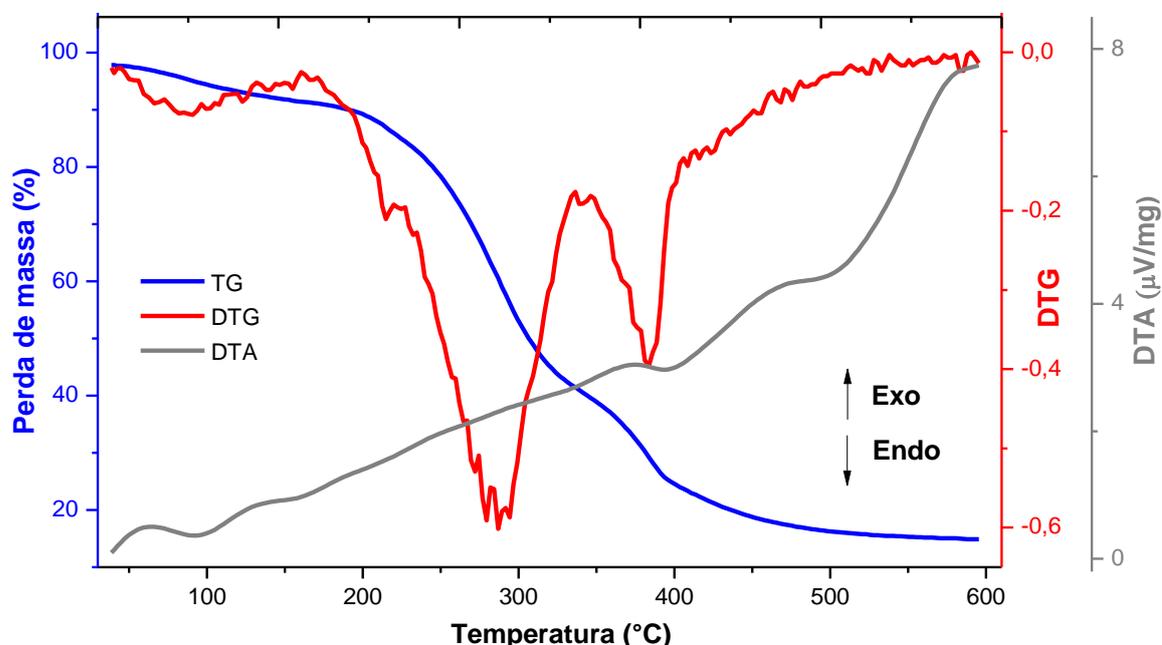
**Tabela 5.5:** Intervalos de temperatura dos picos DTG e perdas de massa da amostra B1.

Na tabela 5.6 é possível observar os intervalos de temperatura dos eventos endotérmicos e as temperaturas dos picos de DTA da amostra B1.

DTA		
Natureza	Intervalo (°C)	Pico (°C)
Endotérmico	67 - 125,5	95
Endotérmico	378 - 425	405
Endotérmico	435 - 560	501

**Tabela 5.6:** Natureza e intervalos de temperatura dos picos de DTA da amostra B1.

Observou-se pela Figura 5.4 que os eventos térmicos relacionados à perda de massa, da amostra A1, também ocorreram em três etapas. A perda superficial de água e umidade ocorreu entre 45 e 155°C, nesse intervalo de temperatura a amostra perdeu 6,07% da sua massa inicial. Logo após, entre 185 e 340°C a amostra sofreu uma degradação maior, pois 49,62% de sua massa foi perdida. Nesse intervalo ocorreu a desintegração dos carboidratos e xantinas do café. A última etapa de degradação aconteceu entre 340 e 410°C, onde se obtiveram apenas cinzas e carvão, a perda foi de 17,71%. Pelas curvas DTA, notou-se três eventos endotérmicos. O primeiro evento ocorreu entre 67 e 125,5°C correspondendo à liberação de água de umidade. O segundo aconteceu no intervalo de 374,2 a 420,3°C foi devido à desintegração dos carboidratos e xantinas do café. E o último, entre 476 e 527°C, está relacionado com a queima de cinzas e carvão da amostra.



**Figura 5.4:** Gráfico das curvas TG/DTG/DTA da amostra A1, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Na Tabela 5.7 são evidenciados os principais intervalos de degradação e os picos de DTG onde as perdas de massa da amostra A1 foram mais intensas.

TG/DTG		
Intervalo (°C)	Massa (%)	Pico (°C)
45 - 155	-6,07	85
185 - 340	-49,62	287
340 - 410	-17,71	384

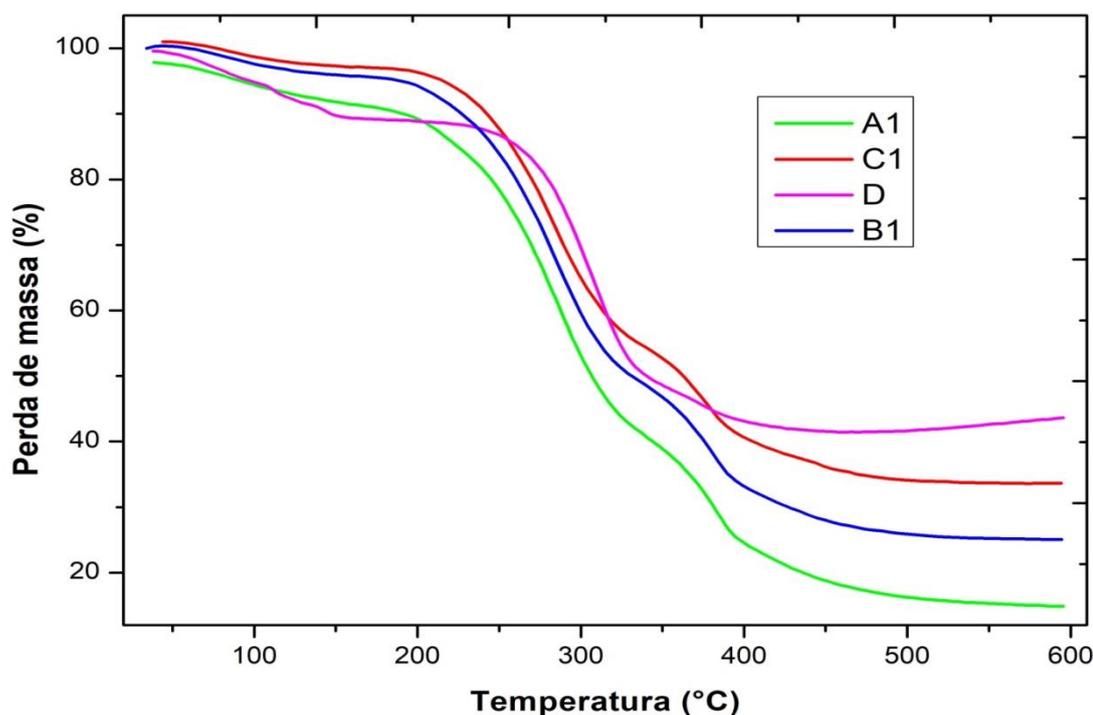
**Tabela 5.7:** Intervalos de temperatura dos picos DTG e perdas de massa da amostra A1.

Os intervalos de temperatura dos eventos endotérmicos e as temperaturas dos picos de DTA da amostra A1 são apresentados na Tabela 5.8.

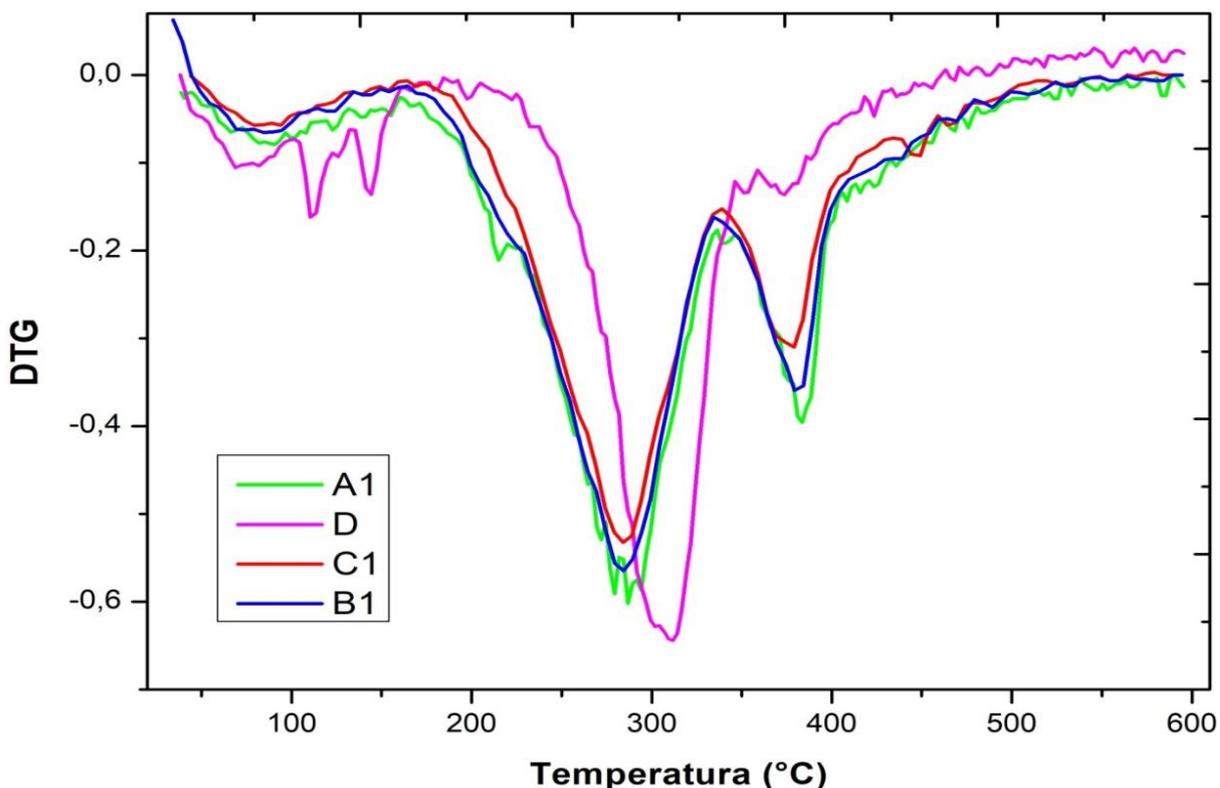
DTA		
Natureza	Intervalo (°C)	Pico (°C)
Endotérmico	67 - 125,5	95
Endotérmico	374,2 - 420,3	397,4
Endotérmico	476 - 527	500,5

**Tabela 5.8:** Natureza e intervalos de temperatura dos picos de DTA da amostra A1.

Para efeitos de comparação e discussão dos resultados das análises térmicas para as diferentes amostras as curvas TG e DTG das amostras A1, B1, C1 e D foram colocadas juntas nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente.



**Figura 5.5:** Gráfico das curvas TG das amostras A1, B1, C1 e D, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figura 5.6:** Gráfico das curvas DTG das amostras A1, B1, C1 e D, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

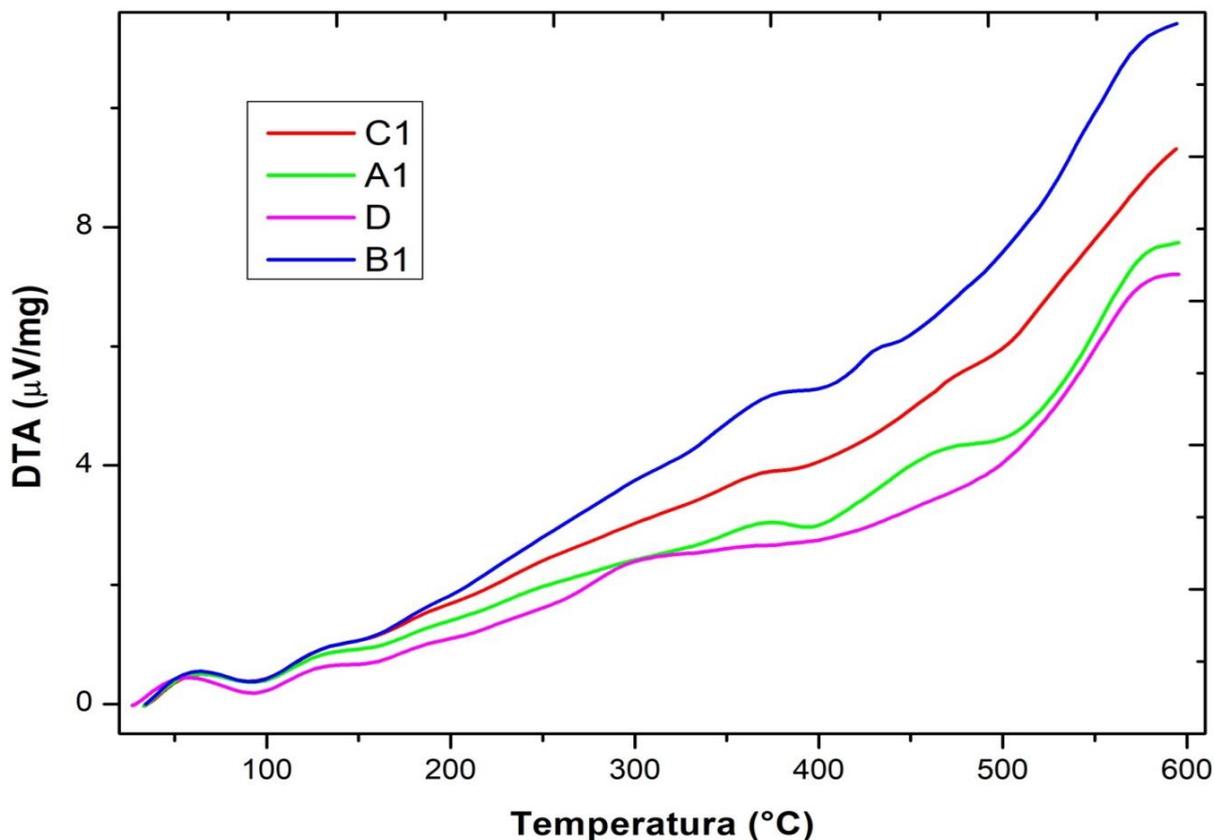
Houve uma grande similaridade nas curvas TG e DTG das amostras de cafés *in natura* (A1, B1 e C1) e café torrado (D). As curvas das amostras de índice 1 apresentaram o mesmo comportamento, dessa forma pode-se sugerir que as mesmas possuem composições idênticas. As curvas de D destoaram um pouco das demais, o que era de se esperar devido ao fato de que o café já havia sido submetido a um processo de torrefação, onde se desconhece o tempo e a temperatura usados no processo. No entanto, é importante notar que os principais eventos de degradação térmica ocorreram em três etapas para todas as amostras. A Tabela 5.9, permite uma boa comparação entre as diferentes amostras, pois é possível ver os valores das perdas de massa para cada intervalo de temperatura das curvas TG/DTG e a perda de massa total para as amostras A1, B1, C1 e D.

TG/DTG				
Amostras	Intervalo (°C)	Perda de massa (%)	Pico (°C)	Perda de massa total (%)
<b>A1</b>	45 - 155	-6,07	85	85,15
	185 - 340	-49,62	287	
	340 - 410	-17,71	384	
<b>B1</b>	45 - 145	-4,38	81	74,94
	180 - 335	-47,74	285	
	335 - 415	-16,35	381	
<b>C1</b>	45 - 150	-3,72	85	66,35
	185 - 340	-42,47	285	
	340 - 415	-15,34	378	
<b>D</b>	45 - 160	-10,06	100	56,29
	230 - 360	-40,80	310	
	360 - 415	-5,03	375	

**Tabela 5.9:** Intervalos de temperatura dos picos DTG e perdas de massa das amostras A1, B1, C1 e D.

É possível observar que os intervalos de temperaturas onde ocorreram as principais perdas de massa são praticamente os mesmos para todas as amostras. O primeiro evento térmico ocorreu entre aproximadamente 45 e 160°C, e está relacionado à desidratação e a perda de umidade e liberação de alguns compostos voláteis. Na segunda etapa, o processo de decomposição térmica das amostras A1, B1 e C1 ocorreu a partir de 180°C e os percentuais de massa perdida foram bem parecidos, já D degradou-se após 230°C, e sofreu uma perda menor quando comparada as demais amostras. Isso se deve ao fato de que quando D passou pelo processo de torrefação houve uma desintegração de alguns compostos, perda de água e voláteis, então era de se esperar uma decomposição menor. O último evento térmico, vinculado com queima de resquícios de amostra em forma de cinzas e carvão, aconteceu entre aproximadamente 335 e 415°C para todas as amostras.

Por fim, para que se possa fazer uma comparação dos resultados a Figura 5.7 reúne as curvas DTA das amostras A1, B1, C1 e D.



**Figura 5.7:** Gráfico das curvas DTA das amostras A1, B1, C1 e D, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

As curvas DTA de todas as amostras também apresentaram grande semelhança no intervalo entre aproximadamente 65 e  $125,5^{\circ}\text{C}$ . Nas amostras A1, B1, e C1 ocorreram três eventos endotérmicos, em D apenas dois. Essa similaridade no intervalo mencionado entre as curvas deve-se ao fato de que quando o café é processado, ele ainda não sofreu uma efetiva decomposição, mas sim perda de água e alguns produtos voláteis. As temperaturas dos picos endotérmicos estão sintetizadas na Tabela 5.10.

Esses resultados sugerem o desenvolvimento de uma metodologia que permita analisar os cafés que foram torrados em condições controladas comparados com aqueles produzidos comercialmente e em larga escala. Trabalhos futuros com diferentes amostras comerciais podem apontar para uma metodologia de controle de qualidade.

DTA			
Amostras	Natureza	Intervalo (°C)	Pico (%)
A1	Endotérmico	67 - 125,5	95
	Endotérmico	374,2 - 420,3	397,4
	Endotérmico	476 - 527	500,5
B1	Endotérmico	67 - 125,5	95
	Endotérmico	378 - 425	405
	Endotérmico	435 - 560	501
C1	Endotérmico	66,5 - 120,5	94,7
	Endotérmico	372,5 - 467,2	415
	Endotérmico	476,3 - 519	503,5
D	Endotérmico	65,7 - 121,2	95,3
	Endotérmico	330,9 - 528,2	453

**Tabela 5.10:** Natureza e intervalos de temperatura dos picos de DTA das amostras A1, B1, C1 e D.

O primeiro pico endotérmico corresponde à desidratação e perda de umidade, como verificado nas curvas de TG e DTG, em todas as amostras ele ocorreu por volta de 95°C. Os cafés *in natura* apresentaram outros dois picos endotérmicos, estes associados à decomposição das amostras e queima de cinzas e carvão. Na amostra D, foi possível verificar apenas mais um evento endotérmico, relacionado com a degradação e queima de resquícios de amostra na forma de cinzas e carvão.

## 5.2. Difração de Raios-X

Os resultados obtidos para as difrações de raios-X de todas as amostras (tratadas ou não) são mostrados no difratograma da Figura 5.8. Nenhum pico de difração foi detectado, ou seja, as amostras não apresentaram estruturas cristalinas, podendo-se concluir que o café é um material amorfo. Os resultados para as amostras de índice 1 estão dentro do esperado visto que as mesmas são orgânicas, no entanto, esperava-se que as amostras de índice 2 e a D pudessem apresentar alguma estrutura cristalina em sua composição, uma vez que quando um material é submetido a tratamentos térmicos pode ocorrer a cristalização do mesmo [21].

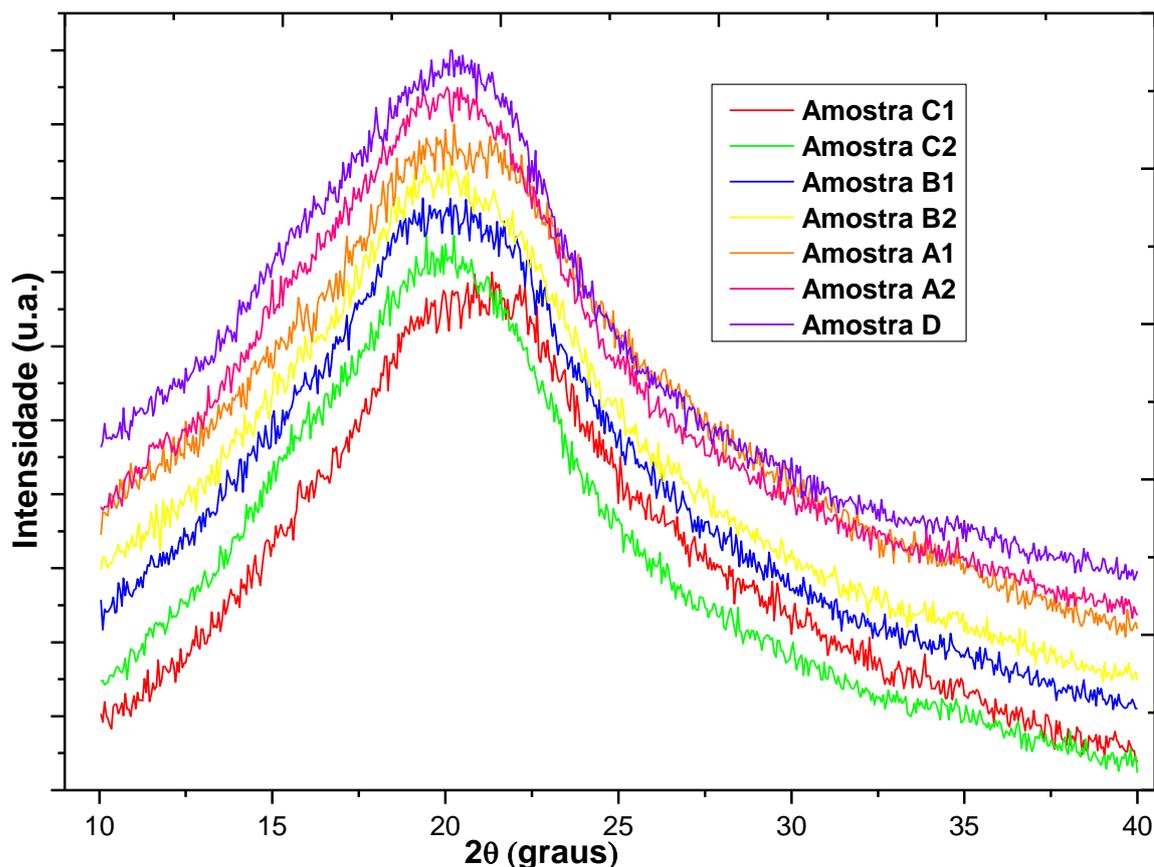


Figura 5.8: Gráfico do difratograma de todas as amostras de cafés (*in natura*, tratadas termicamente e pó de café).

### 5.3. Espectroscopia Raman

Todos os espectros Raman apresentados nesta seção foram obtidos com uma linha de laser  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  em um sistema FT-Raman, conforme descrito na metodologia. A figura 5.9 mostra os espectros Raman das amostras A1, A2, B1, B2, C1 e C2. Todas essas amostras apresentaram espectros semelhantes, diferenciando apenas na intensidade das bandas, o que sugere que todas tem composição semelhante.

A banda observada em  $2920 \text{ cm}^{-1}$  é característica de vibrações de estiramentos simétricos e assimétricos da molécula  $\text{CH}_2$  atribuída a lipídios [53,54]. Os picos localizados em  $1124$  e  $1171 \text{ cm}^{-1}$  se atribuem parcialmente a vibrações em um ciclohexano e as ligações CH e COH [53,54]. A banda encontrada em  $1265 \text{ cm}^{-1}$  é referente a uma distorção no anel fenílico. Os picos indicados nas regiões espectrais  $1608$  e  $1630 \text{ cm}^{-1}$  são associados a um estiramento dos anéis fenílicos e extensões vibracionais de etilenos  $\text{C} = \text{C}$  [53,54], respectivamente. A banda em  $1690 \text{ cm}^{-1}$  é característica de um estiramento da ligação  $\text{C} = \text{C}$  [53,54]. Ainda não foi possível identificar os picos presentes nas regiões  $887$  e  $1450 \text{ cm}^{-1}$ .

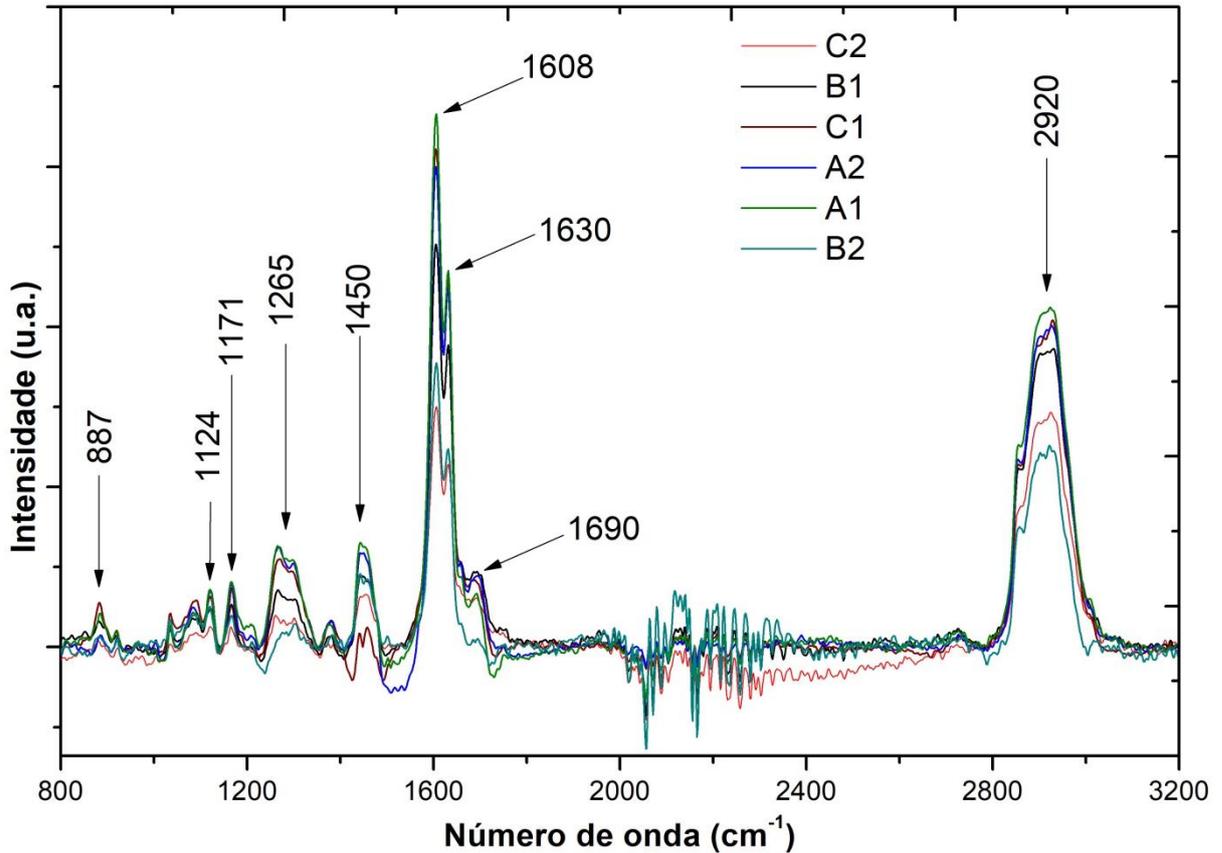


Figura 5.9: Gráfico do espectro Raman das amostras A1, A2, B1, B2, C1 e C2.

A faixa espectral mais significativa situa-se entre  $1000$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  e pela literatura as bandas localizadas nessa região são atribuídas à presença do ácido clorogênico [53], este é um importante constituinte do café [10]. Na figura 5.10, para uma comparação dos resultados encontrados com os da literatura, estão dispostos os espectros Raman (a) das amostras A1, A2, B1, B2, C1 e C2 e o (b) do ácido clorogênico puro retirado da referência [53].

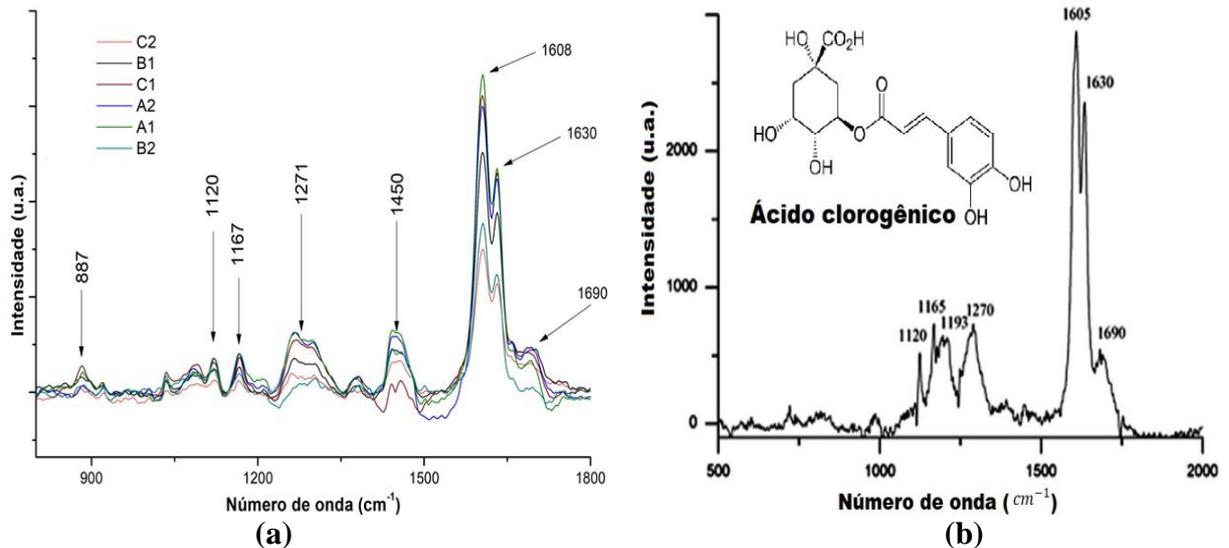


Figura 5.10: Gráficos dos espectros Raman (a) das amostras A1, A2, B1, B2, C1 e C2 na região de  $750$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$  (b) do ácido clorogênico puro, retirado e adaptado da referência [53].

Os resultados para espectroscopia Raman das amostras de café foram eficazes e compatíveis com a literatura. A região compreendida entre  $1000$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  é dominada por bandas Raman do ácido clorogênico (ACG) [53,54] e a faixa espectral que vai de  $2800$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a bandas lipídicas [53,54].

Não houve mudanças perceptíveis nas posições dos picos, a única divergência entre as amostras foi observada na intensidade dos mesmos, essas flutuações de intensidade ocorreram devido à heterogeneidade do ácido clorogênico e a distribuição lipídica das amostras [53,54]. O café *in natura* apresenta um percentual maior de ACG em sua composição que o café torrado [53,54], essa diferença pode ser verificada na intensidade dos picos Raman. A maioria das bandas são mais intensas nas amostras de índice 1 que nas de índice 2.

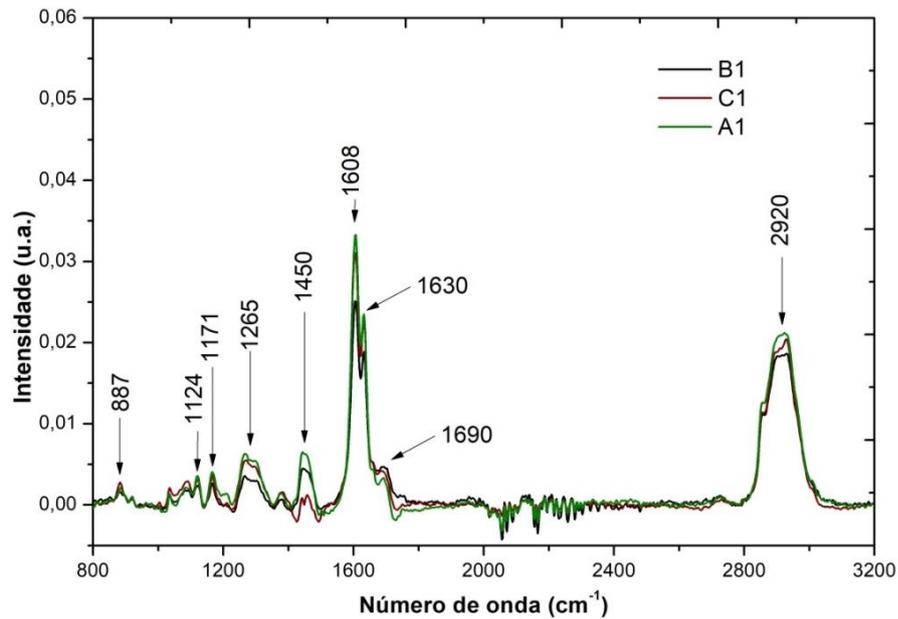


Figura 5.11: Gráfico dos espectros Raman das amostras A1, B1 e C1.

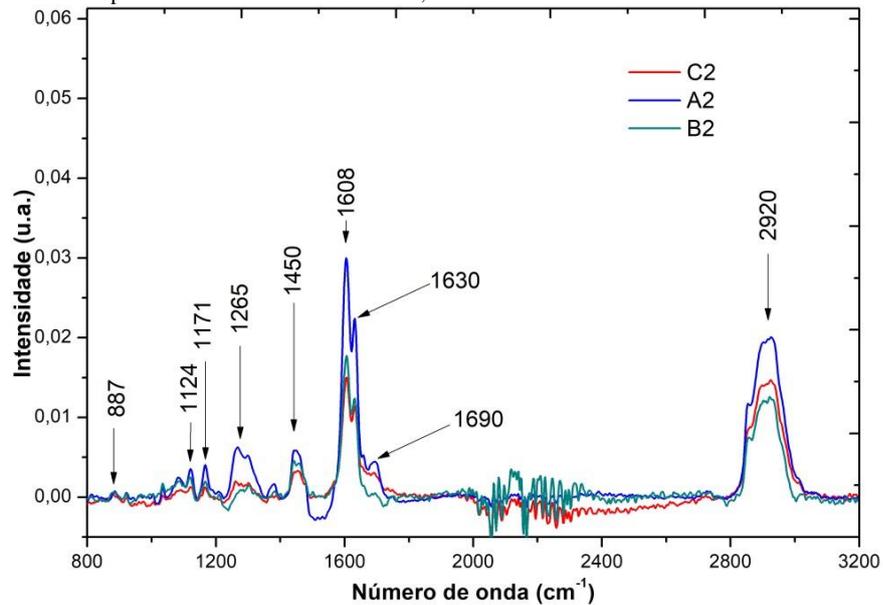
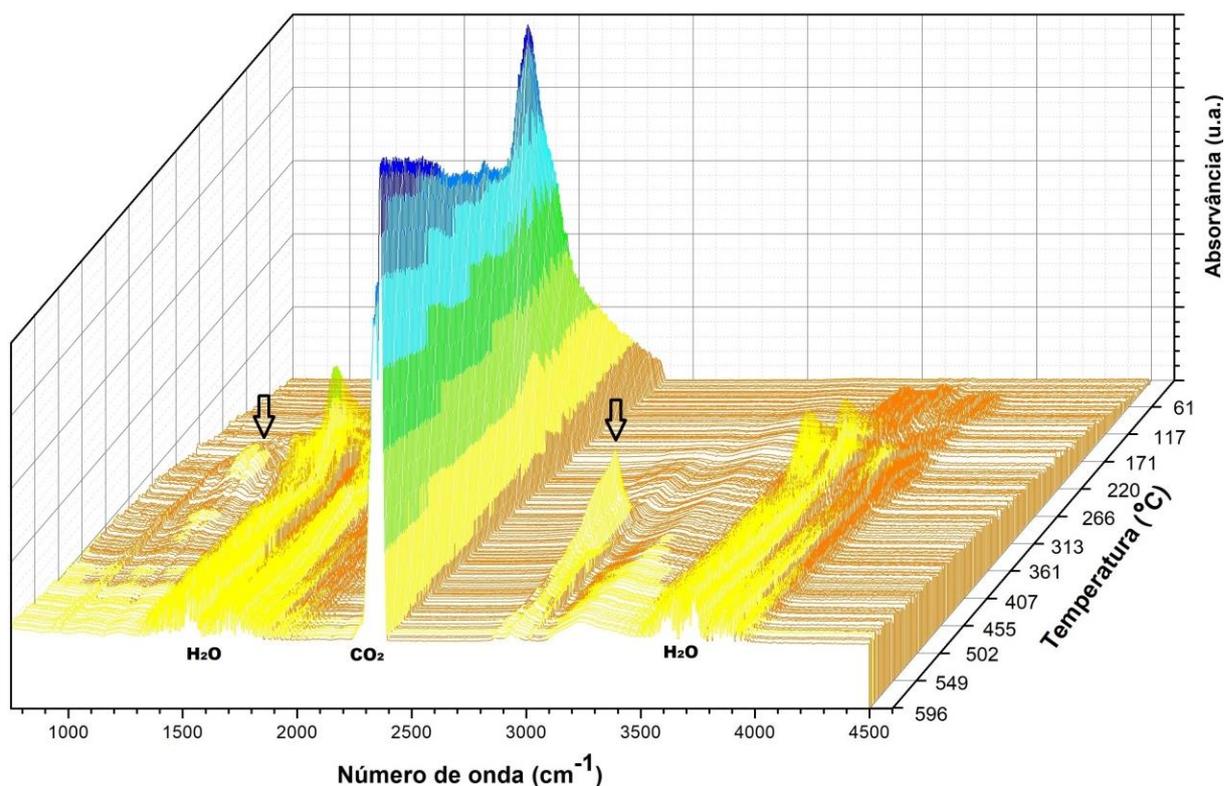


Figura 5.12: Gráfico dos espectros Raman das amostras A2, B2 e C2.

#### 5.4. Análises dos gases envolvidos (EGA)

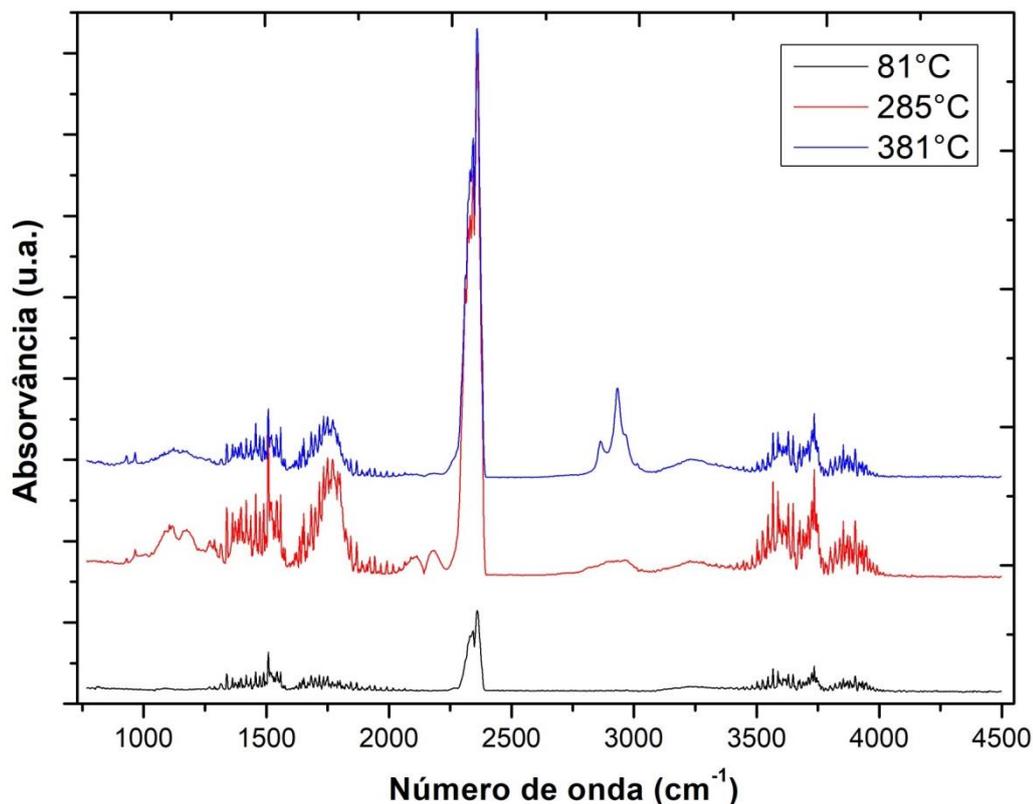
Como mencionado anteriormente, as medidas de análise térmica foram acompanhadas de medidas FT-IR dos gases envolvidos (EGA) durante o processo pirólise das amostras. A identificação desses gases gerados pela decomposição térmica das amostras B1, C1 e D, foi feita a partir da técnica termogravimétrica acoplada com FT-IR e a evolução dos voláteis liberados da amostra B1 pode ser visualizada no gráfico em 3D indicado na Figura 5.13 que relaciona a absorvância em função do número de onda e da temperatura.



**Figura 5.13:** Diagrama em 3D dos voláteis da amostra B1 obtido pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

Analisando os resultados obtidos, foram observadas bandas características da água na região de  $1300$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$  e em  $3400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  relacionadas ao modo de vibração da hidroxila  $O - H$  [52]. O pico de absorção em  $2360\text{ cm}^{-1}$ , característico do modo vibracional  $C = O$ , corresponde ao dióxido de carbono [52]. Uma banda na região de  $1034$  a  $1228\text{ cm}^{-1}$  e uma faixa espectral de  $2830$  a  $3006\text{ cm}^{-1}$ , que estão indicadas por setas na Figura 5.13, ainda não foram identificadas.

Os espectros de absorção dos compostos voláteis liberados da amostra B1 nas temperaturas de pico dos três eventos de perda de massa observados na análise termogravimétrica (TG) são mostrados na Figura 5.14.



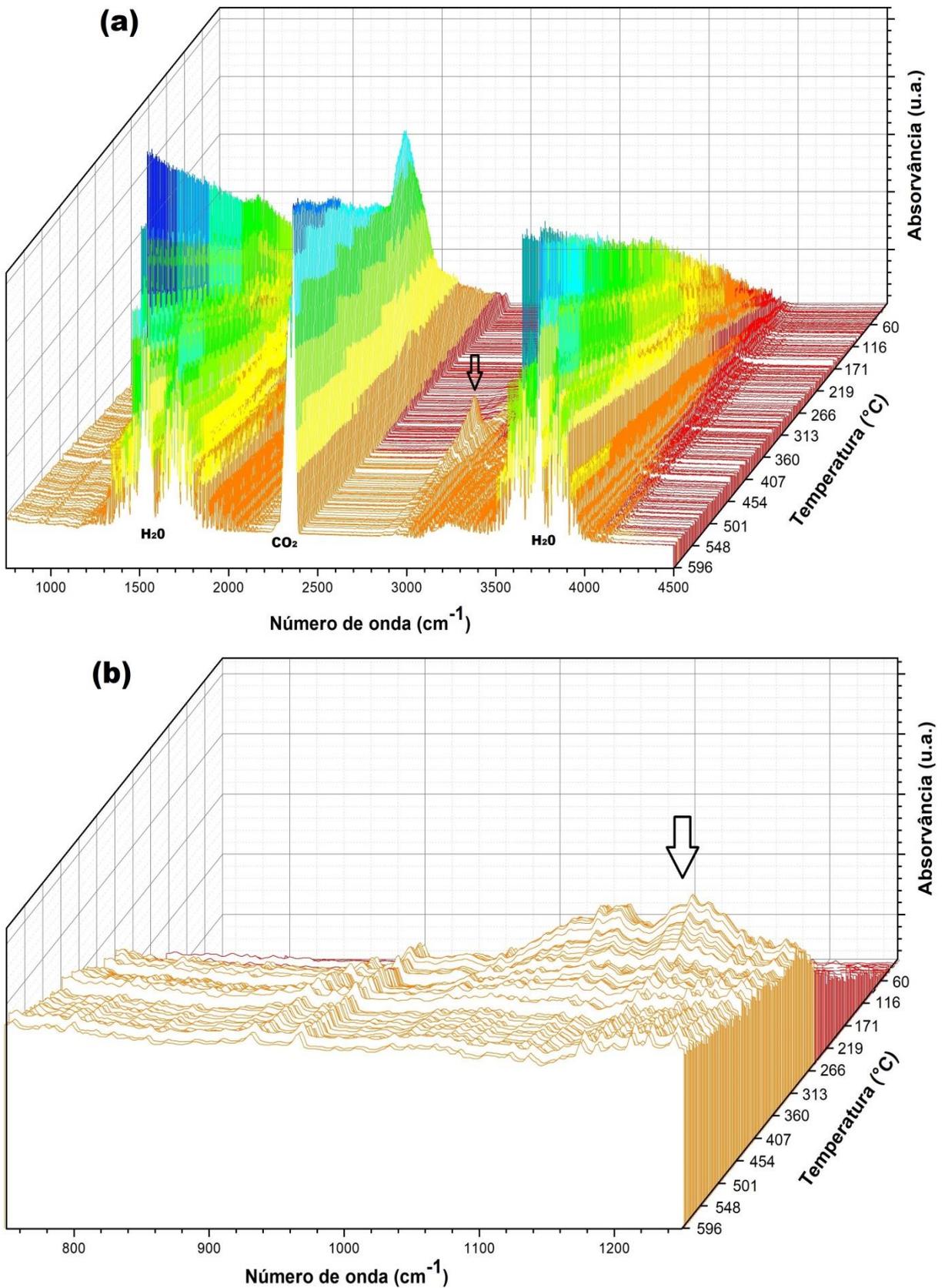
**Figura 5.14:** Espectros de absorção dos voláteis da amostra B1 obtidos pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio, das temperaturas de pico das três etapas de perda de massa obtidas na TG.

Na temperatura de pico de 81°C nota-se a presença das bandas correspondentes à água, confirmando a liberação da mesma. O que está de acordo com o resultado obtido na análise da primeira etapa de perda de massa da curva TG. Um pico de baixa intensidade de dióxido de carbono também foi observado durante essa etapa que não havia sido observado anteriormente na análise termogravimétrica.

Na temperatura de 285°C pode-se notar a presença de modos vibracionais que estão relacionadas com a presença da de água, do dióxido de carbono e também uma banda ainda não identificada que já foi apresentada na Figura 5.13. A presença de água nessa segunda etapa de perda de massa pode estar relacionada à formação da mesma ao longo dos processos de degradação térmica de alguns compostos presentes na amostra. O mesmo é válido para a liberação de CO<sub>2</sub>, uma vez que se trata de um material orgânico. Na última etapa de degradação que ocorreu em 381°C, duas das bandas coincidem com as faixas espectrais da água, a banda entre 2250 e 2400 cm<sup>-1</sup> corresponde à liberação de dióxido de carbono e houve ainda a presença de uma banda entre 2830 e 3000 cm<sup>-1</sup> que não foi identificada.

Os compostos voláteis da amostra C1 estão indicados na Figura 5.15 (a) e (b) mostrando a presença de água e dióxido de carbono. Os dois compostos ainda não identificados na

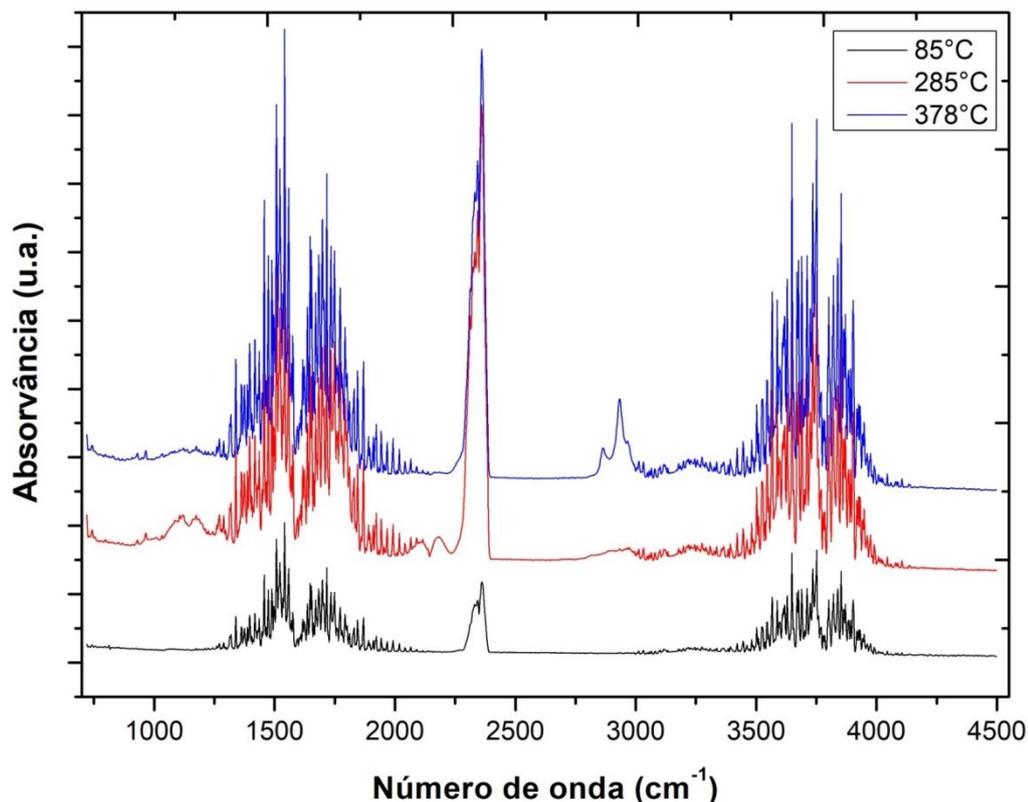
amostra B1 também se mostraram presentes na amostra C1, porém com intensidades diferentes.



**Figura 5.15:** Diagramas em 3D dos voláteis da amostra C1 obtidos pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio (a) na região de 750 a 4500  $\text{cm}^{-1}$  e (b) na região de 750 a 1250  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 5.15(b) mostra a região do espectro que vai de  $750$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  foi construída para para verificar a presença de um dos compostos não identificados, uma vez que não foi possível visualizá-lo ao analisar o espectro completo como indicado na Figura 5.15(a).

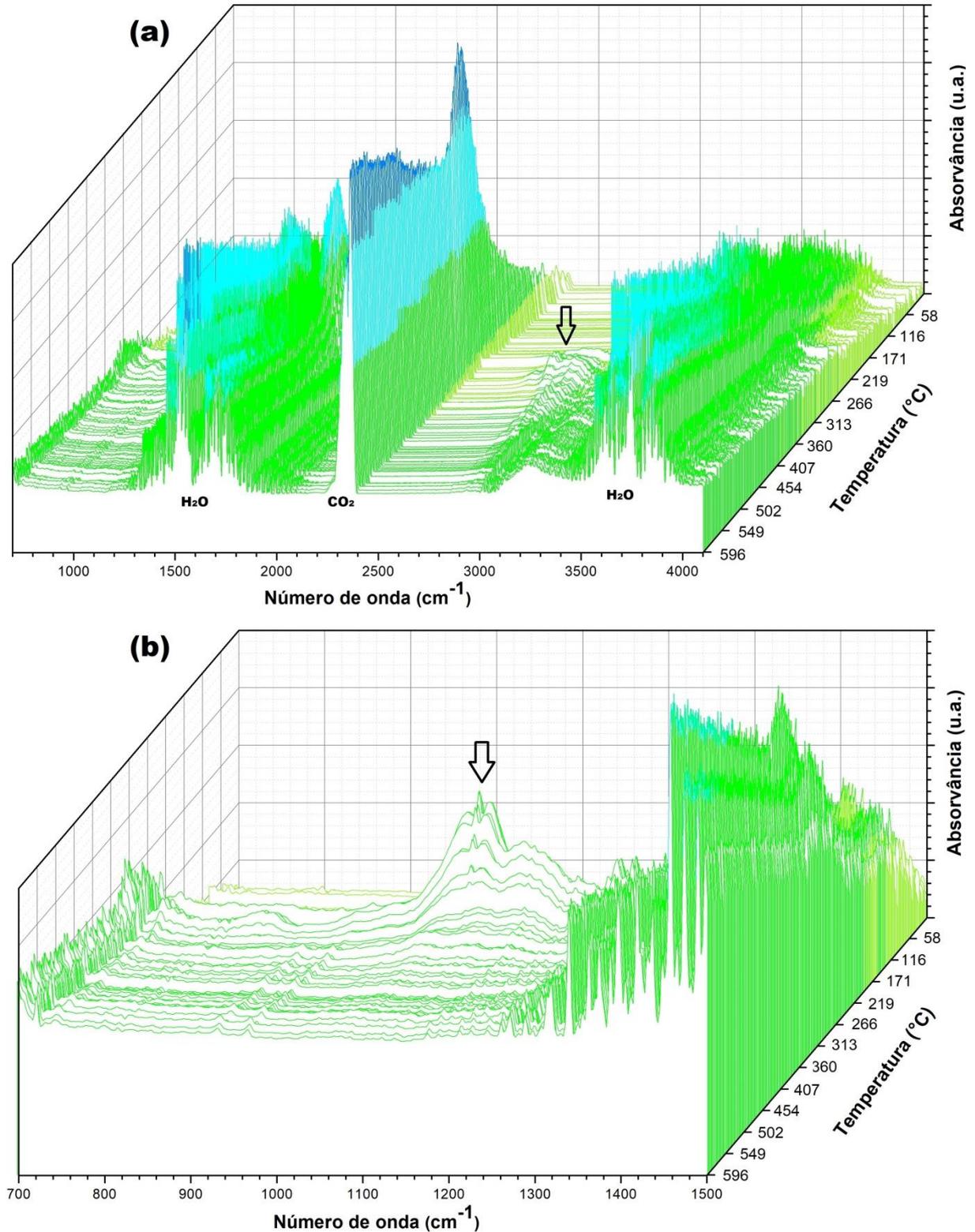
Os espectros de absorção nas temperaturas de pico dos três eventos de perda de massa da amostra C1 estão indicados na Figura 5.16.



**Figura 5.16:** Espectros de absorção dos voláteis da amostra C1 obtidos pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio, das temperaturas de pico das três etapas de perda de massa obtidas na TG.

Nesse caso, como na amostra B1, também se observa a presença de água e de dióxido de carbono na temperatura de  $85^{\circ}\text{C}$ , correspondente à primeira etapa de perda de massa. E a presença desses mesmos voláteis e de um ainda não identificado foi verificada na temperatura de  $285^{\circ}\text{C}$ , segundo evento. E na última etapa de degradação que ocorreu em  $378^{\circ}\text{C}$ , também se notou bandas atribuídas à água e dióxido de carbono e ainda a presença de uma banda não identificada entre  $2850$  e  $3010\text{ cm}^{-1}$ .

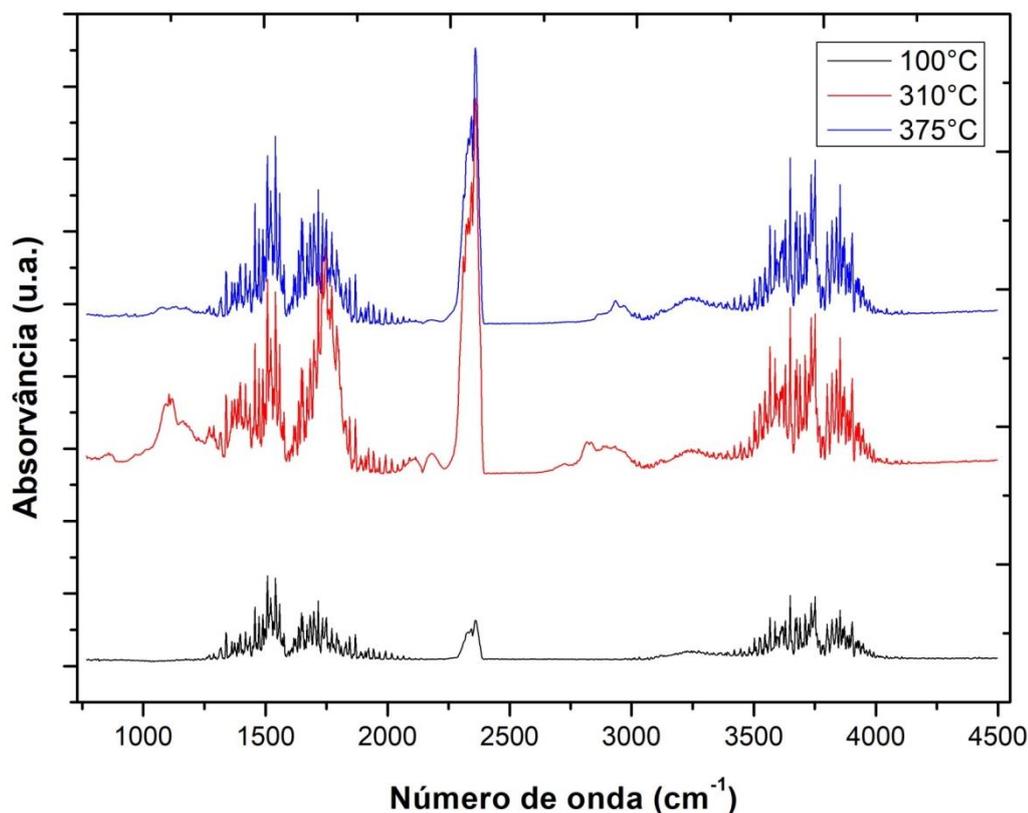
A amostra D apresentou os mesmos gases verificados nas amostras B1 e C1, como indicado na Figura 5.17(a) e (b), porém com intensidades diferentes. Essa similaridade sugere que todas elas apresentam caracteristicamente a mesma composição. As diferenças das intensidades nas bandas de absorção da água podem estar relacionadas com o preparo das amostras, a metodologia de como o café foi secado, e com o tipo de armazenamento utilizado após a obtenção das amostras.



**Figura 5.17:** Diagramas em 3D dos voláteis da amostra D obtidos pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio (a) na região de 700 a 4100  $\text{cm}^{-1}$  e (b) na região de 700 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Do mesmo modo como foi verificado nas amostras B1 e C1, a amostra D apresentou a presença de dióxido de carbono e água, no primeiro evento de perda de massa, e esses mesmos gases e outros voláteis durante a segunda e terceira etapa.

Os espectros de absorção desses gases nas temperaturas de pico de 100°C, 310°C e 375°C estão indicados na Figura 5.18.



**Figura 5.18:** Espectros de absorção dos voláteis da amostra D obtidos pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio, das temperaturas de pico das três etapas de perda de massa obtidas na TG.

Observa-se, assim como nas demais amostras (B1 e C1), a presença de água e dióxido de carbono na temperatura de 100°C, correspondente à primeira etapa de perda de massa. E a presença desses mesmos voláteis e de um ainda não identificado na temperatura de 310°C no segundo evento. E na última etapa de degradação que ocorreu em 375°C, também se notou bandas atribuídas à água e dióxido de carbono e ainda a presença de uma banda não identificada entre 2850 e 3010  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises dos gases envolvidos são de suma importância, uma vez que são análises simultâneas com as termogravimétricas, permitindo a identificação dos gases desprendidos em cada etapa, permitindo ainda que seja feita uma correlação com as perdas de massa e os processos de degradação durante a queima, ou pirólise em atmosfera controlada.

## 6. CONCLUSÕES

As técnicas utilizadas para o estudo do comportamento térmico das amostras de cafés foram eficazes. Conclui-se pela técnica TG/DTG que a degradação das amostras ocorreu em três etapas principais, sendo que a primeira está vinculada com a perda de água e umidade das amostras, o segundo evento térmico está relacionado com decomposição térmica de carboidratos e demais compostos orgânicos e a última etapa de degradação está vinculada com queima de resquícios de amostra em forma de cinzas e carvão. No geral houve uma grande similaridade nas curvas de TG/DTG das amostras de índice 1, a partir disso pode-se sugerir que as amostras apresentam a mesma composição.

Há uma grande semelhança nas curvas DTA das amostras de café *in natura* e torrado, isso ocorreu devido ao fato de que no processo de torrefação que ocorre entre 150 e 200°C, a amostra não sofreu uma efetiva decomposição, mas sim perda de água e alguns compostos. As amostras *in natura* apresentaram três picos endotérmicos que estão relacionados com os eventos de degradação do material. Já a amostra D apresentou apenas dois eventos de natureza endotérmica. Todas as amostras apresentaram o primeiro pico em aproximadamente 95°C que corresponde a desidratação das mesmas.

Pelo acoplamento TG/FT-IR pode-se identificar os gases despreendidos durante a degradação térmica das amostras. Em todas as amostras foi possível verificar a presença de água, CO<sub>2</sub> e outros dois gases que ainda não foram identificados. Pelos espectros de absorção dos gases na temperatura do primeiro pico de DTG, onde ocorreu a primeira etapa principal de perda de massa, confirma-se a liberação de água. Todas as amostras apresentaram espectros semelhantes, variando apenas a intensidade, desse modo pode-se novamente sugerir que as amostras apresentam a mesma composição.

Os resultados para espectroscopia Raman das amostras de café foram eficazes e compatíveis com a literatura. A região entre 1000 e 1800 cm<sup>-1</sup> é dominada por bandas Raman do ácido clorogênico e a faixa espectral de 2800 a 3000 cm<sup>-1</sup> é atribuída a bandas lipídicas. Os espectros foram praticamente idênticos, não houve mudanças perceptíveis nas posições dos picos, a única divergência entre as amostras foi observada na intensidade dos mesmos, essas flutuações de intensidade ocorreram devido à heterogeneidade do ácido clorogênico e a distribuição lipídica das amostras. Pela diferença na intensidade dos picos Raman pode-se concluir que as amostras *in natura* apresentam um percentual maior de ACG em sua composição que o café torrado. A maioria das bandas são mais intensas nas amostras de índice 1 que nas de índice 2.

Pela difração de raios-X nenhuma estrutura cristalina foi observada, concluindo que o material é amorfo.

As técnicas termoanalíticas e espectroscópicas mostram-se como ferramentas potenciais na caracterização de materiais como o café e outros alimentos.

## 7. PERSPECTIVAS

- Pretende-se realizar diferentes tratamentos térmicos nas amostras, variando a temperatura e o tempo, e refazer todas as análises mencionadas nesse trabalho utilizando os mesmo parâmetros de medidas.
- Fazer *blends* de cafés com outros produtos (como o milho e a própria casca do café), com o propósito de detectar fraudes nas amostras.
- Realizar medidas de cromatografia líquida e espectroscopia de dispersão por energia (EDS) para complementar as técnicas utilizadas e analisar a composição da amostra.

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] TAUNAY, Afonso d'Escragno. **História do café no Brasil**. Dep. Nacional do café, 1939.
- [2] MARTINS, Ana Luiza. **História do café**. Editora contexto, 2012.
- [3] A história do café: Origem e trajetória. Disponível em: <<https://www.brasitaliacafe.com.br/anexos/880/27711/a-origem-do-cafe-pdf>>. Acesso em: 20 de maio de 2019.
- [4] BALLESTEROS, L. F.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 12, p. 3493-3503, 2014.
- [5] ABIC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ. Disponível em: <<http://abic.com.br/>>. Acesso em: 03 de junho de 2019.
- [6] Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/17987068/a-importancia-do-cafe-nosso-de-todos-os-dias>>. Acesso em: 03 de junho de 2019.
- [7] ALVES, R. C.; CASAL, S.; OLIVEIRA, B. Benefícios do café na saúde: mito ou realidade? **Química Nova**, v. 32, p. 2169-2180, 2009.
- [8] ALVES, R. C. et al. Discrimination between arabica and robusta coffee species on the basis of their tocopherol profiles. **Food Chemistry**, v. 114, n. 1, p. 295-299, 2009.
- [9] BARBIN, D. F. et al. Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview. **Food Research International**, v. 61, p. 23-32, 2014.
- [10] MARTINS, Vítor de Carvalho. Investigação sobre um Método de Detecção de Adulterantes em Café por CLUE-EM-EM. 2017.
- [11] MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Química nova**, v. 28, n. 4, p. 637, 2005.
- [12] PEREIRA, Cristiane Ansbach. Caracterização termoanalítica de café “*in natura*”, café processado, borra de café, café solúvel e óleo de café “*in natura*”. 2005.
- [13] REIS, Nádia. Detecção de adulteração de café torrado e moído com cascas de café e milho por espectroscopia no infravermelho. 2012.
- [14] PEREIRA, C. A.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M. A. S. Estudo Termoanalítico (TG, DTG e DSC) dos Cafés In Natura e Processados. **Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias**, v. 11, n. 1, p. 61-66, 2005.

- [15] IONASHIRO, Massao; GIOLITO, I. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
- [16] DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. **São Carlos: IQSC**, 2012.
- [17] ANDO, Rômulo Augusto. Espectroscopia vibracional, Raman ressonante e eletrônica de nitroderivados em sistemas conjugados. 2005.
- [18] SALA, Oswaldo. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. 1996.
- [19] DA SILVA, Cristiano Balbino. Estudo das propriedades vibracionais do diterpeno C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> e da xantoxilina C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e cálculos DFT. 2012.
- [20] FUJITA, Alessandra Keiko Lima. Crescimento e caracterização óptica de cristais de L-Asparagina pura e L-Asparagina irradiada. 2012.
- [21] BATISTA, A. C. et al. Caracterização química e estrutural do quartzo. **32 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009.
- [22] SERPA, F. F. Historia del café. **Boletín Cultural y Bibliográfico**, v. 7, n. 09, p. 4, 1964.
- [23] AMAMO, A. A. Coffee Production and Marketing in Ethiopia. **European Journal of Business and Management**, v. 6, n. 37, p. 109-121, 2014.
- [24] A história do café no mundo. Disponível em: <<https://www.clubecafe.net.br/historia-cafe>>. Acesso em: 03 de junho de 2019.
- [25] HISTÓRICO e cultura do café. Disponível em: <[www.sindicafe-mg.com.br](http://www.sindicafe-mg.com.br)>. Acesso em: 03 de junho de 2019.
- [26] TOLEDO, J. L. B.; BARBOSA, A. T. Classificação e degustação do café. **Brasília: Sebrae**. 1998.
- [27] KEW - ROYAL BOTANICAL GARDENS. *Coffea arabica* (Arabica coffee). 2016. Disponível em: <<http://www.kew.org/science-conservation/plants-fungi/coffee-arabica-arabica-coffee>>. Acesso em: 20 de maio de 2019.
- [28] NARITA, Y.; INOUE, K. Review on utilization and composition of coffee silverskin. **Food Research International**, v. 61, p. 16-22, 2014.
- [29] GONZALEZ-RIOS, O. et al. Impact of “ecological” post-harvest processing on coffee aroma: II. Roasted coffee. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 3–4, p. 297-307, 2007a.
- [30] BLOG Villa Café. Disponível em: <<https://villacafe.com.br/blog/saiba-mais-sobre-os-segredos-da-torrefacao-de-cafe/>>. Acesso em: 09 de junho de 2019.

- [31] PARRAS, P. et al. Antioxidant capacity of coffees of several origins brewed following three different procedures. **Food Chemistry**, v. 102, n. 3, p. 582-592, 2007.
- [32] BUENA VISTA CAFÉ. Disponível em: <http://buenavistacafe.com.br/blog/2017/01/18/a-ciencia-da-torra/>>. Acesso em: 09 de junho de 2019.
- [33] ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488-495, 2012.
- [34] REDGWELL, R.; FISCHER, M. Coffee carbohydrates. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, p. 165-174, 2006.
- [35] FRANCA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; OLIVEIRA, S. D. Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. **LWT - Food Science and Technology**, v. 38, n. 7, p. 709-715, 2005.
- [36] PEREIRA, Thereza Mylene de Moura. Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de Hormônios bioidênticos (estriol estradiol). 2013.
- [37] MATOS, J. do R.; MERCURI, L.; BARROS, G. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. **STORPIRTIS, S. et al. Biofarmacotécnica. Guanabara Koogan**, p. 32-65, 2009.
- [38] ALCÂNTARA, Ellison Matheus Délio. Desenvolvimento de um biopolímero de fécula de mandioca para isolamento térmico. 2017.
- [39] HARWALKAR, V. R.; MA, C. Y. Thermal Analysis of Foods. EUA: **Elsevier Science Publishers**, 1990, 362 p.
- [40] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-X em cristais. **Universidade Federal do Ceará**, p. 1-20, 2000.
- [41] RICACHENEVSKY, Cleber. Determinação de cloridrato de fluoxetina em medicamentos por espectroscopia vibracional no infravermelho com Transformada de Fourier, 2015.
- [42] CRIVELARO, Francieli. Síntese e caracterização óptica de derivados de acetofenona iodados. 2013.
- [43] BARBOSA, L. C. de A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. **Viçosa: UFV**, v. 189, 2007.
- [44] MAGALHÃES, Diogo Faria. Aplicações da espectroscopia de infravermelho próximo na monitorização de processos farmacêuticos. 2014.
- [45] SOUZA, Francisco Ferreira. Estudo de espalhamento Raman nos ácidos palmítico e esteárico: forma C. 2010.

- [46] HAACK, Micheli de Souza. Análise de matérias por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. 2010.
- [47] PETER W. ATKINS, J. D. P. Físico Química 9th. **Rio de Janeiro: LTC**, 2010.
- [48] FORATO, L. A. et al. A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. **Embrapa Instrumentação-Documentos (INFOTECA-E)**, 2010.
- [49] LONG. D. A. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. **John Wiley & Sons Ltd**, 2002.
- [50] ZHU, X.; XU, T.; LIN, Q.; DUAN, Y. Technical Development of Raman Spectroscopy: From Instrumental to Advanced Combined Technologies. Research Center of Analytical Instrumentation, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, China, 2015.
- [51] Netzsch. Disponível em: < <https://www.netzsch-thermal-analysis.com>>. Acesso em: 20 de maio de 2019.
- [52] MICALLI, Caroline Bevilacqua. Estudo do comportamento térmico dos antibióticos aminoglicosídeos estreptomicina e tobramicina. 2018.
- [53] EL-ABASSY, R. M.; DONFACK, P.; MATERNY, A. Discrimination between Arabica and Robusta green coffee using visible micro Raman spectroscopy and chemometric analysis. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1443-1448, 2011.
- [54] BARRERA, G. S.; LOSADA, J. L.; VARGAS-HERNÁNDEZ, C. Caracterización vibracional por espectroscopia Raman del grano de Café tipo comercial. **Scientia et technica**, v. 18, n. 1, p. 275-279, 2013.