

ESPECTROSCOPIA RAMAN NAS INVESTIGAÇÕES DE AMOSTRAS DE CAFÉ**FILIPE ANTUNES DA SILVA^{1*}, RAFAEL CARLOS ELOY DIAS², CHAHAN YERETZIAN²**

¹ Departamento de ensino – Química – Instituto Federal Catarinense – Câmpus Araquari – filipe.silva@ifc-araquari.edu.br; ² Institute of Chemistry and Biological Chemistry – ICBC – Zurich University of Applied Sciences – ZHAW, Câmpus Wädenswil – Suíça.

ÁREA: (X) Pesquisa; () Extensão **NÍVEL:** () Ensino médio; (X) Superior

RESUMO

O Brasil é o maior produtor de café do mundo. O consumidor nacional mostra atualmente uma busca por bebidas mais finas e requintadas. Neste sentido, novas ferramentas que sejam de fácil operação para o monitoramento de qualidade devem ser desenvolvidas. Neste trabalho, café torrado, café verde e o óleo destes produtos foram testados em diferentes condições utilizando-se a espectroscopia Raman, que tem como vantagens o fácil preparo de amostra e rapidez das análises. O nível de torra não mostrou grande influência, mas potências do *laser* menores produziram espectros com menor influência de fluorescência. O corte transversal do grão verde forneceu resultados que variaram com a região da incidência do *laser* no grão. Porém, o óleo de café verde produziu espectro de fácil interpretação, podendo seus picos serem relacionados com a composição da amostra.

Palavras-chave: efeito Raman; óleo de café; café torrado; café verde; controle de qualidade.

INTRODUÇÃO

O café é o segundo *commodity* de maior importância do mundo, atrás apenas do petróleo. A cadeia produtiva do café proporciona milhões de empregos. O Brasil é o maior produtor e exportador. O café vem ganhando a condição de especialidade em razão das exigências cada vez maiores de qualidade. Os consumidores buscam produtos que possuam características específicas, tais como aromas e corpos diferenciados. Desde a década de 1980, quando foi criado o Selo de Pureza ABIC (Associação Brasileira da Indústria de Café), o Brasil está no movimento desta busca. Neste sentido, Santa Catarina se destaca por uma nova tendência, a de procurar em cafés e bares uma bebida de corpo e aroma mais refinados, como destacou recentemente a ABIC (ABIC, 2015). O controle de qualidade nas indústrias cafeeiras é de grande importância para a padronização do produto desejado. Técnicas físicas (mecânicas e visuais), químicas (testes laboratoriais) e sensoriais são utilizadas em toda a cadeia de obtenção dos produtos do café.

As avaliações químicas se destacam para os produtos acabados, como o óleo do café e o café torrado e moído. O grão verde também é objeto de pesquisa para o estudo, por exemplo, das vias metabólicas de compostos de interesse, especialmente de bioativos como cafeína, ácidos clorogênicos e os diterpenos. Dentro das avaliações químicas utilizadas pelas indústrias processadoras de café, destacam-se as técnicas de cromatografia e espectrofotometria (Preddy, 2015).

Atualmente, a espectroscopia Raman vem ganhando ênfase especialmente pela facilidade de análise e por ter sido pouco explorada para avaliações em café (Rubayiza & Meurens, 2005; Wermelinger *et al.*, 2011; El-Abassy *et al.*, 2011). O efeito Raman baseia-se no espalhamento da radiação *laser* monocromática pela vibração molecular quando estas são acompanhadas de uma variação da polarizabilidade das ligações (Rubayiza & Meurens,

2005). Amostras com composição química diferente irão produzir espectros Raman diferentes, gerando uma impressão digital de cada amostra. Assim, a técnica Raman poderia ser utilizada no monitoramento de qualidade em termos, por exemplo, de identificação de espécies em um *blend*, porcentagem e tipo de defeito de café, nível de torra, etc. De uma forma inédita, este trabalho objetivou comparar as avaliações por Raman de amostras de café torrado, grãos verdes e extratos lipídicos, a fim de se determinar as facilidades e dificuldades das análises.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de café verde (*Coffea arabica*) foram fornecidas pelo Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR. Para a análise da amostra verde, um corte transversal foi feito no grão com o auxílio de um bisturi, imobilizando o grão. Para obtenção do óleo, realizou-se a extração (10 g de amostra moída adicionados de 20 g de sulfato de sódio - desidratante) por equipamento tipo Soxhlet marca Büchi, B-811 (Flawil, Suíça), por 4 h, com solvente *terc*-butil metil éter. Para obtenção das amostras torradas em intensidade *clara* e *média* (perda de peso de 13 % e 17 %, respectivamente), utilizou-se torrador (100 g; temperatura máxima de 200°C; tempo de 6 a 7 min), marca Probat, PRG1Z (Emmerich am Rhein, Alemanha). Para a obtenção dos espectros Raman, foram utilizados os espectrofotômetros: i) Confocal Raman WITec, Alpha 300, *laser* a 532 nm e lente objetiva 20x (Ulm, Alemanha); ii) Skin Analyzer River Diagnostics BV 3510 SCA (Rotterdam, Holanda), acoplado com um microscópio invertido DERM 1000 e com *laser* a 785 nm e 671 nm; iii) FT-Raman Bruker (Billerica, EUA), modelo RFS 100/S, *laser* a 1064 nm. Como na literatura são citados diferentes comprimentos de onda e potência de excitação do *laser*, os testes foram efetuados considerando estas variáveis. Assim, foram avaliados os espectros Raman provocados por um *laser* de excitação a 532, 671, 785 e 1064 nm (este com potência de 50, 100 e 300 mV) com as amostras de grãos de café verde, óleo de café verde e torrado e grãos de café torrado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão destacados nesta seção os resultados com melhor perfil do espectro e mais relevantes. Verificou-se tendência decrescente da resposta Raman com o aumento do número de onda (Figura 1), típico de interferência do fenômeno de fluorescência (El-Abassy *et al.* 2015).

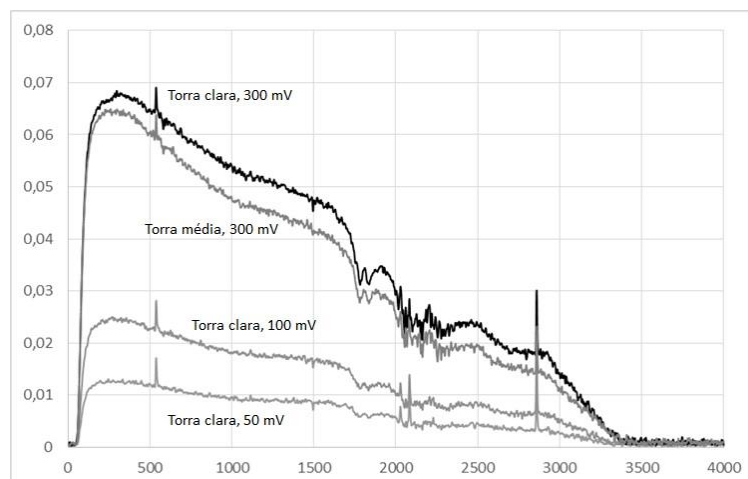


Figura 1 espectros Raman (Abs x número de onda, cm^{-1}) típicos, obtidos a 1064 nm, para amostras de grãos de café torrado em diferentes graus de torra e potência da luz de excitação.

Nota-se a dificuldade em se identificar os picos que pudessem estar relacionados com a composição da amostra em maior potência do *laser* (300 mV); porém, o nível de torra mostrou pouca influência (Figura 1). Nos comprimentos de onda menores, especialmente em 671 nm, ocorria o problema de queima do café quando sob ação do *laser*. A Figura 2 (à dir.) mostra a cavidade provocada. Isto também é um problema para a análise em Raman, visto que é importante não se destruir a amostra para obtenção de resultados confiáveis.

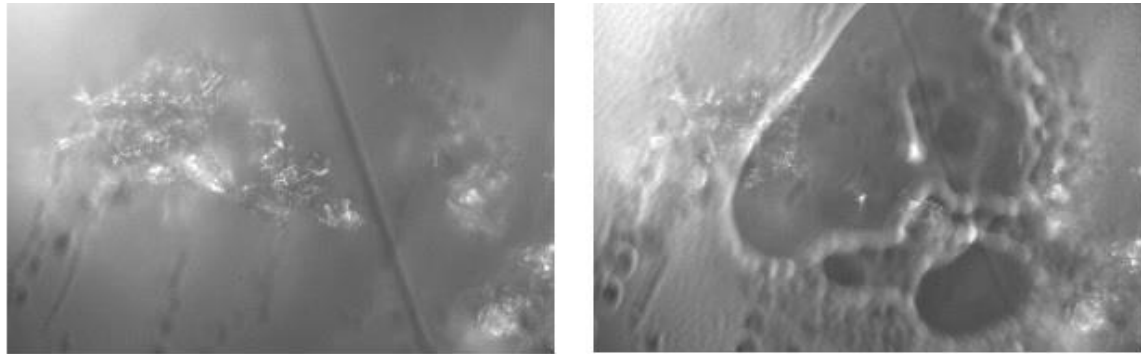


Figura 2 imagens do grânulo de café torrado antes (lado esquerdo) e depois da incidência do *laser* a 671 nm.

Para o grão de café verde, verificou-se que, com o *laser* a 532 nm, o perfil do espectro variou com a região do grão no corte transversal (Figura 3).

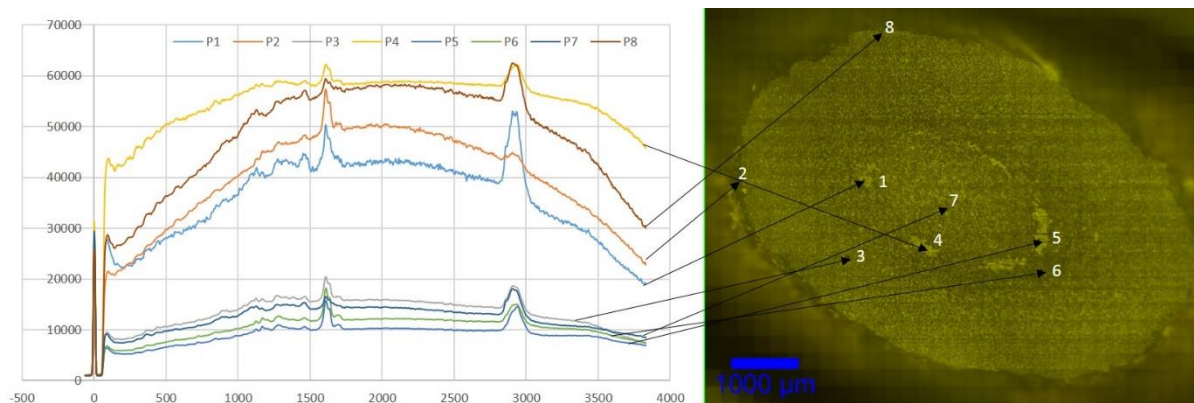


Figura 3 espectros Raman (Abs x número de onda, cm^{-1}) a 532 nm para diferentes posições (P) do corte transversal do grão de café verde (à direita).

Somente o fato de se obter diferentes espectros de um mesmo grão, variando-se a região de onde é feita a leitura, torna difícil a padronização desta avaliação. Os perfis das curvas espectrais Raman (532 nm) da secção do grão verde variaram inclusive em termos de interferência de fluorescência (Figura 3). Como exemplo, as regiões das posições 1, 4 e 5 da figura 3 são aparentemente semelhantes, mas diferem nos perfis produzidos no espectro. Esperava-se um espectro mais semelhante também das regiões 2 e 8, extremos do grão. Porém, a posição 8 apresenta maior interferência de fluorescência, o que prejudica a precisão da identificação dos picos. Em 2011, El-Abassy *et al.* dividiram a superfície do corte transversal do grão de café verde em três regiões e obtiveram diferentes espectros Raman (514,5 nm), objetivando a discriminação de espécies. As diferenças nos espectros foram relacionadas especialmente à heterogeneidade da distribuição dos ácidos clorogênicos e lipídios ao longo do grão.

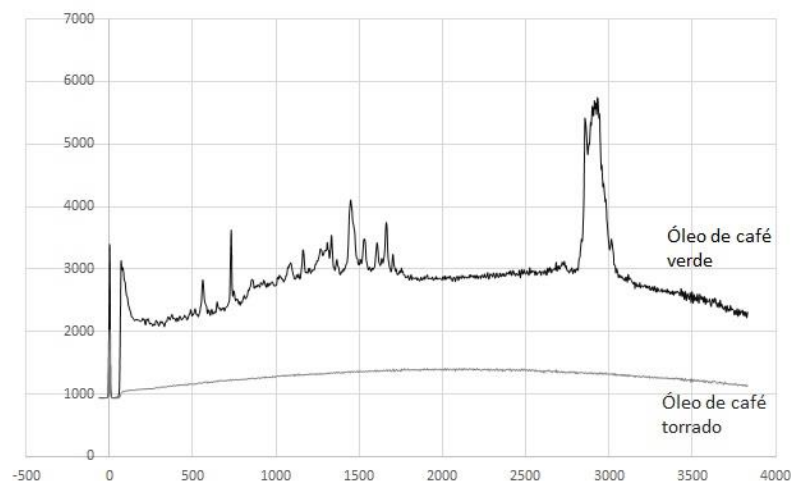


Figura 4 comparação dos espectros Raman (Abs x número de onda, cm^{-1}) de óleo de café verde e torrado.

Os espectros com menor interferência, que mostraram maior definição dos picos foram obtidos para amostras de óleo de café verde a 532 nm, indicando que esta é a avaliação mais informativa (Figura 4). O perfil do espectro do óleo de café verde é semelhante ao apresentado por Wermelinger *et al.* (2011), mostrando os picos de vibrações entre C-C e C-H de lipídios entre 2800 e 3100 $1/\text{cm}$ e de outros grupos orgânicos típicos na região do chamado *finger print*, entre 1200 e 1800 $1/\text{cm}$ (Wermelinger *et al.*, 2011). A baixa qualidade dos espectros do óleo de café torrado provavelmente está relacionada com a extração de pigmentos e outros compostos de grande interferência que foram desenvolvidos na torra.

CONCLUSÕES

As amostras de café torrado, verde e extratos lipídicos foram avaliadas por espectrofotometria Raman em diferentes condições a fim de se desenvolver um instrumento que auxilie no controle de qualidade dos produtos de café. O óleo do café verde em *laser* de excitação a 532 nm produziu espectros mais informativos, com picos definidos e de fácil relação com grupos específicos de moléculas que compõem esta amostra.

REFERÊNCIAS

- ABIC – Associação Brasileira das Indústrias do Café. 2015. Cafeterias de Santa Catarina se especializam e trabalham com café *gourmet*. Disponível online: <http://abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=59&inoid=787> (Acessado em 15/09/2015).
- PREEDY, V.R (org), 2015. **Coffee in Health and Disease Prevention**. 1st ed.; Ed.; Academic Press-Elsevier: London, UK; Single Volume.
- WERMELINGER, T.; D'AMBROSIO, L.; KLOPPROGGE, B.; YERETZIAN, C.; 2011. Quantification of the robusta fraction in a coffee blend via raman spectroscopy: proof of principle. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, (59): 2011.
- RUBAYIZA, A. B.; MEURENS, M.; 2005. Chemical discrimination of arabica and robusta coffees by Fourier Transform Raman Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, (53): 4654-4659.
- EL-ABASSY, R. M.; DONFACK, P.; MATERNY, A.; 2011. Discrimination between Arabica and Robusta green coffee using visible micro Raman spectroscopy and chemometric analysis. **Food Chemistry**, (126): 1443-1448.