

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS**

Cristiane Ansbach Pereira

**CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA DE CAFÉ “*IN NATURA*”,
CAFÉ PROCESSADO, BORRA DE CAFÉ, CAFÉ SOLÚVEL E ÓLEO DE
CAFÉ “*IN NATURA*” .**

**Ponta Grossa
2005**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CRISTIANE ANSBACH PEREIRA

CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA DE CAFÉ “*IN NATURA*”,
CAFÉ PROCESSADO, BORRA DE CAFÉ, CAFÉ SOLÚVEL E ÓLEO DE CAFÉ “*IN
NATURA*”.

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler

Ponta Grossa
2005

CRISTIANE ANSBACH PEREIRA

**CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA DE CAFÉ *IN NATURA*, CAFÉ
PROCESSADO, BORRA DE CAFÉ, CAFÉ SOLÚVEL E ÓLEO DE CAFÉ “*IN
NATURA*”.**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre Na Universidade Estadual de
Ponta Grossa, Área de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Ponta Grossa, 23 de fevereiro de 2005.

Prof. Dr. Egon Schnitzler - Orientador
Doutor em Química - Universidade Estadual Paulista

Prof^a Neiva Deliberali Rosso
Doutora em Química – Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Marco Aurélio Carvalho Filho
Doutor em Química – Universidade Estadual Paulista

AGRADECIMENTOS

Agradeço muito a Deus, pois Ele iluminou meu caminho e me auxiliou nas horas difíceis.

Agradeço ao meu pai Nestor e minha mãe Astrid, que me deram muito apoio e me incentivaram em todos os momentos, privando-se muitas vezes, de suas necessidades, para suprir as minhas.

Agradeço ao Professor Doutor Egon Schnitzler pelo aprendizado que me ensinou e pela grande amizade que se formou. Pelas dúvidas e novidades que aprendi com seus ensinamentos.

Agradeço a Capes pelo incentivo financeiro.

Agradeço ao Professor Doutor Marco Aurélio Carvalho Filho e ao Centro Universitário Positivo pelo empréstimo dos equipamentos e auxílio na execução de todo o trabalho, além dos esclarecimentos propostos.

Ao Professor Doutor Ivo Mottim Demiate pelas dicas e sugestões apresentadas na minha banca de qualificação.

A Professora Doutora Neiva Rosso pelo apoio e dúvidas tiradas em toda a execução do mestrado e na banca de qualificação.

A coordenação, colegiado e corpo docente do Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Ao Café Lontrinha, Café Faraó e Café Iguaçu pelas doações das amostras utilizadas no decorrer do mestrado.

Ao Júlio e Felipe, por muitas vezes terem deixado suas tarefas, para se dedicarem ao presente trabalho.

As amigas Márcia, Lígia, Simone e Mara pelo grande elo de amizade que se formou.

Ao Marcelo pelo tempo disponível para me auxiliar nas análises e novas descobertas ocorridas no café.

Agradeço a Universidade Estadual de Ponta Grossa que abriu as portas dos seus Laboratórios para que eu pudesse fazer os meus experimentos.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi utilizar métodos termoanalíticos para caracterizar amostras de café *in natura*, café torrado e moído, borra de café, café solúvel e óleo de café "*in natura*". Estas técnicas foram utilizadas com o intuito de se realizar um estudo sobre o comportamento térmico do café, quando submetido a diferentes condições. Os vários tipos de cafés foram submetidos às análises em um equipamento simultâneo de análise térmica TG, DTG, DTA, DSC, utilizando as seguintes condições para a realização do experimento: massa variando de 4 a 15 mg, atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento de 20° C/min, cadinho de alumina, da temperatura ambiente até 650° C. Cada café possui porcentagens de perda de massa e temperaturas específicas. Com relação as comparações entre os cafés, foi possível notar comportamentos térmicos semelhantes de perdas de massa. Com o café liofilizado observou-se a perda de substâncias voláteis, e no caso dos cafés não liofilizados, além de substâncias voláteis, verificou a perda de água. No óleo de café "*in natura*", mediante a comparação com a isoterma, as perdas de massa e as temperaturas foram muito parecidas. Na análise sensorial as amostras não diferiram entre si ao nível de 5%, a partir da utilização do teste triangular. Os dados da composição química do método oficial foram análogos aos obtidos pela interpretação da curva TG/DTG e aos valores estipulados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para normatizar os dados.

Palavras-chave: análise térmica, cafés, análise sensorial.

ABSTRACT

The objective of this study was to characterize by thermoanalytical methods: green coffee, toasted coffee, used and instant soluble coffee. This techniques of thermal analysis was used with the intention to have a study of thermal behavior of coffee, when submitted to different conditions. The various types of coffee were submitted to the analysis in a simultaneous thermal analysis TG, DTG, DTA and DSC device, using the following conditions for the accomplishment of the experiment: mass varying from 4 to 15 mg, heating rate = 20 °C/min; dynamic atmosphere of synthetic air with flow of 100 mL/min; α -Al₂O₃ crucible and the room temperature up to 650° C. Each type of coffee has a specific loss of mass and temperature. In relation to the comparison among the coffees, it was possible to determine thermal behavior similar on mass loss, with the lyophilized one, it was observed a loss of soluble substances, and in the not lyophilized case, besides the volatile substances, it was noted a loss of water. In the green coffee oil, regarding the isothermal comparison, the loss of mass and the temperature were quite similar. In the sensorial analysis the samples didn't differed among themselves at the 5% level with the use of the triangular test. The data from the chemical compose from the official method were analogical to the ones obtained by the interpretation of the TG/ DTG curve and the values established b the National Agency of Sanitary Observance (ANVISA) to normalize the data.

Key- words: thermal analysis, coffees, sensorial analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01	Curvas TG e DTG do café “ <i>in natura</i> ”, mi= 4,052 mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	50
Figura 02	Curvas DSC do café “ <i>in natura</i> ”, mi= 4,052 mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	51
Figura 03	Curvas TG e DTG do café “ <i>in natura</i> ” liofilizado, mi= 8,22 mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	53
Figura 04	Curva DSC do café “ <i>in natura</i> ” liofilizado, mi= 8,22 mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	54
Figura 05	Curvas TG e DTG do café “ <i>in natura</i> ” extraído o óleo, mi= 7,096 mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	57
Figura 06	Curva DTA do café “ <i>in natura</i> ” extraído o óleo, mi= 7,096 mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	58
Figura 07	Curva DSC do café “ <i>in natura</i> ” extraído o óleo, mi= 7,096 mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	59
Figura 08	Curvas TG e DTG do café torrado e moído, mi= 6,078 mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	62
Figura 09	Curva DSC do café torrado e moído, mi= 6,078 mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	63

Figura 10	Curvas TG e DTG do café torrado e moído liofilizado, $m_i= 5,797$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	66
Figura 11	Curva DTA do café torrado e moído liofilizado, $m_i= 5,797$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	67
Figura 12	Curva DSC do café torrado e moído liofilizado, $m_i= 5,797$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	68
Figura 13	Curvas TG e DTG da borra de café torrado e moído, $m_i= 4,8331$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	71
Figura 14	Curva DTA da borra de café torrado e moído, $m_i= 4,8331$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	72
Figura 15	TG e DTG da borra de café torrado e moído extraído o óleo, $m_i= 5,363$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	75
Figura 16	Curva DTA da borra de café torrado e moído extraído o óleo, $m_i= 5,363$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	76
Figura 17	Curva DSC da borra de café torrado e moído extraído o óleo, $m_i= 5,363$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	77
Figura 18	Curvas TG e DTG do café solúvel, $m_i= 6,779$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	80

Figura 19	Curva DTA do café solúvel, $m_i = 6,779$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	81
Figura 20	Curva DSC do café solúvel, $m_i = 6,779$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	83
Figura 21	Curvas TG e DTG do óleo de café in natura, $m_i = 12,326$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	86
Figura 22	Curva DTA do óleo de café in natura, $m_i = 12,326$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	87
Figura 23	Espectro de infravermelho do óleo de café “ <i>in natura</i> ”.	88
Figura 24	Curva TG da isoterma do óleo de café in natura, $m_i = 18,860$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	91
Figura 25	Curva DSC da isoterma do óleo de café in natura, $m_i = 18,860$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Sugestões de perdas de massas para o café “ <i>in natura</i> ” a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 500° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.	52
Tabela 02	Sugestões de perdas de massas para o café “ <i>in natura</i> ” liofilizado a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 500° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.	56
Tabela 03	Comparação entre as perdas de massa do café “ <i>in natura</i> ” e as perdas de massas do café “ <i>in natura</i> ” liofilizado.	56
Tabela 04	Sugestões de perdas de massas para o café “ <i>in natura</i> ” extraído o óleo, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 525° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.	60
Tabela 05	Comparação entre as perdas de massa do café “ <i>in natura</i> ” e as perdas de massas do café “ <i>in natura</i> ” extraído o óleo.	61
Tabela 06	Sugestões de perdas de massas para o café torrado e moído, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 530° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.	65
Tabela 07	Comparação entre as perdas de massa do café “ <i>in natura</i> ” e as perdas de massas do café torrado e moído.	65
Tabela 08	Sugestões de perdas de massas para o café torrado e moído liofilizado, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 500° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.	70

Tabela 09	Comparação entre as perdas de massa do café torrado e moído e as perdas de massas do café torrado e moído liofilizado.	70
Tabela 10	Sugestões de perdas de massas para a borra do café torrado e moído, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 560° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.	74
Tabela 11	Comparação entre as perdas de massa do café torrado e moído e as perdas de massas da borra do café torrado e moído.	74
Tabela 12	Sugestões de perdas de massas para a borra do café torrado e moído extraído o óleo, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 575° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.	79
Tabela 13	Comparação entre as perdas de massa da borra do café torrado e moído e da borra do café torrado e moído extraído o óleo.	79
Tabela 14	Sugestões de perdas de massas para o café solúvel, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 640° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.	84
Tabela 15	Comparação entre as perdas de massa do café “ <i>in natura</i> ” e as perdas de massas do café solúvel.	84
Tabela 16	Sugestões de perdas de massas para o óleo do café “ <i>in natura</i> ”, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 550° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.	90

Tabela 17	Sugestões de perdas de massas para a isoterma do óleo do café “ <i>in natura</i> ”, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 555° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.	93
Tabela 18	Comparação entre as perdas de massa do óleo do café “ <i>in natura</i> ” e as perdas de massas ocorridas na isoterma do óleo do café “ <i>in natura</i> ”.	94
Tabela 19	Teor de umidade, cinzas e proteínas dos cafés <i>in natura</i> , torrado e moído, borra do café e café solúvel.	96

LISTA DE ABREVIATURAS

OIC	Organização Internacional do Café
ANVISA	Agência Nacional da Vigilância Sanitária
UV	Espectroscopia do Ultravioleta
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisas Agronômicas
CG	Açúcares
CGA	Ácidos Clorogênicos
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia
ABIC	Associação Brasileira das Indústrias de Café
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão em Plasma Indutivamente Acoplado
IBC	Instituto Brasileiro do Café
CBC	Comitê Brasileiro do Café
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
PPO	Polifenoloxidase
CNE	Carboidratos Não Estruturais
CE	Carboidratos Estruturais
C	Fibra Indigestível
CNCPS	Cornell Net Carbohydrate and Protein System
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
UNICENP	Centro Universitário Positivo
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1	Café	19
2.2	Óleo de café	30
2.3	Análise Térmica, suas Técnicas e Aplicações	32
3	OBJETIVOS	35
3.1	OBJETIVO GERAL	35
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
4	MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1	MATERIAL	37
4.1.1	Matéria prima	37
4.1.2	Materiais para a realização das análises	37
4.1.3	Aparelhos	38
4.2	MÉTODOS	39
4.2.1	Técnicas	39
4.2.1.1	Espectroscopia de infravermelho	39
4.2.1.2	Técnicas Termoanalíticas	40
4.2.1.3	Análise Sensorial	42
4.2.1.4	Composição Química do Café	44
4.2.1.5	Liofilização	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1	Curvas TG e DTG	48
5.2	Curvas DSC e DTA	49
5.3	Análise Sensorial	95
5.4	Composição química do café	96
6	CONCLUSÕES	98
	REFERÊNCIAS	100
	ANEXOS	106
	Modelo da Ficha do Teste Triangular	107
	Tabela de análise sensorial	108

1 INTRODUÇÃO

As primeiras culturas familiares de café foram estabelecidas na Etiópia e no Yêmen. O processo de difusão do café na Arábia deve-se ao Xequie Dhabhani e a Maomé. O primeiro, identificou as diversas utilizações que os nativos davam à planta como medicamento, em suas viagens pela costa africana, por volta de 1500. O segundo, o fundador do Islamismo, além de considerar o café um revitalizador, dada a sua origem mística, passou a usá-lo como um amuleto a partir daí, nenhum viajante ficava sem algumas folhas da planta, especialmente no período do Ramadã e das peregrinações à Meca. As lavouras que deram origem ao plantio brasileiro foram trazidas da Ilha de Java em 1714, pelos holandeses, para o Suriname. O café demorou um pouco a chegar ao Brasil, em razão dos costumes dos turcos que era: não vender café em coco para não ser plantado. Isto levou, em 1727, o Governador do Pará a incumbir o sargento-mor Francisco de Mello Palheta, a pretexto de resolver, oficialmente, questões de fronteiras com a Guiana Francesa, trazer em sua bagagem algumas sementes da preciosa planta. Segundo a tradição, foi a esposa do governador da Guiana quem forneceu os grãos que modificaram a nossa economia (HISTÓRICO..., 2003; TOLEDO, 1998).

A razão do sucesso do café deve-se ao fato das pessoas se servirem dele diariamente, principalmente pela manhã, em função do consumo diário matinal fazer com que o cérebro fique mais atento, estimulando a atenção e concentração (BRASIL, 2002).

A importância do café na economia mundial é indiscutível, considerado um dos mais valiosos produtos primários comercializados no mundo, sendo superado apenas em valor, pelo petróleo. Seu cultivo, processamento, comercialização, transporte e mercado proporcionam milhões de empregos em todo o mundo. Porém, a situação não foi sempre assim. Na década de 90, com a suspensão das cláusulas econômicas do Acordo

Internacional do Café e a extinção do IBC (Instituto Brasileiro do Café), os preços sofreram uma queda brusca, acarretando sérios problemas, resolvidos com a reação da iniciativa privada ao criar o CBC (Comitê Brasileiro do Café) (HISTÓRICO..., 2003; TOLEDO, 1998).

O movimento ao nível do varejo da cadeia agroindustrial do café soma um montante de aproximadamente US\$ 33 bilhões ao ano, sendo que já existem estudos recentes apontando levantamentos de um valor estimado de cerca de US\$ 50 bilhões ao ano. Tal valor é composto pelo custo de produção da matéria-prima acrescido do valor adicionado no primeiro processamento (secagem), transporte, segundo processamento (torrefação, moagem e solubilização do café) e distribuição. O café é fundamental para a economia e política de países em desenvolvimento. Para muitos países com desenvolvimento mínimo, a exportação de café chega a contribuir com até 70% das divisas. Isso demonstra o quanto é importante a atividade cafeeira no processo de estruturação das economias dos países produtores (A REALIDADE..., 2003).

Mesmo ainda sendo considerado uma “*commodity*”, o café vem ganhando status de “*speciality*” no mercado internacional, em razão das exigências cada vez maiores dos consumidores. Além de preços mais competitivos, esses consumidores buscam produtos que contenham determinadas características, tais como sabor e aroma específicos e que agreguem em si os conceitos de ecologicamente corretos ou orgânicos. Conforme dados da Organização Internacional do Café (OIC), existem cerca de 70 países produtores do grão no mundo. Essa multiplicidade de produtores deve-se à extensa faixa apta à produção do cafeeiro, graças a sua versatilidade. A variação das condições climáticas propicia a produção de “*blends*” de características peculiares, graças também aos estilos diferenciados de tratos culturais. Os principais países produtores concentram-se na América do Sul

(Brasil e Colômbia), América Central e Ásia (Vietnã), os quais são responsáveis por cerca de 80% da produção mundial (OIC, 2003).

Estimativas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento calculou para a safra brasileira 2002/2003 uma produção de cerca de 44.690.000 de sacas (34.935.000 sacas de arábica e 9.755.000 sacas de robusta) com uma produtividade média de 19,04 sacas por hectare (DADOS..., 2003).

Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo e Paraná produzem juntos cerca de 83% do café brasileiro, mas estados como Rondônia e Bahia também estão enquadrados como bons produtores de café (BRASIL, 2002).

Existem diversas Resoluções e Portarias do Governo Federal, sendo o órgão responsável por fiscalizar e fazer cumprir normas e portarias, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a qual recomenda laboratórios responsáveis para realizar as análises nas amostras de café, sendo um exemplo o Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 1978; 1987; 1992).

A espécie **Coffea arabica** é de qualidade superior (aroma e sabor mais apreciados no mundo) comparado ao robusta, tendo maior aceitação em todos os mercados. É uma espécie tetraplóide com $2n=44$ cromossomos, autofértil, apresentando 7 a 15% de fecundação cruzada, devido a insetos, ventos e outros agentes. A espécie **Coffea canephora**, vulgarmente conhecida por Robusta, é diplóide com $2n=22$ cromossomos e auto-estéril, podendo atingir até 5 metros de altura, sendo um arbusto multicaule, com folhas grandes e de bordas bem onduladas (TOLEDO, 1998).

No trabalho de Cunha; Canto; Marsaioli (2003) cita-se a classificação de bebidas dos cafés arábica é complexa, caracterizando-se pelos padrões:

- Estritamente mole: sabor suavíssimo e adocicado;
- Mole: sabor agradável, doce e ácido;

- Apenas mole: sabor suave, leve adstringência;
- Dura: gosto amargo, dando uma sensação de boca seca;
- Riada: gosto químico, com sabor de iodofórmio ou ácido fênico;
- Rio: sabor inferior, com excesso de gosto químico;
- Rio zona: sabor e odor intoleráveis ao paladar e ao olfato.

Em 1998, Toledo classificou as bebidas dos cafés robustas, sendo essas mais simples e distribuída em quatro faixas de bebidas, a saber:

- Leve gosto a Robusta: quando a influência dos defeitos não interfere na bebida;
- Médio gosto a Robusta: quando a interferência dos defeitos aparece na bebida;
- Forte gosto a Robusta: quando a bebida é dominada pelo forte gosto dos defeitos;
- Gostos estranhos no café: mofo, ranço (TOLEDO, 1998).

Em atenção ao alto consumo de café no Brasil e ao fato do mesmo ser um produto valioso, faz-se necessária a caracterização por métodos termoanalíticos de café *in natura*, processado, borra do café e café solúvel, propostos neste trabalho. Existe a necessidade de realizar estudos caracterizando o café *in natura* e o industrializado por análise térmica, pois o café é um produto que movimenta milhões de dólares por ano, tendo grande influência na cadeia agroindustrial. O assunto é inovador e de grande interesse, uma vez que não são encontradas muitas informações sobre a caracterização de café na literatura, sendo um assunto de grande importância para a pesquisa brasileira.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Café

Assad; Sano (2002) identificaram impurezas e misturas em pó de café por meio de comportamento espectral e análise de imagens digitais. O método, desenvolvido na Embrapa, baseia-se no princípio de que diferentes materiais de origem orgânica podem apresentar reflectâncias distintas em comprimentos de onda do espectro eletromagnético. A quantificação das impurezas na amostra foi dada utilizando-se curvas de calibração entre a área relativa obtida pela imagem e a porcentagem de impurezas presentes nas amostras. Quanto menor a reflectância, maior é o número de impurezas, uma vez que, quando torradas, as cascas ficam mais escuras que os pedaços de paus presentes. Esse novo método permite agilidade da resposta, ausência de subjetividade nos resultados e a não destruição das amostras analisadas, assegurando um patamar mínimo de detecção de 95% das impurezas das amostras.

Uma pesquisa em desenvolvimento na Embrapa foi realizada para avaliar métodos para detecção de fraudes em cafés. Essas fraudes são freqüentemente encontradas em café torrado e moído, destinado ao consumo humano e caracterizaram-se pela presença de: cascas do café, pedaços de madeira, milho torrado, cascas de semente de cacau, cevada e arroz. Nos dias atuais, os métodos utilizados demandam tempo e podem ocorrer diferentes resultados de leitura. Em função das exigências do mercado consumidor interno e externo, estes métodos, porém, necessitam ser mais rápidos e precisos. Rodrigues; Pereira (2001) aperfeiçoaram o processo de identificação das fraudes utilizando métodos como espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier e análises por imagem, comparando-os com os métodos físico-químicos oficiais recomendadas pela AOAC e

Instituto Adolfo Lutz. Concluíram que nos dias atuais, ainda existe muitas fraudes em cafés comercializados no mercado Brasileiro e que o FTIR auxilia na identificação. Em relação à comparação com métodos físico-químicos, a identificação foi positiva para a verificação da metilxantina (cafeína) (RODRIGUES; PEREIRA, 2001).

Em outro estudo, Camargo; Toledo (1998) analisaram amostras de cafés em pó e instantâneo da região de Campinas, verificando assim o teor de cafeína. Pois a quantidade de cafeína depende de uma série de fatores tais como: a variedade da planta, método de cultivo, crescimento, aspectos genéticos e sazonais. A metodologia utilizada envolveu etapas de extração com água, primeiro, realizaram uma limpeza da amostra com acetato de chumbo básico e bicarbonato de sódio para remover os íons de chumbo não reativo e também como clarificante para a remoção de proteínas solúveis. A determinação da cafeína foi feita por cromatografia líquida alta eficiência (CLAE), sendo a identificação feita pela comparação do tempo de retenção com o padrão. Os teores de cafeína variaram em diferentes marcas e na técnica para o preparo do café, mas estavam de acordo com os valores observados por outros autores. Os autores concluíram que a quantidade de cafeína na bebida depende da quantidade de pó utilizada, do tipo de café e forma de preparo, recomendando que a ingestão diária de cafeína seja sempre em doses moderadas.

Gentil; Silva; Miranda (2001) determinaram o grau de umidade e temperatura de armazenamento e manutenção da espécie *Coffea arabica L.* As sementes com 51, 41, 34, 23, 16 e 10% de água foram acondicionadas em sacos plásticos de polietileno e mantidas sob temperaturas de 30°C, 20°C e 10°C, por aproximadamente 48 semanas, sendo avaliados periodicamente o seu grau de umidade, de germinação, vigor e sanidade. Os resultados indicaram que 10% de umidade e 10°C de temperatura foram as condições mais favoráveis à manutenção da qualidade fisiológica das sementes.

Amostras de cafés torrados arábica e robusta, de diversas regiões geográficas, em um total de 29 amostras, foram analisadas e caracterizadas em seus conteúdos de cafeína, trigonelina e ácido nicotínico pelo método de cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Os resultados foram analisados utilizando análise multivariada e análise não paramétrica nos gráficos cromatográficos. Mediante os resultados concluíram que a trigonelina e a cafeína foram usadas na discriminação de cafés tostados puros e mostraram que o ácido nicotínico não pôde ser usado para a discriminação. Os conteúdos de trigonelina e cafeína não foram capazes de identificar as regiões geográficas dos cafés. (CASAL; OLIVEIRA; ALVES; FERREIRA, 2000).

De Maria; Trugo; Moreira; Werneck (1994) fizeram um estudo da composição química do café verde. Os aminoácidos livres, trigonelina, ácidos clorogênicos e açúcares livres são os de maiores interesses, devido ao importante papel no aroma no café. Todas as análises foram feitas com amostras congeladas, isolaram as frações do café e determinaram: proteína (Kjeldahl), açúcares (cromatografia gasosa), ácidos clorogênicos (CGA) utilizaram a metodologia de Trugo et al. (1991) e trigonelina (Trugo et al, 1983). Utilizaram-se também filtração em gel de alta performance e análises de “*headspace*” (método para análise do aroma) para as amostras de café. As metodologias utilizadas para a realização das análises mostraram-se adequadas para analisar a composição do café. Obtiveram sacarose (17,4 g%) fator importante para a reação de Maillard formando furanonas, acetilpiridinas e furanos monocíclicos, sendo um importante participante na formação do aroma, CGA (33,2 g%) que são os maiores constituintes encontrados no café, sendo que a torrefação destruiu progressivamente a quantidade de CGA e as proteínas (7,5 g%), que é uma fonte de frações voláteis no café.

Em ensaios realizados pelo Inmetro (Instituto Nacional de Metrologia) foram analisadas as impurezas presentes em cafés torrados e moídos, encontrados em supermercados brasileiros, com ou sem o selo de pureza da Associação Brasileira das Indústrias de Café (ABIC). Utilizaram-se como padrão, as normas e referências da Agência Nacional da Vigilância Sanitária (Anvisa), conforme a Portaria nº 377, de abril de 1999, que aprova o Regulamento Técnico para café torrado em grão e café torrado e moído, além da Portaria nº 42, de 14/01/98 e da Resolução–RDC nº 12, de 02/01/01 e seguindo também os padrões do Instituto Adolfo Lutz. Foram realizadas análises microbiológicas, microscópicas e físico-químicas, baseadas nas portarias e regulamentações existentes. As análises foram realizadas pelo método oficial, do Instituto Adolfo Lutz, onde foram executadas. Essas análises foram realizadas em cafés de 11 estados brasileiros, não ocorrendo a presença de sujidades, larvas ou insetos e todas as amostras foram consideradas de acordo, porém em algumas amostras foram detectadas a presença de centeio, cevada e milho. Em relação às características físico-químicas, foram realizadas análises de substâncias voláteis, resíduo mineral fixo e insolúvel em HCl a 10%, extrato aquoso e etéreo e trimetilxantina (cafeína). Houve problemas somente nas substâncias voláteis, extrato etéreo e cafeína em quatro marcas de cafés. Nas análises microbiológicas foi avaliada a presença de coliformes fecais e todas as amostras foram consideradas de acordo com a legislação vigente. Como medida preventiva os resultados foram divulgados em rede nacional de televisão, procurando promover a melhoria dos produtos e o alerta para os consumidores da bebida (BRASIL, 2002).

Trugo; Rosenthal (1999) elaboraram um projeto para a Embrapa sobre a geração de amostras de café torrado e moído e solúvel com diferentes graus de torrefação, para a determinação de ácidos clorogênicos e benzopireno. O processo de torrefação pode gerar substâncias carcinogênicas e tóxicas pertencentes à classe dos hidrocarbonetos policíclicos

aromáticos, destacando-se o benzopireno, que pode destruir substâncias importantes como os ácidos clorogênicos. O objetivo principal deste projeto visou gerar amostras de café com diferentes graus de torrefação, de modo a destiná-las à determinação dos teores de benzopireno e ácidos clorogênicos. No trabalho, os autores sugerem que seja feito um estudo termoanalítico dos resíduos e subprodutos, para verificar as reais perdas de massa e constituintes.

A identificação de minerais em café cru foi realizada por dois métodos de preparo de amostra: por via seca e via úmida, para a determinação e quantificação dos minerais Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P e Zn. Foram utilizadas técnicas de digestão ácida, para determinação dos teores de minerais em diferentes amostras de café cru empregando a técnica de espectrometria de emissão óptica, em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As concentrações dos minerais não diferiram significativamente ao nível de 5% entre os dois métodos empregados. O método por via seca foi empregado para a determinação dos teores de minerais em 45 amostras de cafés provenientes de diferentes regiões de cultivo dos estados de São Paulo, Minas Gerais e Bahia, sendo que os teores de minerais variaram conforme a amostra. O emprego da técnica instrumental de ICP-OES e digestão da amostra por via seca mostraram-se adequados para a determinação simultânea de elementos minerais em café, demonstrando níveis de precisão e exatidão (MORGANO; PAULUCI; MANTOVANI; MORY, 2002).

A caracterização dos cafés arábica e robusta e de seus conteúdos de metais foi feita por Martín, Pablos e González, em 1999. Foi utilizado um espectrofotômetro de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e amostras de café arábica e robusta. Os dados foram interpretados por calibração multivariada e determinaram a presença dos elementos químicos Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr e Zn. Concluíram que o

conteúdo dos elementos químicos P, Mn e Cu pode ser fundamental para a diferenciação entre o arábica e o robusta.

No café verde ocorrem as reações de Maillard (escurecimento) e a de Strecker, a caramelização dos açúcares e degradação da trigonelina, ácidos clorogênicos (CGA), proteínas e polissacarídeos, importantes para a produção do aroma típico. A quantidade e a composição dos precursores de aroma afetam consideravelmente a qualidade final do café torrado. Os polissacarídeos, lipídeos e proteínas são os maiores constituintes do café, entretanto, os aminoácidos, trigonelina, ácidos clorogênicos são importantes para as análises, principalmente relacionadas ao aroma do café (CLIFFORD, 1985).

As melanoidinas correspondem a um polímero marrom formado na reação de Maillard durante a etapa de torrefação e constituem em torno de 25% da matéria seca do café, no estudo realizado por Borrelli; Visconti; Menella; Anesse; et al. (2002). Realizaram a caracterização química de melanoidinas obtidas de baixo, médio e alto grau de torrefação dos grãos de café, sendo que as melanoidinas foram separadas por cromatografia em gel e estudadas por espectrometria de massa. Os resultados mostraram que as melanoidinas presentes aumentaram em relação ao tratamento térmico, diminuindo o peso molecular. Os autores estudaram também, a atividade antioxidante das melanoidinas e verificaram que diminuiu com o aumento da torrefação, porém a prevenção da peroxidação do ácido linoléico aumentou.

O estudo sobre o escurecimento não enzimático que ocorre nos grãos de café durante a etapa de torrefação foi feito por Araújo (1999). Os açúcares redutores são decompostos rapidamente a temperaturas mais baixas, enquanto os polissacarídeos não-redutores (amido, celulose) são inicialmente hidrolisados com o aquecimento, liberando os açúcares redutores que são transformados em pigmentos escuros. Em condições de temperatura mais amena, a hidrólise para monossacarídeos é mais rápida que sua

decomposição e o produto final é mais claro. O grão verde não contém aroma típico do café. Durante o processo da torra do café, quatro fases podem ser distingüidas: a primeira é a alteração inicial que ocorre em temperatura igual ou acima de 50°C, com início da desnaturação das proteínas e a evaporação de água, em seguida ocorre o escurecimento do grão. Em temperatura acima de 100°C, o teor de umidade concentra-se entre 1,5-3,5%. Na etapa seguinte, há liberação de produtos voláteis à temperatura de 150°C, resultando no aumento de volume do grão. A fase final de decomposição, que se inicia à temperatura entre 180-200°C, é caracterizada pela liberação do aroma típico. Acima de 200°C ocorrem reações de condensação e polimerização, com a formação de melanoidinas e de compostos aromáticos principalmente devido à decomposição térmica e pirólise de compostos orgânicos.

Um método rápido de espectroscopia de FTIR para investigar a cafeína em bebidas carbonatadas, chás e cafés, bem como o total de metilxantinas, depois de uma extração simples usando um modelo de calibração multivariada para validar o método foi utilizado por Paradkar; Irudayaraj (2002). Amostras de chás, cafés e refrigerantes foram utilizadas para a execução do trabalho. Nos espectros da cafeína foram observadas bandas em 853, 1030, 1125, 1218, 1369, 1419, 1596, 1659, 1705, 2850, 2922, 3332, 3564 e 3773 cm^{-1} , correspondentes a absorções características de grupamentos que compõem esta substância, o que permitiu quantificar a cafeína em refrigerantes e o total de metilxantinas em chás e cafés, usando um modelo de calibração multivariada. O procedimento com FTIR foi validado por espectroscopia de UV pela determinação do conteúdo de cafeína. A técnica de FTIR desenvolvida não foi demorada, dando resultados em 5 minutos, para os refrigerantes e em 10 minutos, para os chás e cafés. Essa técnica também pode ser utilizada para outros alimentos.

A discriminação do *Arabica* e do *Robusta* em café solúvel por FTIR e técnicas quimiométricas tem sido avaliada para a distinção das espécies. No processo de obtenção de café solúvel ocorre a torrefação e a moagem e depois os sólidos solúveis e os componentes voláteis do aroma são extraídos. Essa extração envolve processos complexos, com os fatores físicos de aquecimento e dissolução. Os espectros foram coletados em um equipamento de FTIR monitorado, operando na região de 800-400 cm^{-1} , dando espectro de melhor qualidade e com pouca contaminação. Cinquenta e duas amostras foram utilizadas para esse trabalho (29 *Arabica* e 23 *Robusta*) (BRIANDET; KESMLEY; WILSON,1996).

Os autores observaram que os principais componentes do café são as proteínas, carboidratos, minerais, cafeína, ácidos clorogênicos e lipídeos. A maioria desses constituintes absorve na região espectral de 900-1500 cm^{-1} , e as bandas se sobrepõem em geral. Concluíram que a técnica de espectroscopia de FTIR pode ser usada para identificar e diferenciar as amostras de café *Arabica* e *Robusta*. A diferenciação está baseada nos ácidos clorogênicos e conteúdos de cafeína. Os resultados obtidos indicaram que futuras pesquisas devem ser realizadas para a obtenção de resultados precisos (BRIANDET; KESMLEY; WILSON,1996).

A extração e a dosagem da atividade da polifenoloxidase do café são importantes para verificar a qualidade. A polifenoloxidase (PPO) é um indicador da bebida de café, sendo que quanto maior a sua presença, melhor será a qualidade (MAZZAFERA; GONÇALVES; SHIMIZU, 2002). Para esse trabalho os autores utilizaram amostras de cafés classificados como: Rio, Dura e Mole. Os cafés foram moídos e extraídas as suas proteínas através de três métodos. O primeiro, descrito por Carvalho et al. (1994) e Corrêa et al (1997). O segundo método bem semelhante ao primeiro, porém, com algumas modificações e o terceiro escrito por Mazzafera; Robinson (2000). Foram utilizados dois substratos para as dosagens de polifenoloxidase, a dopamina e ácido clorogênico. O

conteúdo de fenol nos extratos protéicos foi determinado utilizando ácido fênico. Ocorreram problemas nos métodos 1 e 2. No método 3, o extrato ficou incolor, o que é desejável, mas mesmo assim, ocorreu forte influência de fenóis. Mediante a utilização de espectroscopia de ultravioleta foi possível a diferenciação apenas na bebida classificada como mole. O café de melhor qualidade, o mole, apresentou maior atividade da polifenoloxidase. Concluíram então que houve problemas nos métodos de extração e dosagem da PPO. E que o uso da atividade da polifenoloxidase deverá ser reavaliado como indicador de qualidade e durante a extração, pois ela deve impedir a oxidação dos fenóis, assim como sua eliminação do extrato. A dosagem da atividade pelo consumo de oxigênio também foi recomendada, por ser mais precisa que a espectrofotometria (MAZZAFERA; GONÇALVES; SHIMIZU, 2002).

Os polissacarídeos do café instantâneo em pó foram estudados por Wolfrom e Anderson (1966), utilizaram um fracionamento preliminar com 150 gramas de café dissolvido em água e ácido fórmico. Centrifugaram esta mistura e o sobrenadante trataram com metanol. Lavaram o precipitado com metanol e éter etílico, obtiveram rendimento de 18,8%. Em seguida, através da hidrólise ácida isolaram uma arabinogalactana e manana. Na manana isolada observaram traços de galactose, presentes após a hidrólise. Tanto a manana como a arabinogalactana permaneceram inalteradas nos processos de extração e torrefação, podendo ocorrer mudanças nas ligações durante o processamento.

Um estudo utilizando técnicas convencionais para o isolamento e a caracterização da celulose em grãos de café foi realizado por Wolfrom e Patin (1964). As frações de celulose isoladas foram extraídas com etanol-água (na proporção 80:20), o resíduo insolúvel foi extraído em temperatura ambiente com benzeno-etanol (2 : 1) e lavado três vezes com água e mais duas vezes com água a 90°C, com 0,5% de oxalato de amônio, fornecendo um rendimento de 48% do resíduo cinzento. A holocelulose foi preparada com

esse resíduo. Esse material, então, sofreu extração com hidróxido de potássio a 10% e foram analisados os constituintes dos açúcares, resultando em: 17,8% de D-glucose, 48,5% de D-mannose, 14,8% de D-galactose e 6% de L-arabinose. Todas as determinações foram feitas por hidrólise ácida e densitometria quantitativa. Aproximadamente 40 gramas desse resíduo foram tratados com ácido fórmico, destes 0,005 gramas foi tratado com ácido sulfúrico, para mais tarde ser analisado por cromatografia, resultando em glucose (39%) e traços de manose. O resultado para a celobiose octaacetato foi de 5,1% (base seca) de celulose.

O objetivo do trabalho desenvolvido por Barcelos; Paiva; Pérez; Cardoso; Santos (2001) foi estimar as frações A (açúcares), B₁ (amido), B₂ (parede celular disponível) e C (parede celular indisponível) dos carboidratos da casca e da polpa desidratada dos cultivares de café Catuaí, Rubi e Novo Mundo. Essas frações são caracterizadas como carboidratos não estruturais (CNE), carboidratos estruturais (CE) e fibra indigestível (C). Os CNE contêm açúcares (fração A), amido e pectina (fração B₁), enquanto a fração CE representa os carboidratos insolúveis em detergente neutro. A polpa foi obtida através de despulpador mecânico e em seguida, seca ao sol até 13% de umidade.

Os materiais foram armazenados em sacos de ráfia em ambiente coberto, ventilado e seco, com amostragem em triplicata a cada 90 dias, para análises bromatológicas. As frações foram determinadas conforme modelo do CNCPS (Cornell Net Carbohydrate and Protein System). Houve acréscimo no teor de frações A e B₁ e redução nas frações B₂ e C, à medida que se aumentou o tempo de armazenamento. A cultivar Catuaí apresentou maior valor para a fração A, comparada a Rubi e Mundo Novo, sendo que essa diferença chegou a 28%, em relação ao Mundo Novo. A fração B₁ foi maior nas cultivares Catuaí e Rubi, comparada com a Mundo Novo, os valores para essa fração foram inferiores a 1%, indicando baixo teor de amido e carboidratos de degradabilidade intermediária.

A cultivar Mundo Novo apresentou maior valor para a fração B₂ comparada às cultivares Catuaí e Rubi. Não foi encontrada diferença significativa entre as cultivares na fração C. A casca do café apresentou maior valor para as frações A e B₁ e menor para a fração B₂ comparada com a polpa desidratada, ao passo que a fração C foi maior na polpa, em comparação à casca de café. O armazenamento por doze meses alterou as proporções dos carboidratos, reduzindo as frações de degradabilidade lenta e não degradável, em detrimento da fração de degradabilidade rápida. A casca e polpa são materiais com alta proporção de carboidratos indisponíveis e a cultivar Mundo Novo apresentou maior teor de carboidratos de degradabilidade lenta (B₂) e menor teor de carboidratos rapidamente degradáveis, que as cultivares Catuaí e Rubi.

2.2 Óleo do Café

Lipídeos obtidos a partir de grãos de café são pouco estudados, mas uma revisão obtida sobre esse assunto relata alguns pontos relevantes (LAGO, 2001). Os lipídeos dos grãos de café estão presentes no endosperma e as ceras são encontradas na camada externa do grão. O tipo de extração e o solvente utilizado afetam o rendimento e a qualidade do óleo obtido. Nos lipídeos, as classes distintas são: ácidos graxos livres, esteróis, diacilgliceróis e alcoóis diterpênicos, triacilgliceróis e outros ésteres e os não identificados. O teor de matéria insaponificável em óleos de café é em geral em torno de 12%. Os principais constituintes desta matéria são os alcoóis diterpênicos (cafestol e caveol), sendo que o comportamento físico do óleo de café está diretamente ligado ao cafestol e caveol. O óleo de café é usado na produção de café solúvel, sobremesas, sorvetes, entre outras utilidades e seu ponto de fusão é baixo (7,8°C).

Óleos e gorduras são utilizados pela indústria alimentícia e farmacêutica, por isso, cada vez mais a procura pelos estudos relacionados sobre o assunto. A estabilidade térmica de alguns óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA foi estudada por Faria; Leles; Ionashiro; Zuppa; Antoniosi Filho (2002). Foram utilizados cinco óleos e gorduras provenientes da semente e amêndoa do araticum, babaçu, buriti, guariroba e murici. As curvas termoanalíticas foram obtidas em um equipamento TG-DTA simultâneo, utilizando uma faixa de temperatura de 30 a 600°C, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio.

Os resultados foram todos obtidos mediante a interpretação das curvas, observando-se assim, que o patamar de estabilidade dos óleos encontra-se entre 180 e 321°C e o processo de decomposição térmica ocorreu em uma única etapa, finalizando entre 433 e 478°C. Os resultados obtidos em atmosfera inerte evidenciam com clareza o comportamento térmico dos óleos, determinando a estabilidade dos óleos, fator de grande interesse, pois permitem monitorar a qualidade durante o processamento, estocagem e utilização industrial.

2.3 Análise Térmica, suas Técnicas e Aplicações

Análise térmica é um termo atribuído a um grupo de técnicas através da qual uma propriedade física ou química de uma substância (no sentido de substância e/ou seus produtos de reação), pode ser determinada em função do tempo ou da temperatura, enquanto submete-se a substância a uma programação controlada de temperatura.

A Termogravimetria (TG) é a técnica na qual a variação de massa de uma substância é medida, submetendo esta a uma programação controlada de temperatura, sendo o registro, a curva TG ou termogravimétrica.

Termogravimetria derivada ou DTG é a técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura e a análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material referência é medida em função do tempo ou da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica através da qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura, enquanto os mesmos são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Nas técnicas DTA (análise térmica diferencial), bem como no DSC, a amostra é o material que está sendo investigado, com ou sem diluições, e o material de referência é uma substância pura, em geral termicamente estável, na faixa de temperatura de interesse. Os espécimes são a amostra e o material de referência utilizados no experimento. O suporte da amostra é o continente da amostra e o suporte de referência é o continente do material referência. O conjunto suporte da amostra e da referência é o conjunto completo onde estão alojados os espécimes. O termopar diferencial é o sistema de termopares usado para medir a diferença de temperatura. Na TG (termogravimetria) a termobalança é um

aparelho destinado a pesar continuamente uma amostra. A razão de aquecimento é o aumento de temperatura expressa em graus por minuto, nas escalas Celsius ou Kelvin (IONASHIRO; GIOLITO, 1980; HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas no controle da qualidade em alimentos. As proteínas são os componentes mais estudados pela análise térmica, incluindo estudos na mudança da conformação, desnaturação e estabilidade, verificando também os efeitos do pH, sal, açúcares e íons metálicos. A caracterização de polímeros aplicados à área de alimentos é baseada em DSC de polissacarídeos, na sua interação, gelatinização, sendo que estudos na cristalização de alguns lipídeos também são observados mediante estas análises, assim como é examinada a decomposição oxidativa dos óleos. O DSC é utilizado para verificar o comportamento térmico dos carboidratos e as transições de fases dos polissacarídeos, além das propriedades de alimentos congelados (FARKAS; FARKAS, 1996).

Tomassetti; Campanella; Aureli (1989) avaliaram diversas amostras de alimentos por termogravimetria (TG) uma dessas amostras foram grãos de café torrado. Os resultados foram avaliados mediante a interpretação dos gráficos obtidos pelo aparelho de termogravimetria (TG). A amostra de café continha uma massa inicial de 8,38 mg. As perdas de massa ocorreram em três etapas principais, observadas separadamente até a obtenção do teor de cinzas. A primeira perda foi de água, em um total de 4,8%, a segunda foi em torno de 54,9 % e a terceira, de 35,3%.

O comportamento térmico de alguns alimentos foi estudado por Raemy; Lambelet (1991), sendo que a investigação térmica foi realizada entre a temperatura de -50 a 300°C . Várias transformações físicas e/ou químicas interessantes foram observadas através dos processos endotérmicos (desnaturação, gelatinização e evaporação) e exotérmicos (cristalização e oxidação). Em temperaturas acima de 140°C observou-se o processo de

torrefação e bem acima desta temperatura, a calcinação. Comparando este estudo com o processo adotado pela indústria cafeeira, observaram que a torrefação do café aconteceu em torno de 150°C. A técnica termoanalítica utilizada foi o DSC, que permitiu verificar as transições de fase, desnaturação das proteínas, a DTA (análise térmica diferencial) que demonstrou a temperatura de ignição da amostra, e a TG que determinou a água de hidratação, oclusão, cristalização, a partir desta observaram a variação de massa, calcularam o teor de cinzas obtido e revelaram a estabilidade térmica dos alimentos. Outras técnicas de interesse foram a espectroscopia de infravermelho e a ressonância magnética. No artigo, os constituintes dos alimentos são verificados um a um. A água é observada na análise térmica em torno de 100°C. Os lipídeos aparecem na forma cristalina sendo a razão de aquecimento de interesse de -50 a 80°C. Os carboidratos são observados pela primeira fusão e pela pirólise. A calorimetria exploratória diferencial permite medir mudanças de energia das proteínas e as transições conformacionais. O DSC e DTA têm um amplo campo de aplicação em ciência e tecnologia, principalmente em alimentos que são consumidos pela maioria da população, que necessitam de um estudo detalhado quanto a seu comportamento térmico.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Caracterizar por métodos termoanalíticos, café “*in natura*”, café processado, borra de café, café solúvel e óleo de café “*in natura*”.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o comportamento térmico das curvas TG/DTG/DSC/DTA do café “*in natura*”, café processado, borra de café e do café solúvel;

- Realizar a liofilização do café “*in natura*” e do café torrado e moído (café processado), fazendo posteriormente, a análise pelas curvas TG/DTG/DSC dos mesmos;

- Estabelecer comparações entre as perdas de massa e as temperaturas analisadas pelas curvas TG/DTG do café “*in natura*”, café processado, borra de café e café solúvel;

- Analisar o comportamento térmico do óleo de café “*in natura*”, para verificar como se comporta termicamente um óleo extraído de uma semente vegetal;
- Acompanhar mediante a utilização da técnica de infravermelho, os grupamentos presentes no óleo de café “*in natura*”;
- Monitorar a isoterma do óleo de café “*in natura*”, verificando o comportamento térmico em uma determinada programação;
- Estabelecer comparações entre a curva TG/DTG e a curva isoterma do óleo de café “*in natura*”;
- Analisar sensorialmente as amostras de café torrado e moído, em escala industrial (temperatura em torno de 150° C) e em escala laboratorial (temperatura em torno de 200° C), mediante a utilização do teste triangular;
- Verificar a composição química do café “*in natura*”, café processado, borra de café e do café solúvel;
- Comparar os dados obtidos no objetivo acima, obtidos pela metodologia clássica (Instituto Adolfo Lutz), com os valores obtidos pela curva TG/DTG do café “*in natura*”, café processado, borra de café e do café solúvel.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Matéria prima

Foram utilizados como matéria-prima café “*in natura*”, café processado (café torrado industrialmente), borra de café, café solúvel e óleo de café “*in natura*”, de diversas regiões do Brasil. Para cada análise, o café “*in natura*” e café processado foram moídos e triturados, para posterior análise.

4.1.2 Materiais para a realização das análises

Os materiais utilizados nas várias análises realizadas durante toda a execução do trabalho foram: cadinhos de α -alumina, pinça, aparelho de soxhlet, mufla, estufa, manta aquecedora, balão volumétrico, agitador magnético com chapa de aquecimento e termostato para controle de temperatura.

4.1.3 Aparelhos

Os principais aparelhos utilizados na execução do trabalho foram: o espectrofotômetro de infravermelho (FTIR), modelo FTIR 8400 com detector DTGS (Shimadzu), sistema de análise térmica modelo TG/DTG 60 (Shimadzu), modelo DSC 60 (Shimadzu).

4. 2 MÉTODOS

4.2.1. Técnicas

4.2.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

As análises com o FTIR foram realizadas nos Laboratórios do Centro Universitário Positivo (UNICENP) e da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para a química situa-se entre 4.000 e 400 cm^{-1} (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1991).

A radiação infravermelha é produzida por uma fonte aquecida eletricamente, sendo que as temperaturas alcançam 1.000 a 1.800°C, onde são divididas em dois feixes pelos espelhos, que são os de referência e o da amostra (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1991).

No presente trabalho foram produzidas pastilhas de brometo de potássio (KBr) com a amostra do óleo de café *in natura*, analisado mediante o uso do infravermelho na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} , obtendo-se assim o espectro da amostra.

4.2.1.2 Técnicas Termoanalíticas

A análise térmica compreende um conjunto de técnicas no qual uma propriedade física de uma substância é medida em função de uma programação controlada da temperatura (HARWALKAR; MA, 1990). Os alimentos estão cada vez mais sendo submetidos à avaliação, mediante a utilização da análise térmica.

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas termogravimétricas: a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), além do recurso matemático: termogravimetria derivada (DTG).

A termogravimetria (TG) é a técnica na qual a variação de massa de uma substância é medida, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura, sendo o registro a curva TG ou termogravimétrica. A massa deve ser colocada em ordenadas, com valores decrescentes, de cima para baixo e o tempo ou a temperatura em abscissas, com valores crescentes, da esquerda para a direita (WENDLANDT, 1986; GARN, 1965; OLIVEIRA, 1996).

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, GIOLITO, 1982; GARN, 1965).

A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura (GARN, 1965).

Para todas as técnicas termoanalíticas, foi utilizado o sistema de análise térmica modelo TG/DTG 60 e modelo DSC 60 (Shimadzu), constituído por uma microbalança com capacidade para 200 mg e sensibilidade de 1 µg; forno de cerâmica capaz de operar da

temperatura ambiente até 1500°C, controlado por um computador e conectado a uma impressora.

As seguintes condições foram utilizadas: massa das amostras variando de 4 a 9 mg, razão de aquecimento de 20°C/min, atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, suporte de α -Al₂O₃. Para a amostra do óleo extraído dos grãos de café *in natura*, foram utilizadas as mesmas condições, exceto para a massa da amostra que foi na ordem de 15 a 18 mg, porque havia a necessidade de ocorrer uma diluição do óleo em alumina, evitando assim o transbordamento da amostra e liberação de substâncias voláteis que poderiam danificar o aparelho, além de evitar possíveis interferências e oscilação no mecanismo da termobalança.

As curvas TG obtidas foram interpretadas sob o ponto de vista quantitativo.

4.2.1.3. Análise sensorial

No Laboratório de Análise Sensorial da Universidade Estadual de Ponta Grossa foi realizada a análise sensorial para as amostras de café, utilizando o teste triangular.

O objetivo do teste triangular é verificar a existência de diferença significativa entre duas amostras que sofreram tratamentos diferentes, servindo para detectar pequenas variações (DUTCOSKI, 1996).

As indústrias de processamento de cafés, no processo de torrefação, fazem a torra com agitação constante e em temperaturas controladas entre 150-200° C, os grãos dos cafés sofrem um processo de escurecimento.

Baseando-se nestes dados, realizou-se uma simulação do processo de “torrefação” do café arábica, em escala laboratorial, da seguinte forma:

- 200 gramas de café foram colocados em um béquer;
- este foi colocado sobre um agitador magnético com chapa de aquecimento;
- a temperatura foi elevada até 150 °C e mantida assim durante 1 hora;
- após este procedimento, os grãos foram resfriados, moídos e mantidos fechados, em recipiente apropriado.

Outro procedimento foi realizado novamente, porém à temperatura de 200°C.

Cinquenta e dois provadores avaliaram as duas amostras de café. Cada provador recebeu três amostras codificadas, onde foram informados que duas amostras eram iguais (sofreram tratamento igual ao que é utilizado na indústria – torrefação a 120-150°C) e uma é diferente (torrefação a 200°C).

Em seguida, o provador foi solicitado a provar as amostras da esquerda para a direita e identificar a diferente (DUTCOSKI, 1996).

As amostras de café foram apresentadas de forma casualizada aleatoriamente e servidas em cabines individuais. Cada amostra continha em média 25 (vinte e cinco) mililitros (mL).

A tabela com o número de respostas corretas necessárias para estabelecer diferenças significativas para concluir a análise, encontra-se em anexo, junto com a ficha modelo utilizada para a realização dos testes.

4.2.1.4 Composição química do café

Quanto à composição química, os cafés foram analisados em triplicata.

Umidade

O teor de umidade do café “*in natura*”, do café processado, da borra do café e do café solúvel foram determinados segundo o método descrito pelas Normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985), onde:

Foram pesados 5 gramas da amostra em pesa-filtro tarado, contendo uma camada de areia, previamente aquecida em estufa a 105°C, por 1(uma) hora, resfriada em dessecador, até a temperatura ambiente e pesada. A amostra foi aquecida em estufa por 3 (três) horas a 105°C. Resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e novamente pesada.

Proteína

O conteúdo de proteína do café “*in natura*”, do café processado, da borra do café e do café solúvel foram determinados pelo método Kjeldahl, conforme descrito nas Normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

Foram pesados 5g das amostras de cafés em tubos de digestão. Adicionou-se a cada tubo 1,5 gramas de catalisador (K_2SO_4 e $CuSO_4$) e 6 mL de ácido sulfúrico concentrado. Os tubos foram levados para o bloco digestor com temperatura inicial de 50° C, aonde foi-se aumentando progressivamente a temperatura em 50° C a cada 30 minutos, até atingir

350° C. Alcançado essa temperatura a amostra permaneceu mais duas horas em repouso no digestor.

Passadas às duas horas, adicionou-se água destilada, colocando as amostras em destilador de nitrogênio, sendo estas neutralizadas com NaOH 5% até o aparecimento de cor escura (óxido de cobre II). O destilado foi recolhido em erlenmeyer com 10 mL de H₃BO₃ 2% com indicador misto (fenoftaleína) até um volume de 150 mL. O destilado foi titulado com HCl 0,01 N até o ponto de viragem. Realizando assim, o cálculo para o teor de nitrogênio.

$$\% \text{ nitrogênio} = \frac{\text{mL (HCl)} \times \text{N (HCl)} \times \text{FC}^* \times 1,4008}{\text{Peso da amostra}}$$

* Fator de correção

Lipídeos

O teor de lipídeos foi determinado utilizando-se o método de hidrólise ácida, seguida por destilação em Soxhlet utilizando éter de petróleo, conforme procedimento descrito pelas Normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

Foram pesados 5 g de café em um vidro de relógio e dessecados em estufa a 105°C, por 1 hora. A substância seca foi transferida para um cartucho de um aparelho extrator de Soxhlet, com auxílio de um pedaço de algodão desengordurado. O óleo foi extraído com éter de petróleo, por 6 horas, evaporou-se os solventes e colocou-se o resíduo em estufa por 1 hora a 105°C. Resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente e avaliou-se a porcentagem de lipídeos.

Cinzas

O teor de cinzas dos cafés foi obtido por incineração, seguido de aquecimento em mufla, à temperatura de 550°C, conforme descrito pelas Normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

O café foi pesado (5g) em cápsula de porcelana, que estava previamente aquecida em mufla a 550°C, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada. A amostra então, foi seca em estufa, carbonizada em temperatura baixa e incinerada em mufla a 550°C, por aproximadamente seis horas, resfriada em dessecador, até temperatura ambiente e pesada.

4.2.1.5 Liofilização

Os alimentos a serem liofilizados foram acondicionados em uma câmara de autoclave e após fechados hermeticamente. São submetidos a uma pressão negativa (vácuo) de 0,1 milímetros de mercúrio, baixando assim a temperatura para 60 graus negativos. Desta forma, a água contida nos alimentos passa diretamente do estado sólido para o gasoso, em um processo chamado de sublimação. Após 6 a 12 horas nessa condição, dependendo do tipo de alimento e seu percentual de água, o mesmo encontra-se desidratado, contendo em torno de 1% de umidade.

Além de preservar a qualidade do alimento, a liofilização facilita largamente os processos de transporte e armazenagem e desde que o produto seja adequadamente embalado, pode ser armazenado fora de refrigeração por até 2 anos, sem perder suas qualidades nutricionais.

A etapa de liofilização do café foi realizada no equipamento disponível no Centro Universitário Positivo (UNICENP).

A liofilização tem como objetivo verificar o comportamento dos cafés analisados no presente trabalho, sem a presença de água, observados mediante as análises das curvas termogravimétricas.

5 Resultados e Discussões

5.1 Curvas TG e DTG dos cafés

As curvas TG e DTG dos cafés “*in natura*”, torrado e moído, da borra de café, do café solúvel e do óleo do café “*in natura*”, são mostradas nas Figuras 1 a 24, sendo que em cada página subsequente a cada curva, encontram-se as explicações necessárias para a interpretação dos resultados.

Todas as curvas termogravimétricas foram feitas nas mesmas condições: em relação à massa inicial peso entre 4 e 18 mg, atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL/ min, razão de aquecimento de 20°C/min, suporte de alumina.

As curvas foram obtidas no equipamento de análise térmica modelo TG/DTG 60 (Shimadzu). Para o óleo extraído do café, houve uma diluição das amostras em Al₂O₃, evitando assim que ocorresse um transbordamento na termobalança, devido à ebulição. Por este motivo, a massa do óleo foi superior à massa do café.

5.2 Curvas DSC e DTA dos cafés

As curvas DSC e DTA dos cafés e do óleo de café foram realizadas no equipamento DSC 60 (Shimadzu), utilizando as seguintes condições para a realização dos experimentos: massa inicial entre 4 e 18 mg, atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL/min⁻¹, razão de aquecimento de 20°C/min, suporte de alumina sem tampa. No caso do DSC, o suporte de alumina era com tampa perfurada. Foi utilizado o cadinho com tampa perfurada, para que, os produtos voláteis saiam mais devagar melhorando assim, a linha base das curvas.

As curvas DSC e DTA dos cafés e do respectivo óleo são mostradas nas Figuras 1 a 25.

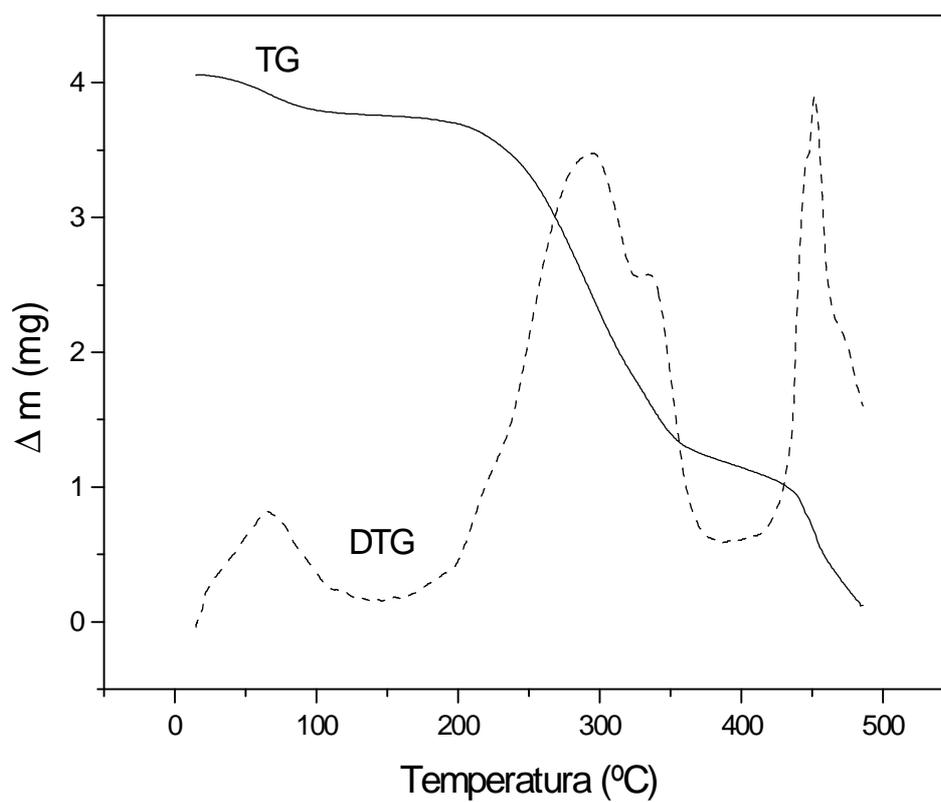


Figura 1: Curvas TG e DTG do café “*in natura*”, $m_i = 4,052$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

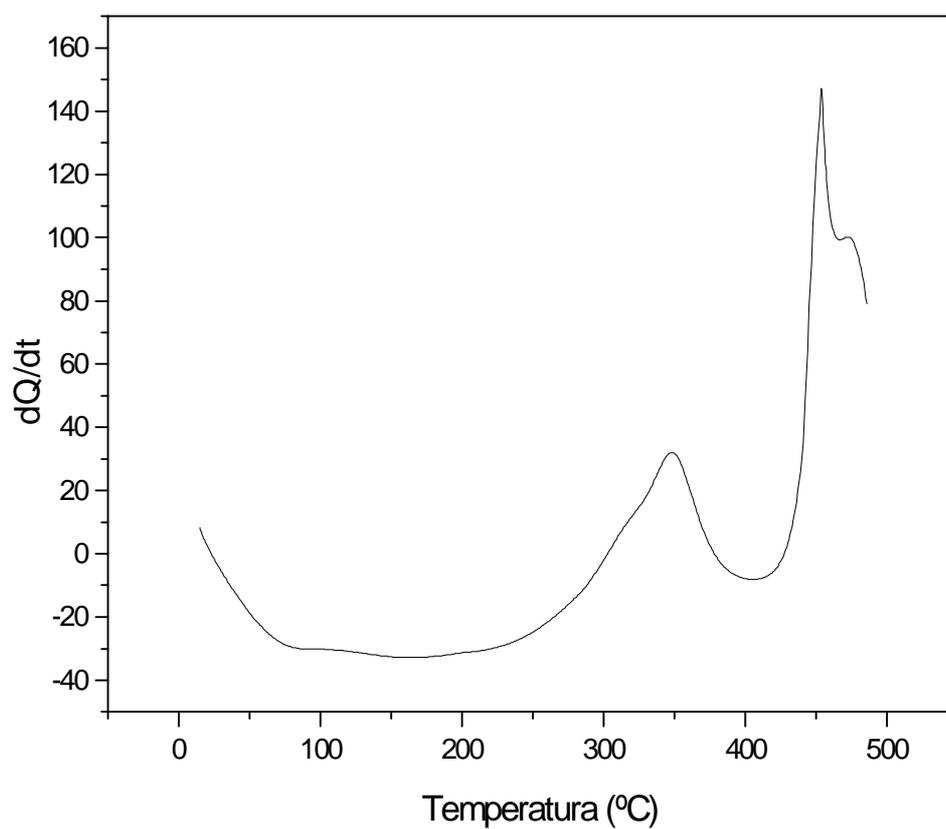


Figura 2: Curva DSC do café "*in natura*", $m_i = 4,052$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

Ocorreram três perdas de massa observadas nas curvas TG e DTG. A temperatura de início de perda de massa foi em temperatura ambiente e o término em torno de 500° C.

Na Figura 1 observa-se que a primeira perda de massa foi da temperatura ambiente até 112° C, com uma porcentagem de 6,75%. Nesta temperatura temos a expansão do grão e alterações na estrutura (Araújo, 1999), além da liberação das substâncias voláteis (Nascimento; Moraes; Rocha, 2003). A segunda perda inicia-se efetivamente em 112° C a 362° C, com porcentagem equivalente a 61,43% de sua decomposição. A terceira perda foi da temperatura de 362 a 484 °C com porcentagem de 28,98%, sendo que o valor de cinzas é de 2,84%, próximo do que consta na literatura e o valor atingido pela metodologia clássica que é de 4% (ARAÚJO, 1999).

Na curva DTG, notada na Figura 1, observa-se que a primeira perda de massa, referente ao primeiro pico, não foi tão intensa. O segundo pico foi de uma forma mais consecutiva, sendo um pico mais aberto. O terceiro pico foi um pico mais alongado, também de forma consecutiva.

Na curva DSC, observada pela Figura 2, verifica-se uma reação endotérmica, em correspondência com a primeira perda de massa, seguida de duas reações exotérmicas, sendo a última de uma maior intensidade.

Tabela 01. Sugestões de perdas de massas para o café “*in natura*” a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 500° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.

Café in natura	Δm	ΔT	% de perda
Primeira perda	0,2737 mg	Ambiente -112° C	6,75
Segunda perda	2,4893 mg	112- 362° C	61,43
Terceira perda	1,1741 mg	362-484° C	28,98
CINZAS			2,84

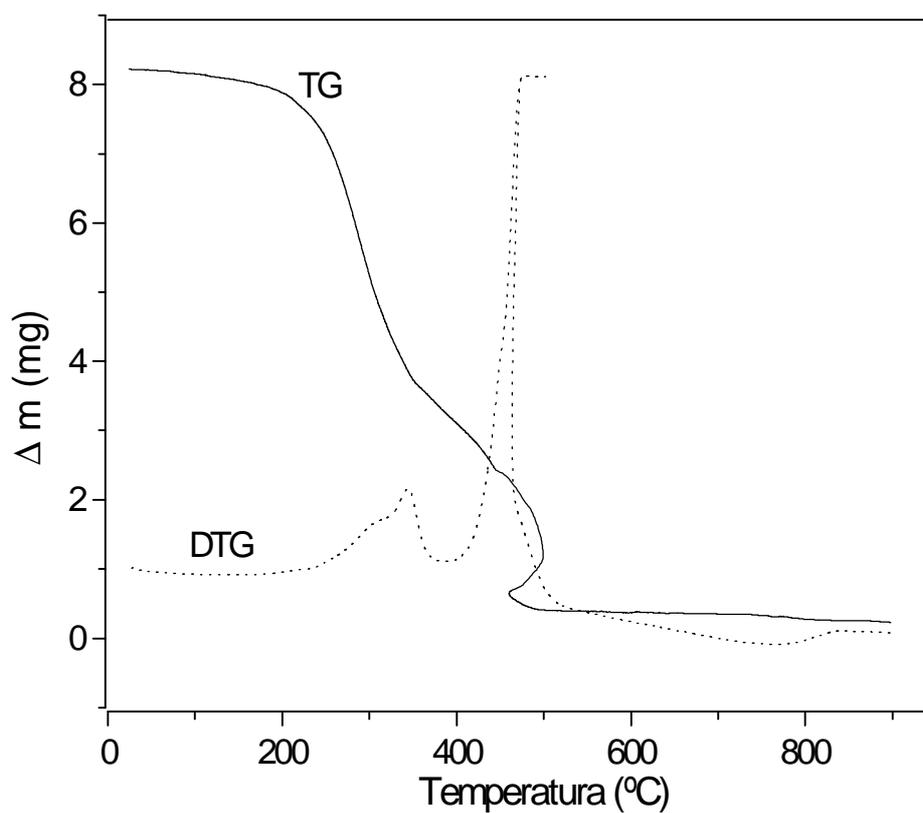


Figura 3: Curvas TG e DTG do café “*in natura*” liofilizado, $m_i = 8,22$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

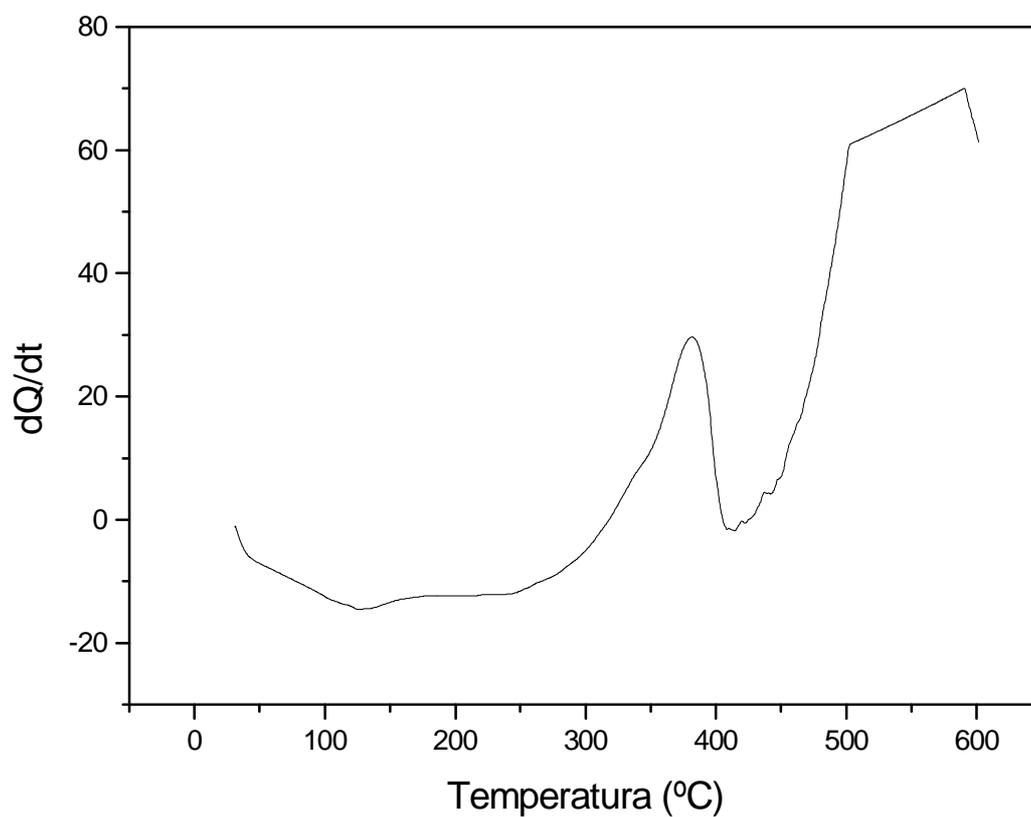


Figura 4: Curva DSC do café “*in natura*” liofilizado, $m_i = 8,22$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

Nas curvas da Figura 3 ocorreram três perdas de massa observadas nas curvas TG e DTG. A temperatura de início de perda de massa foi em temperatura ambiente e o término, em torno de 500° C.

A Figura 3 mostra que a primeira perda de massa foi de 27° C até 184° C, com uma porcentagem de 3,46%, sugerindo a liberação de óleos essenciais, já que água não existe no café liofilizado, além dos compostos voláteis, que segundo Nascimento; Moraes; Rocha (2003) são destruídos em temperaturas de até 60° C. Pela temperatura utilizada e pela porcentagem de perda, pode-se sugerir que nessa etapa temos perdas das proteínas do café, além de sua decomposição, pois perdas de proteínas ocorrem em temperaturas de até 150° C. A segunda perda foi de 184° C a 353° C, com porcentagem equivalente a 52,23%. A terceira perda foi da temperatura de 353 a 501° C, com uma porcentagem de 42,26%. O teor de cinzas encontrado nesse café foi de 2,15%.

Na curva TG, Figura 3, observa-se o abaulamento na curva, devido ao calor fornecido pelo forno somado ao calor da queima da amostra.

Na curva DSC, observada na Figura 4, a reação que ocorreu nesse café foi tão intensa que o pico ficou cortado e com uma forte intensidade, exatamente aonde nota-se a presença do abaulamento da curva, na Figura 3. Na curva DSC, Figura 4, observa-se uma variação de entalpia.

Mediante a interpretação da curva DTG, na Figura 3, observa-se uma estabilidade no início da curva, onde se o café não fosse liofilizado teríamos a perda de água e uma reação endotérmica acontecendo. No primeiro pico, onde temos a primeira perda de massa, observa-se um pico de menor intensidade. O segundo pico é mais intenso e o terceiro pico é onde ocorre a extrapolação e o corte do pico.

Tabela 02. Sugestões de perdas de massas para o café “*in natura*” liofilizado, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 500° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.

Café in natura liof.	Δm	ΔT	% de perda
Primeira perda	0,2452 mg	28- 184° C	3,46
Segunda perda	4,2442 mg	184- 353° C	52,23
Terceira perda	3,3095 mg	353-501° C	42,26
CINZAS			2,15

Tabela 03. Comparação entre as perdas de massa do café “*in natura*” e as perdas de massas do café “*in natura*” liofilizado.

Perdas de massa	Café in natura (%)	ΔT	Café in natura liof. (%)	ΔT
1ª perda	6,75	Amb.- 112 ° C	3,46	28- 184° C
2ª perda	61,43	112 - 362 ° C	52,23	184- 353° C
3ª perda	28,98	362 - 484 ° C	42,26	353-501° C

Na Tabela 03 observa-se que a primeira perda de massa no café liofilizado foi menor que a primeira perda de massa no café *in natura*, mesmo com as temperaturas muito próximas. Isso se deve ao fato, do café ter perdido água no processo de liofilização. No caso do café “*in natura*” podemos notar a presença de água e substâncias voláteis. Já no caso do café liofilizado só se encontra substâncias voláteis. Na segunda perda de massa tem-se um valor menor para o café “*in natura*” liofilizado. Na terceira perda o valor foi menor para o café “*in natura*”, porém no café “*in natura*” liofilizado tem-se a curva até uma temperatura mais elevada.

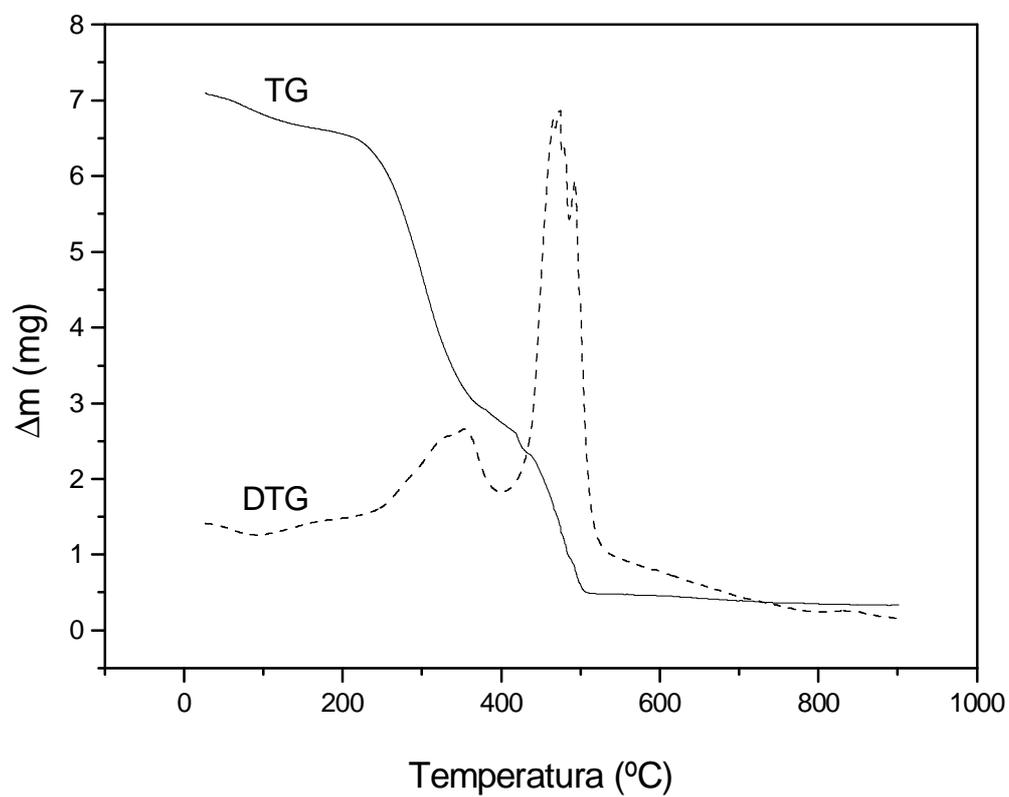


Figura 5: Curvas TG e DTG do café “*in natura*” extraído o óleo, $m_i = 7,096$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

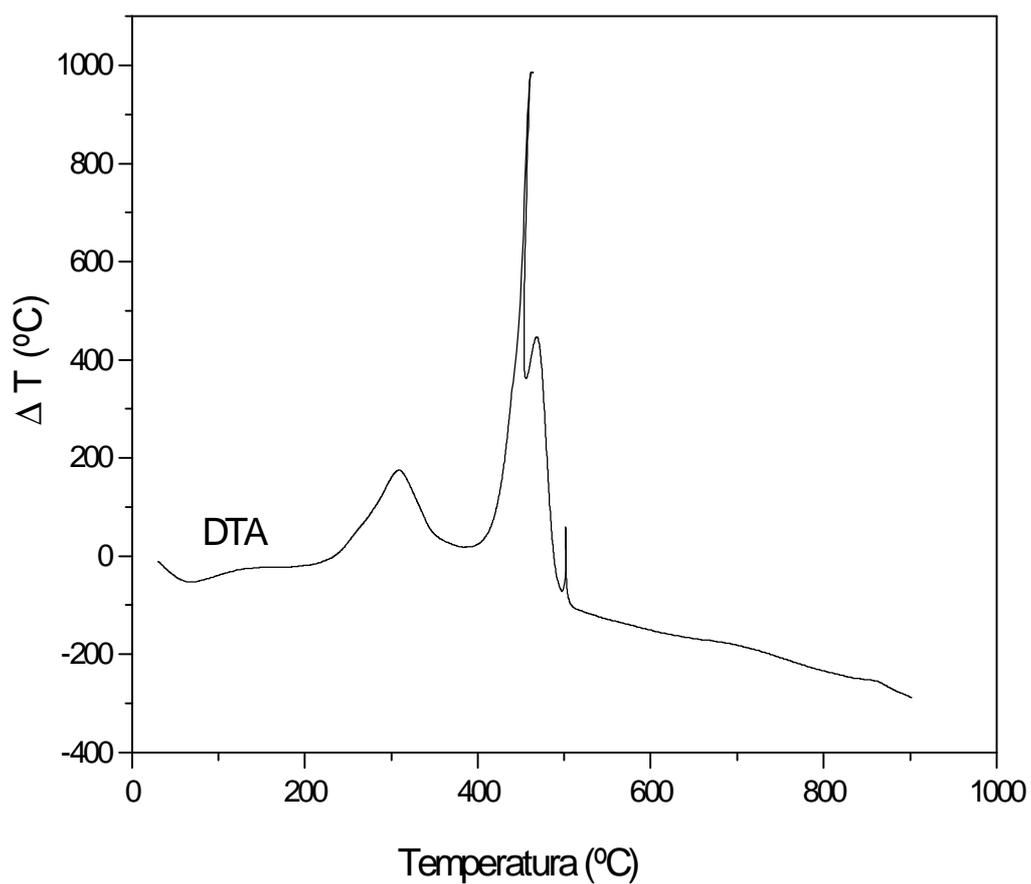


Figura 6: Curva DTA do café “*in natura*” extraído o óleo, $m_i = 7,096$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

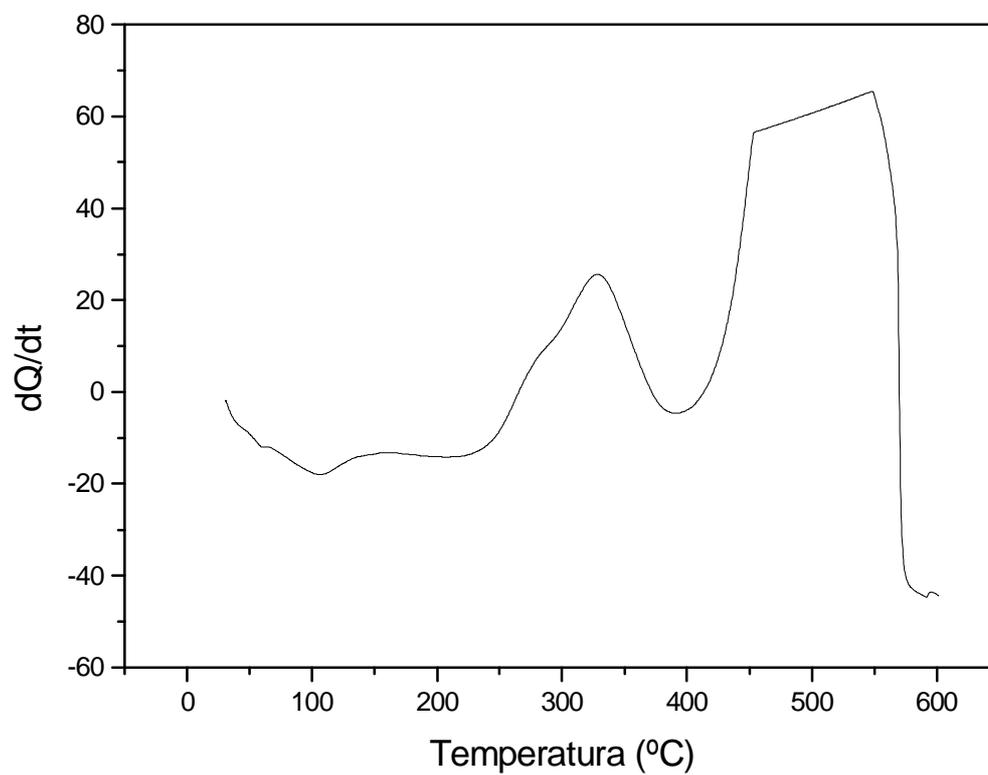


Figura 7: Curva DSC do café “*in natura*” extraído o óleo, $m_i = 7,096$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

Na Figura 5, observa-se quatro perdas de massa observadas nas curvas TG e DTG. A primeira perda de massa foi da temperatura ambiente até 115° C, com uma porcentagem de 5,60%, sugerindo a perda de água. Esse valor foi muito próximo ao atingido pelo método clássico, segundo o Instituto Adolfo Lutz, cujo valor foi de 7,16%.

A segunda perda foi de 115° C a 341° C, com porcentagem equivalente a 49,10%. Nessa etapa temos a perda de proteínas e a sua decomposição. A terceira perda foi na temperatura de 341 a 436° C, com uma porcentagem de 17,30%. A quarta perda a temperatura variou de 436 a 523° C, sendo a porcentagem de 26,26%. O valor da porcentagem de cinzas obtido pela curva do café “*in natura*” extraído o óleo foi de 1,74%.

Na Figura 6, correspondente à curva DTA observam-se vários picos consecutivos em reações exotérmicas e uma reação endotérmica, ocorrida na faixa de temperatura de 40 a 100 °C, sugerindo que seja a reação de liberação da água.

Na Figura 7, temos a curva DSC da amostra, onde pode observar a presença de um pico endotérmico e dois picos exotérmicos, sendo o último com uma forte intensidade, ocorrendo o corte da curva.

Tabela 04. Sugestões de perdas de massas para o café “*in natura*” extraído o óleo, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 525° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.

Café in natura	Δm	ΔT	% de perda
Primeira perda	0,44 mg	27- 115° C	5,60
Segunda perda	3,49mg	115- 341° C	49,10
Terceira perda	0.82 mg	341-436° C	17,30
Quarta perda	1,90 mg	436-523° C	26,26
CINZAS			1,74

Tabela 05. Comparação entre as perdas de massa do café “*in natura*” e as perdas de massas do café “*in natura*” extraído o óleo.

Perdas de massa	Café in natura (%)	ΔT	Café in natura sem óleo. (%)	ΔT
1ª perda	6,75	Amb.- 112 ° C	5,60	27- 115° C
2ª perda	61,43	112 - 362 ° C	49,10	115- 341° C
3ª perda	28,98	362 - 484 ° C	17,30	341-436° C
4ª perda	-----	-----	26,26	436- 523 ° C

Nas primeiras perdas de massa observada na Tabela 05, nota-se que os valores e as temperaturas foram muito aproximados, com um valor menor para o café “*in natura*” extraído o óleo, pois esse já perdeu seus óleos essenciais em um outro processamento (extração de lipídeos). No café “*in natura*” extraído o óleo a soma da segunda e da terceira perda de massa (66, 40%) foi próxima ao atingida na segunda perda de massa do café “*in natura*”, porém essa pequena diferença de massa deve-se a temperatura que no café “*in natura*” extraído o óleo foi mais elevada. A terceira perda de massa do café “*in natura*” e a quarta perda de massa do café “*in natura*” extraído o óleo foram muito parecidas, com diferencial apenas na temperatura final do café “*in natura*” extraído o óleo que foi até 523°C.

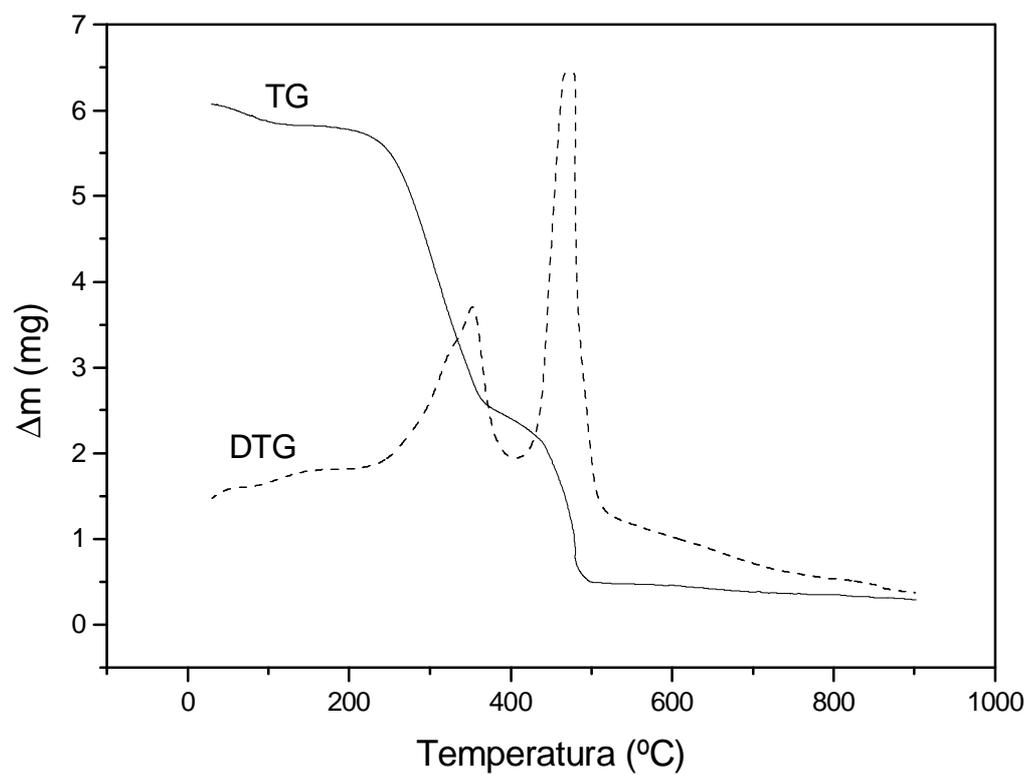


Figura 8: Curvas TG e DTG do café torrado e moído, $m_i = 6,078$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

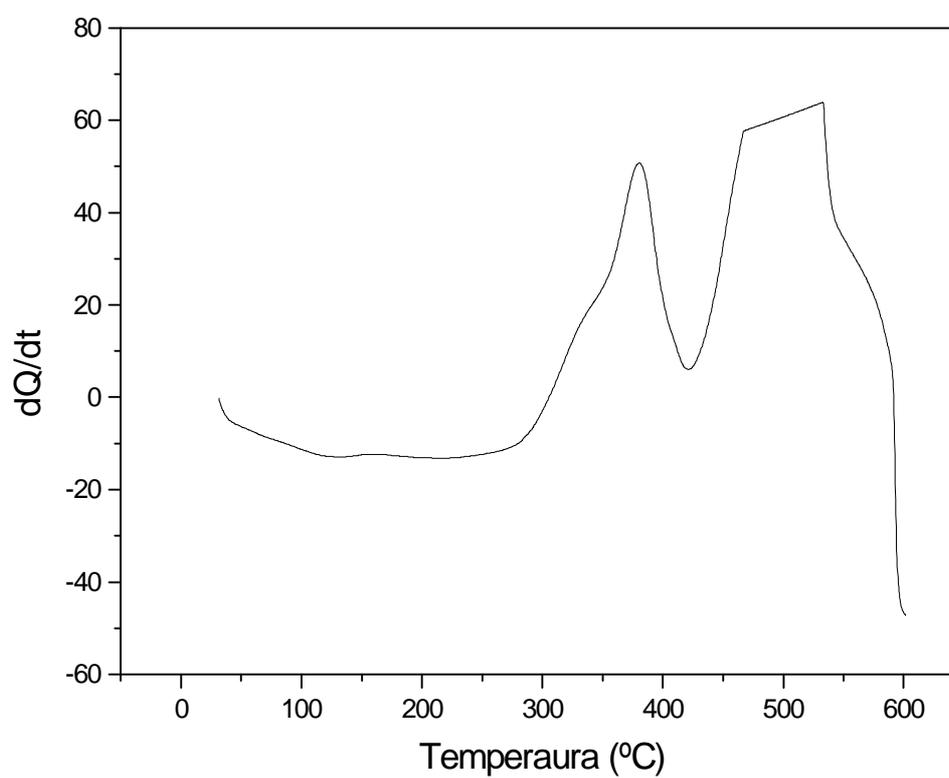


Figura 9: Curva DSC do café torrado e moído, $m_i = 6,078$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

A Figura 8 mostra que ocorreram quatro perdas de massa observadas nas curvas TG e DTG. A temperatura de início de perda de massa foi em temperatura ambiente e o término em torno de 530° C.

A primeira perda de massa foi de 30° C até 110° C, com uma porcentagem de 4,10%, sugerindo a perda de água. Esse valor foi muito próximo ao atingido pelo método clássico, seguindo as normas do Instituto Adolfo Lutz, cujo valor obtido foi de 4,24%. E muito próximo também do que afirma a literatura que é de 3,0% (FLAMENT, 2002). A segunda perda foi de 110° C a 373° C, com porcentagem equivalente a 56,30%. Nessa etapa temos a perda de proteínas e a sua decomposição. A terceira perda foi na temperatura de 373 a 440° C com uma porcentagem de 7,52%. E a última perda foi da temperatura de 440 a 528° C, com porcentagem de 29,06 %, sugerindo que esse valor seja a carbonização da amostra. O teor de cinzas presente na amostra ficou na faixa de 3,02%, muito próximo ao calculado pela metodologia do Instituto Adolfo Lutz, que foi de 3, 75%,.

Na Figura 9, observa-se a curva DSC do café torrado e moído. Ocorreu inicialmente uma reação endotérmica, sugerindo que essa reação seja a liberação de água. Seguidamente ocorreram duas reações exotérmicas, sendo a última de forte intensidade, mostrado mediante o corte da curva.

Na Figura 8, observa-se a curva DTG do café torrado e moído, onde tem-se o último pico com uma maior intensidade, ocorrendo o corte da curva.

Tabela 06. Sugestões de perdas de massas para o café torrado e moído, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 530° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.

Café torrado	Δm	ΔT	% de perda
Primeira perda	0,2310 mg	30-110° C	4,10
Segunda perda	3,3006 mg	110-373° C	56,30
Terceira perda	0,4207 mg	373-440° C	7,52
Quarta perda	1, 6447 mg	440-528° C	29,06
CINZAS			3,02

Tabela 07. Comparação entre as perdas de massa do café “*in natura*” e as perdas de massas do café torrado e moído.

Perdas de massa	Café in natura (%)	ΔT	Café torrado e moído. (%)	ΔT
1ª perda	6,75	Amb.- 112 ° C	4,10	30- 110° C
2ª perda	61,43	112 - 362 ° C	56,30	110- 373° C
3ª perda	28,98	362 - 484 ° C	7,52	373-440° C
4ª perda	-----	-----	29,06	440- 528 ° C

Nas primeiras e segundas perdas dos cafés “*in natura*” e do torrado e moído têm-se valores e temperaturas muito próximos, com uma pequena diferença para menos no café torrado e moído, devido ao processamento que ocorre na fábrica durante a produção do café. A soma da terceira e quarta perda do café torrado (36,58%) foram maior que a terceira perda do café “*in natura*”, porém a temperatura final da curva do café torrado e moído foi mais elevada que a do café “*in natura*”, em torno de 528° C.

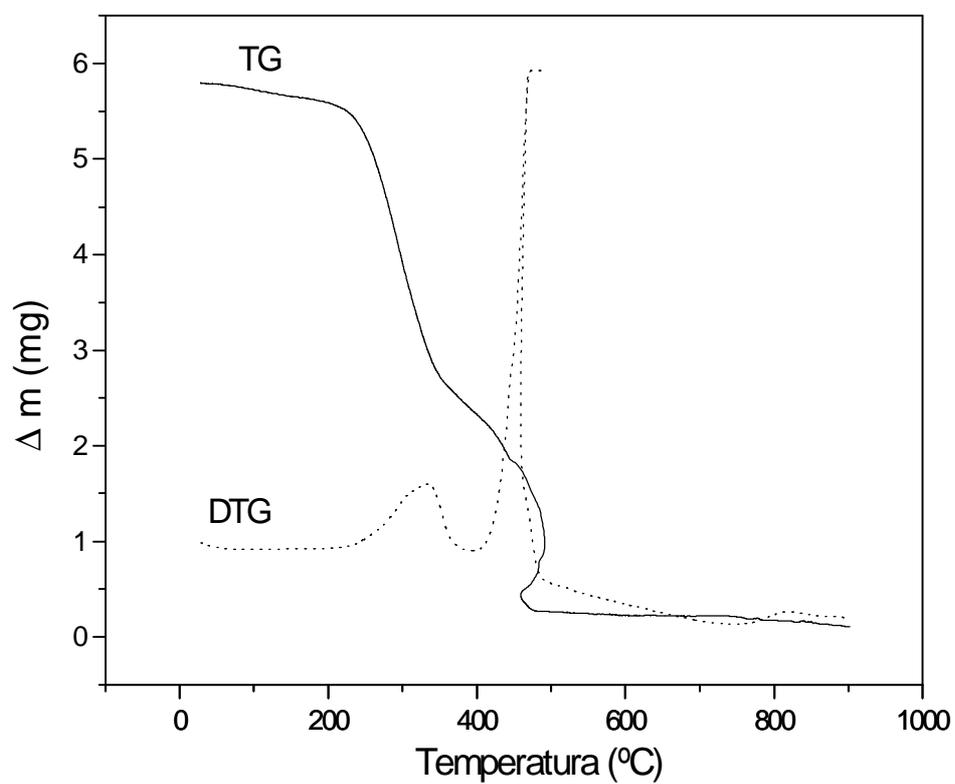


Figura 10: Curvas TG e DTG do café torrado e moído liofilizado, $m_i = 5,797$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

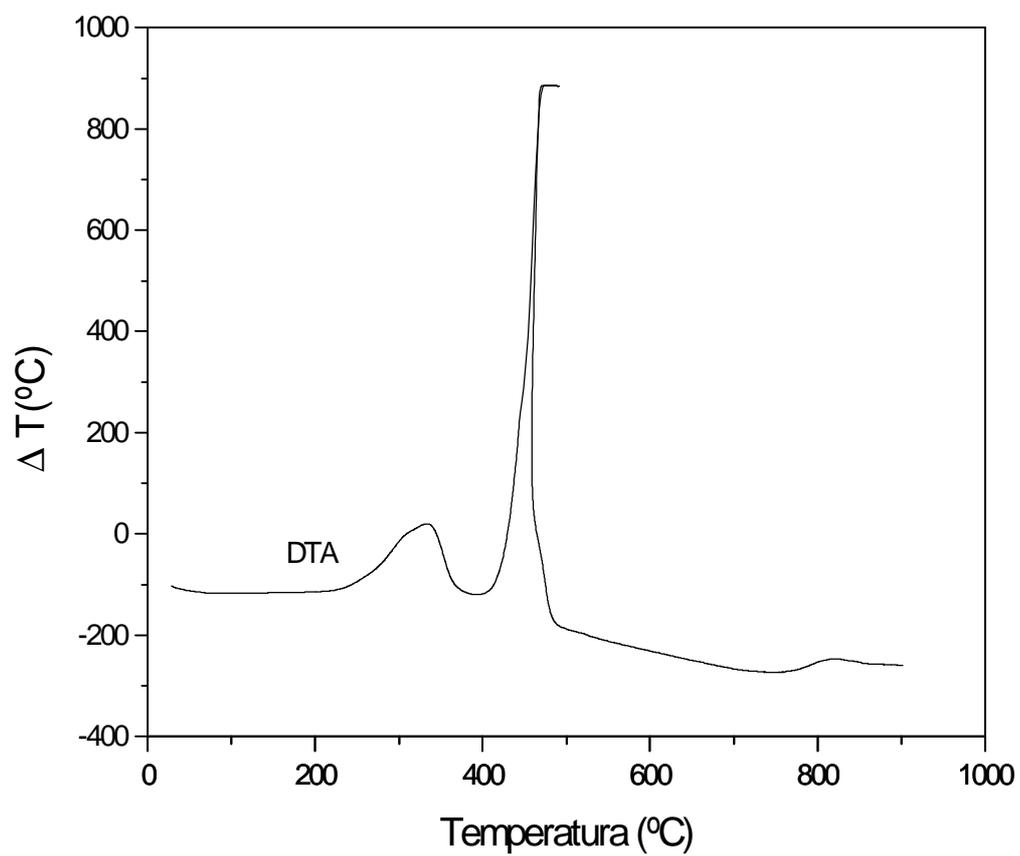


Figura 11: Curva DTA do café torrado e moído liofilizado, $m_i = 5,797$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, cadinho de alumina.

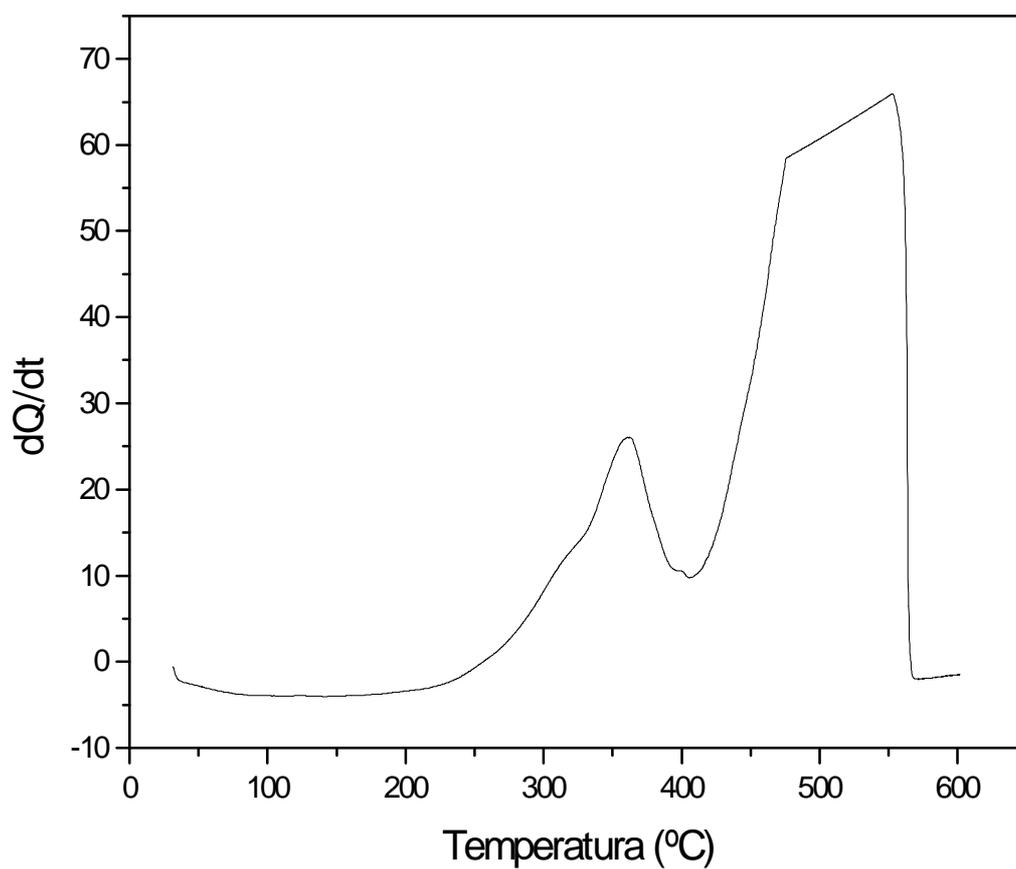


Figura 12: Curva DSC do café torrado e moído liofilizado, $m_i = 5,797$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

Na Figura 10 observa-se que ocorreram três perdas de massa observadas nas curvas TG e DTG. A primeira perda de massa foi de 28° C até 203° C, com uma porcentagem de 3,74%, sugerindo a perda de óleos essenciais, além de termos perda de proteínas. A segunda perda foi de 203° C a 349° C, com porcentagem equivalente a 49,92%. E a última perda foi da temperatura de 349 a 494° C, com porcentagem de 43,67%, sugerindo que esse valor seja a carbonização da amostra. O teor de cinzas obtido pela curva foi de 2,67%.

Na curva TG observa-se o abaulamento na curva, isso se deve ao fato do produto preencher o cadinho e possivelmente ocorrer uma queima total do produto. Além do calor fornecido pelo forno somado ao calor da queima a amostra.

Na Figura 11 temos a curva DTA do café torrado e moído liofilizado, onde pode-se notar que inicialmente não tem nenhuma reação e a partir da temperatura de 300° C observam-se duas reações exotérmicas.

Na curva DSC observada na Figura 12, na faixa de 400 a 600° C há um corte na linha da curva, isso se deve ao fato que, ocorreu uma grande reação exotérmica, observadas também na curva TG, mediante o abaulamento que ocorreu na curva.

As curvas das Figuras 11 e 12 se assemelham muito, sendo observadas duas reações exotérmicas, características do café liofilizado, por não haver água presente no alimento, como ocorre no café torrado e moído.

Tabela 08. Sugestões de perdas de massas para o café torrado e moído liofilizado, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 500° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.

Café torrado	Δm	ΔT	% de perda
Primeira perda	0,2165 mg	28-203° C	3,74
Segunda perda	2,8405 mg	203-349° C	49,92
Terceira perda	2,4739 mg	349-494° C	43,67
CINZAS			2,67

Tabela 09. Comparação entre as perdas de massa do café torrado e moído e as perdas de massas do café torrado e moído liofilizado.

Perdas de massa	Café torrado e moído. (%)	ΔT	Café torrado e moído liof. (%)	ΔT
1ª perda	4,10	30- 110° C	3,74	28- 203° C
2ª perda	56,30	110- 373° C	49,92	203- 349° C
3ª perda	7,52	373-440° C	43,67	349-494° C
4ª perda	29,06	440- 528 ° C	-----	-----

Na primeira perda de massa têm-se valores e temperaturas próximos, com um valor menor no café torrado e moído liofilizado, devido ao fato do café só possuir substâncias voláteis, pois a água presente no alimento foi extraída no processo de liofilização que ocorreu antes de dar o andamento na curva TG. A segunda perda de massa o valor foi menor para o café torrado e moído liofilizado, tanto em perda de massa, como na temperatura. A soma da terceira e quarta perda de massa do café torrado e moído (36,58%) foram próximas ao valor atingido pela terceira perda de massa do café torrado e moído liofilizado (43,67%), com diferença da temperatura utilizada no café torrado e moído, que foi maior (528 ° C).

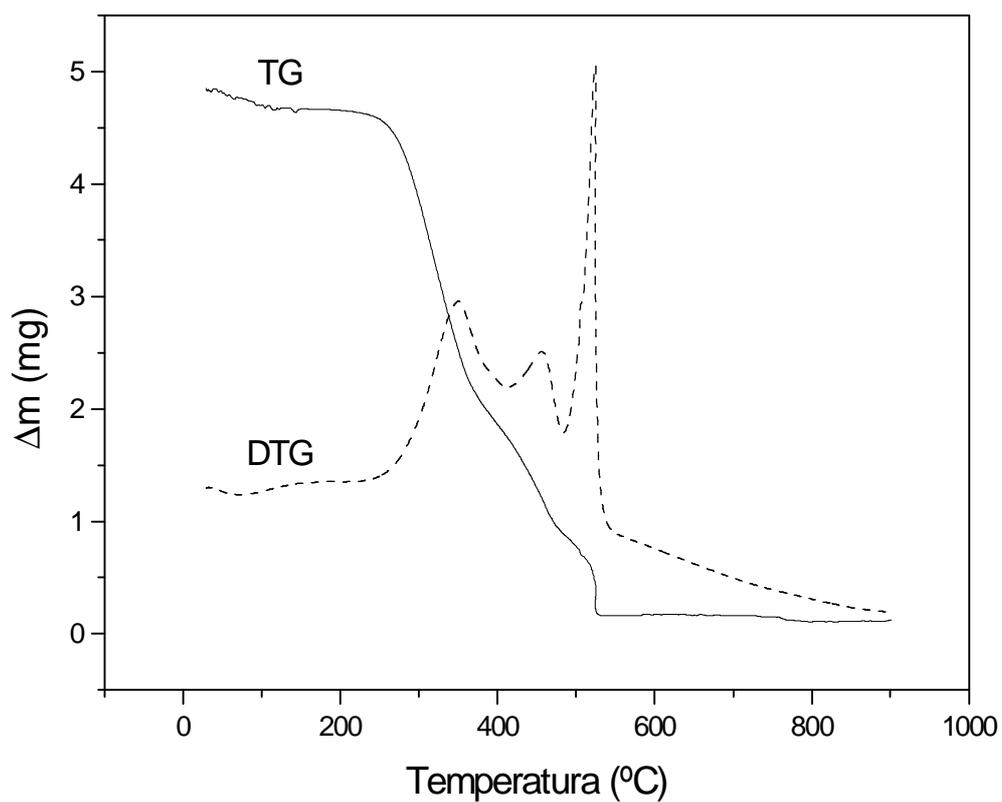


Figura 13: Curvas TG e DTG da borra de café torrado e moído, $m_i = 4,8331$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

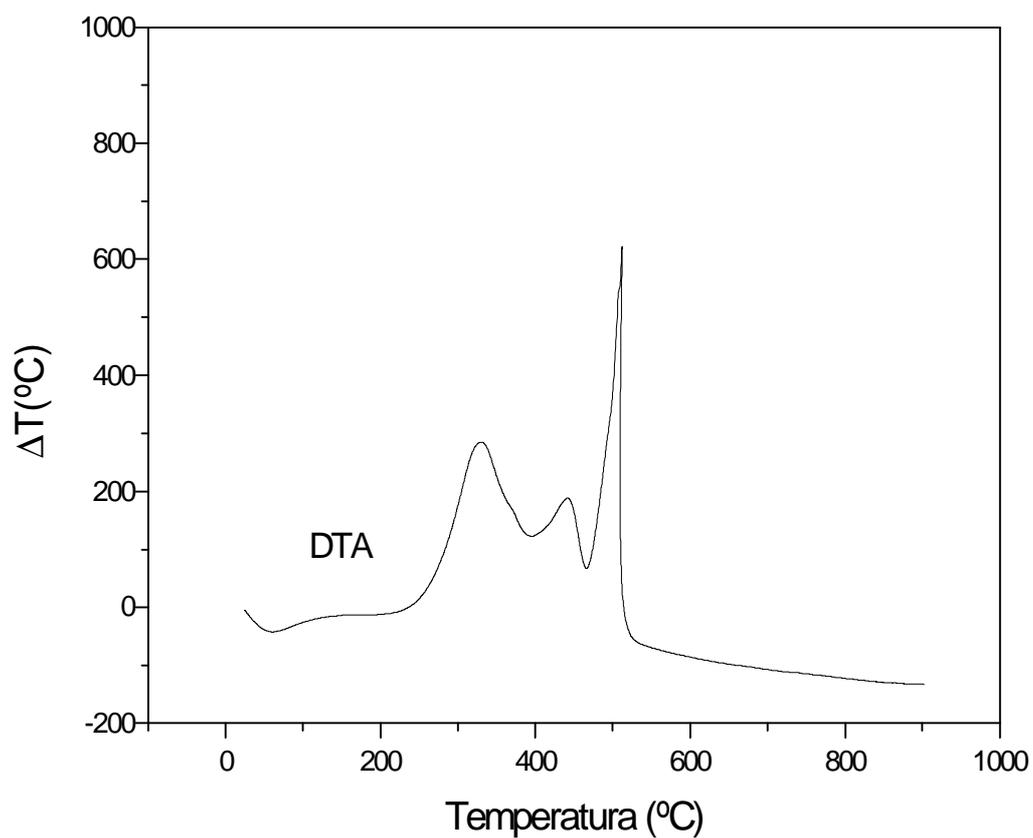


Figura 14: Curva DTA da borra de café torrado e moído, $m_i = 4,8331$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20 $^{\circ}$ C/min, cadinho de alumina.

Segundo a Figura 13, ocorreram quatro perdas de massa observadas nas curvas TG e DTG. A temperatura inicial da perda de massa foi em temperatura ambiente e o término, em torno de 560° C.

A primeira perda de massa foi de 31° C até 186° C, com uma porcentagem de 4,55%, sugerindo a perda de água. Além de que nessa faixa de temperatura temos a perda de compostos voláteis, proteínas e açúcares redutores (ARAÚJO, 1999). A segunda perda foi de 186° C a 380° C, com porcentagem equivalente a 53,95%. Nessa etapa, temos a perda de proteínas e a sua decomposição. A terceira perda foi na temperatura de 380 a 472° C, com uma porcentagem de 22,49%. A quarta perda foi de 472 a 559 ° C, com uma porcentagem de 18,05%. O teor de cinzas sugerido, que foi encontrado na amostra, foi de 0,96%, muito próximo do valor atingido pelo Instituto Adolfo Lutz, que foi de 1,2%.

Na Figura 13 também mostra-se a curva DTG da borra, mediante a interpretação da curva, notam-se as quatro perdas observadas na curva TG, sendo que o último pico foi um pico de maior intensidade, também observada na curva DTA.

A Figura 14 mostra a curva DTA onde se observa três picos exotérmicos, observados mediante a interpretação da curva, onde o último pico exotérmico está de forma consecutiva e com uma maior intensidade.

Tabela 10. Sugestões de perdas de massas para a borra do café torrado e moído, a partir das curvas TG e DTG, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 560° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.

Borra do café	Δm	ΔT	% de perda
Primeira perda	0,23 mg	31-186° C	4,55
Segunda perda	2,46 mg	186-380° C	53,95
Terceira perda	1,13 mg	380-472° C	22,49
Quarta perda	0,84 mg	472-559° C	18,05
CINZAS			0,96

Tabela 11. Comparação entre as perdas de massa do café torrado e moído e as perdas de massas da borra do café torrado e moído.

Perdas de massa	Café torrado e moído. (%)	ΔT	Borra do café torrado (%)	ΔT
1ª perda	4,10	30- 110° C	4,55	31- 186° C
2ª perda	56,30	110- 373° C	53,95	186- 380° C
3ª perda	7,52	373-440° C	22,49	380-472° C
4ª perda	29,06	440- 528 ° C	18,05	472- 559° C

Na Tabela 11, observam-se as perdas de massa do café torrado e moído e da borra de café torrado e moído. Na primeira perda de massa têm-se perdas muito próximas em porcentagem, porém a temperatura da borra de café foi um pouco mais elevada do que do café torrado e moído. Na segunda perda foram muito próximos os valores de perda de massa e temperatura. Na terceira e quarta perda têm-se valores muito diferentes, apesar da temperatura ser aproximada. Isto se deve ao fato da borra de café ter sofrido um processo utilizando água fervida (100° C) para coar o café.

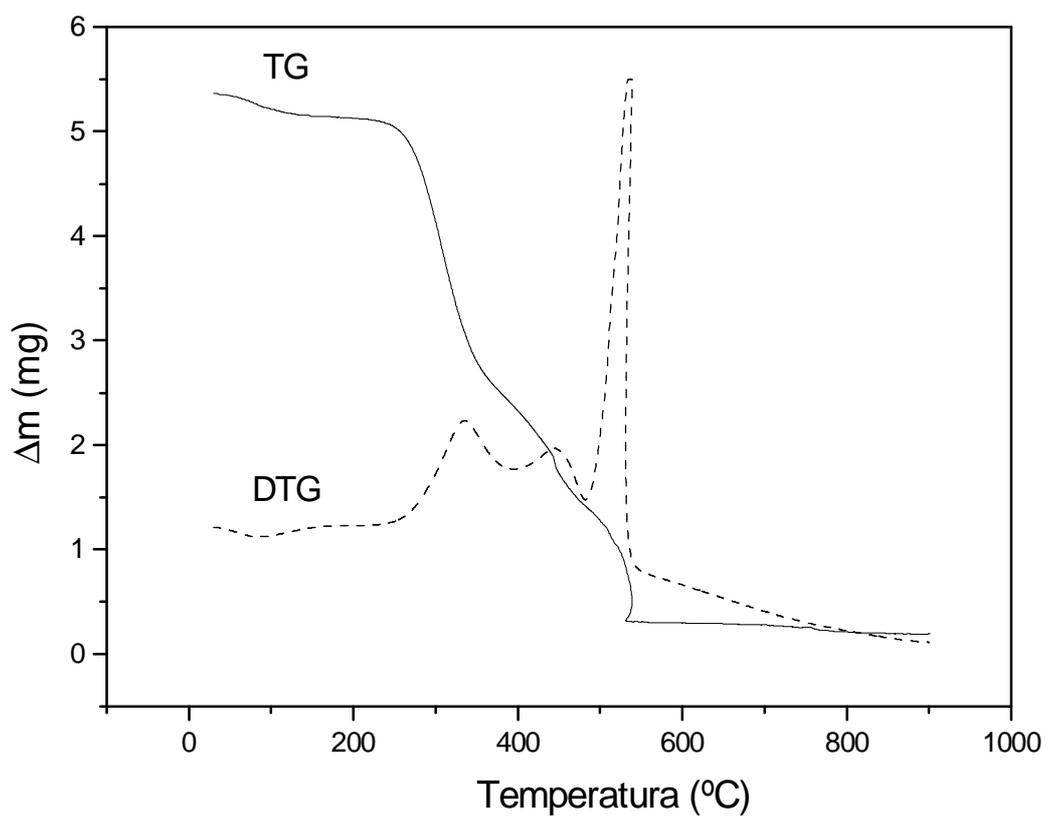


Figura 15: Curvas TG e DTG da borra de café torrado e moído extraído o óleo, $m_i = 5,363$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

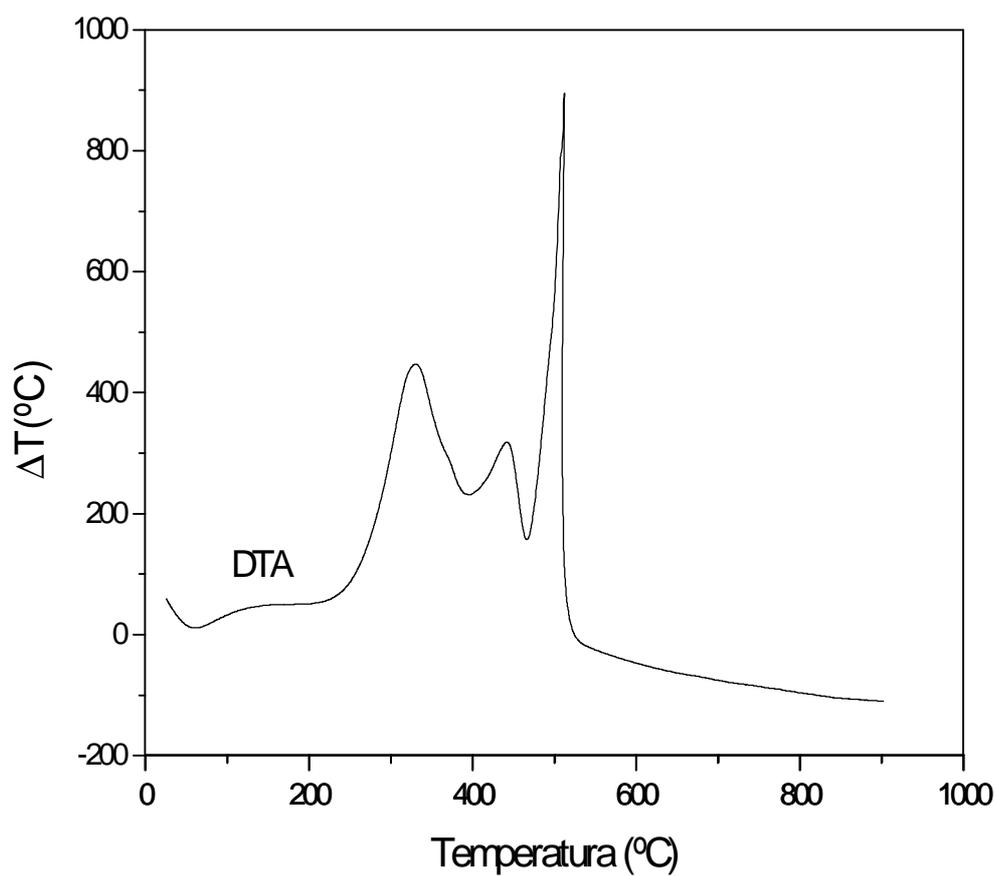


Figura 16: Curva DTA da borra de café torrado e moído extraído o óleo, $m_i = 5,363$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, cadinho de alumina.

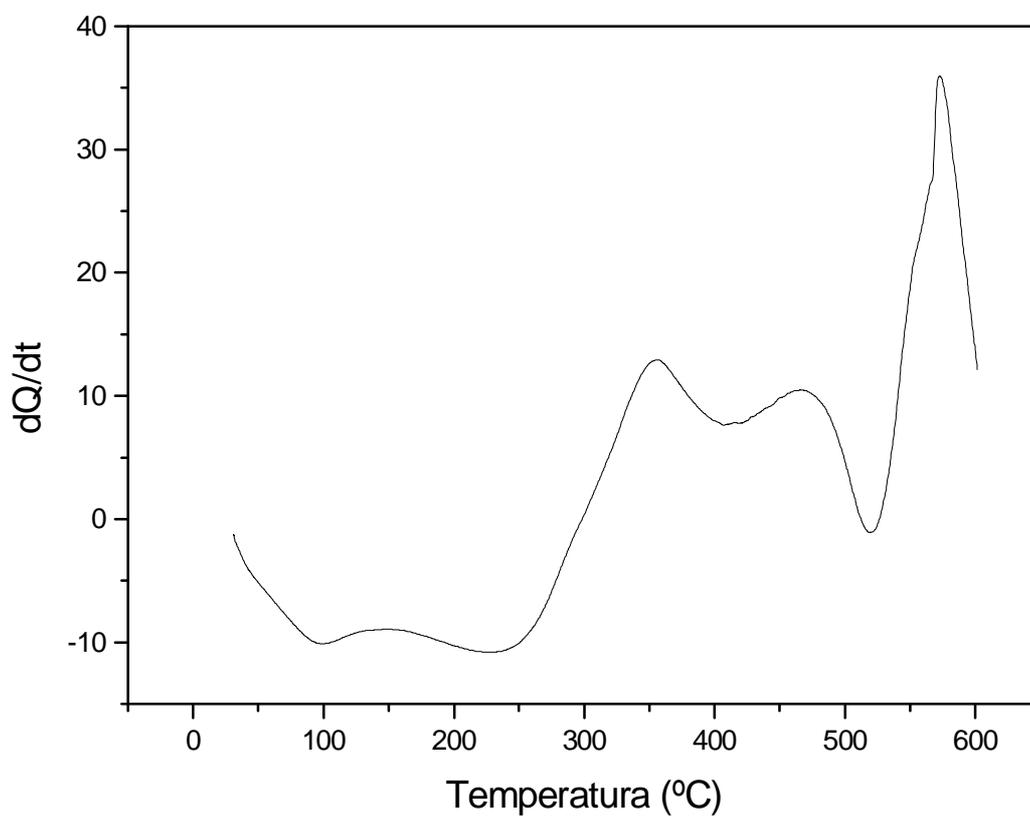


Figura 17: Curva DSC da borra de café torrado e moído extraído o óleo, $m_i = 5,363$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

Ocorreram quatro perdas de massa observadas nas curvas TG e DTG. A temperatura de início de perda de massa foi em temperatura ambiente e o término, em torno de 572° C.

Na Figura 15, a primeira perda de massa foi de 30° C até 173° C, com uma porcentagem de 4,13%, sugerindo a perda de água. A segunda perda foi de 173° C a 350° C, com porcentagem equivalente a 44,80%. Nessa etapa temos a perda de proteínas e a sua decomposição. A terceira perda foi na temperatura de 350 a 455° C com uma porcentagem de 22,50%. A quarta perda ocorreu na temperatura de 455 a 572°C, com uma porcentagem de 26,44%. O teor de cinzas encontrado foi de aproximadamente 2,13%. A segunda, terceira e quarta perdas foram em fases consecutivas.

Na curva TG/DTG observada na Figura 15 nota-se claramente a estabilidade da borra de café, extraído o óleo, principalmente no início da perda de massa.

Na curva DTA, Figura 16, observa-se um pico endotérmico, em aproximadamente 65° C, relativo à evaporação da água e mais três picos exotérmicos, em temperaturas variando de 230 a 530° C, sendo o último pico mais intenso que os outros dois picos, podendo ser observado também na Figura 17, pelo pequeno abaulamento ocorrido na curva TG.

Na Figura 17, mostra-se a curva DSC notando dois picos endotérmicos até aproximadamente 250° C, seguido de dois picos exotérmicos consecutivos com um pico endotérmico e mais um pico exotérmico mais intenso, ocorrendo todos de uma forma consecutiva.

Tabela 12. Sugestões de perdas de massas para a borra do café torrado e moído extraído o óleo, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 575° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.

Borra do café	Δm	ΔT	% de perda
Primeira perda	0,22 mg	31-173° C	4,13
Segunda perda	2,35 mg	173-350° C	44,80
Terceira perda	1,13 mg	350-455° C	22,50
Quarta perda	1,36 mg	455-572° C	26,44
CINZAS			2,13

Tabela 13. Comparação entre as perdas de massa da borra do café torrado e moído e da borra do café torrado e moído extraído o óleo.

Perdas de massa	Borra do café torrado (%)	ΔT	Borra do café sem óleo (%)	ΔT
1ª perda	4,55	31- 186° C	4,13	31- 173° C
2ª perda	53,95	186- 380° C	44,80	173- 350° C
3ª perda	22,49	380-472° C	22, 50	350-455° C
4ª perda	18,05	472- 559° C	26,44	455- 572° C

Na Tabela 13, têm-se os valores e temperaturas de perda de massas da borra do café torrado e moído e da borra do café torrado e moído extraído o óleo. Na primeira e na segunda perda têm-se valores e temperaturas muito parecidas para os dois tipos de café. Na primeira perda o valor é menor para a borra extraída o óleo, devido ao processo de extração do lipídeo que ocorreu antes do início da curva. Na terceira perda de massa os valores encontrados são idênticos, alterando apenas em poucos graus a temperatura. Na quarta perda as perdas de massa se aproximam muito, alterando somente a temperatura.

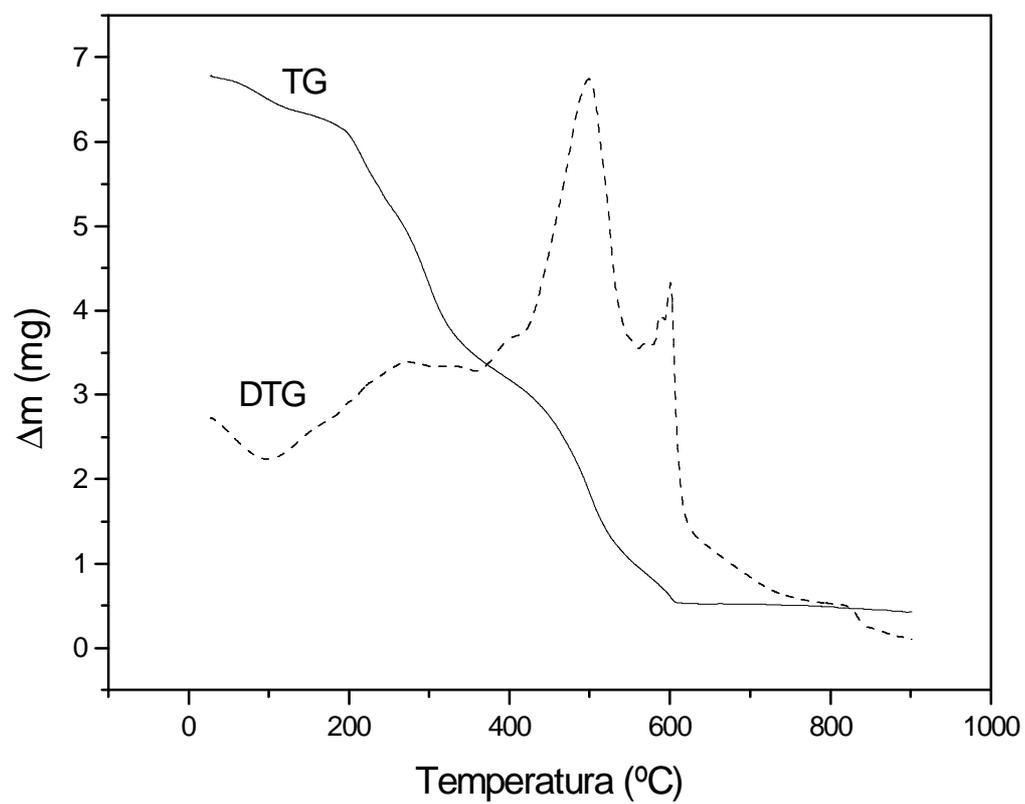


Figura 18: Curvas TG e DTG do café solúvel, $m_i=6,779$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

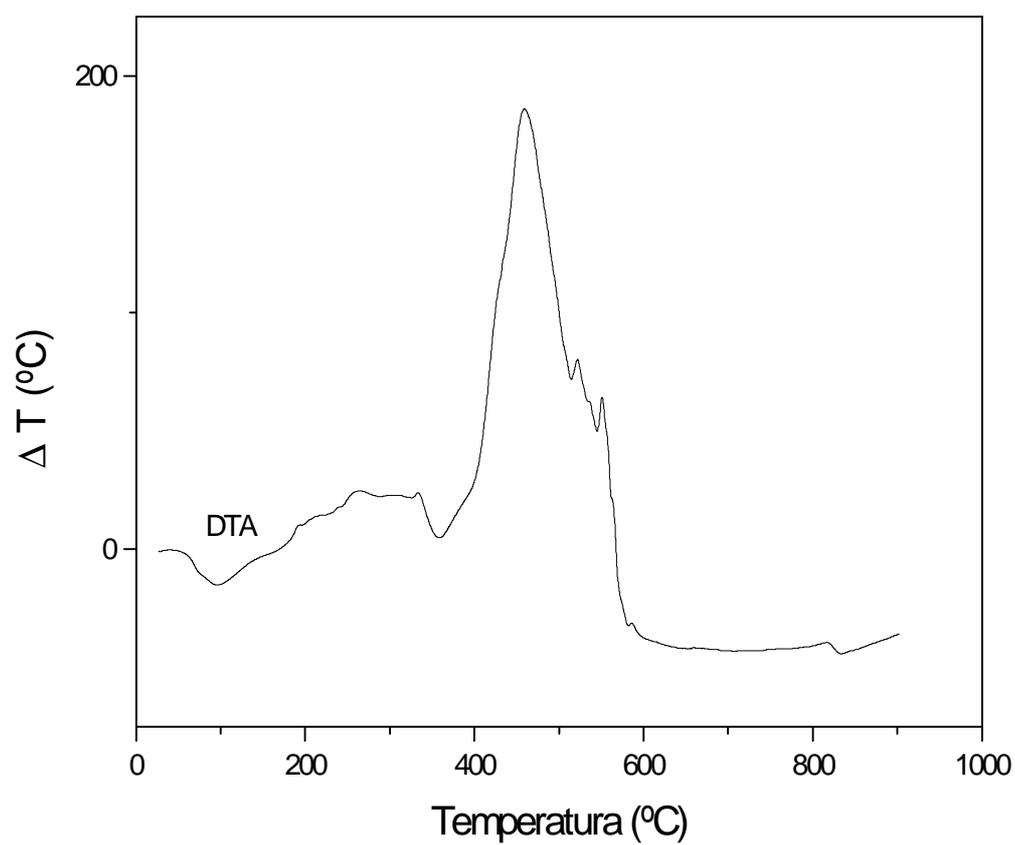


Figura 19: Curva DTA do café solúvel, $m_i = 6,779$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

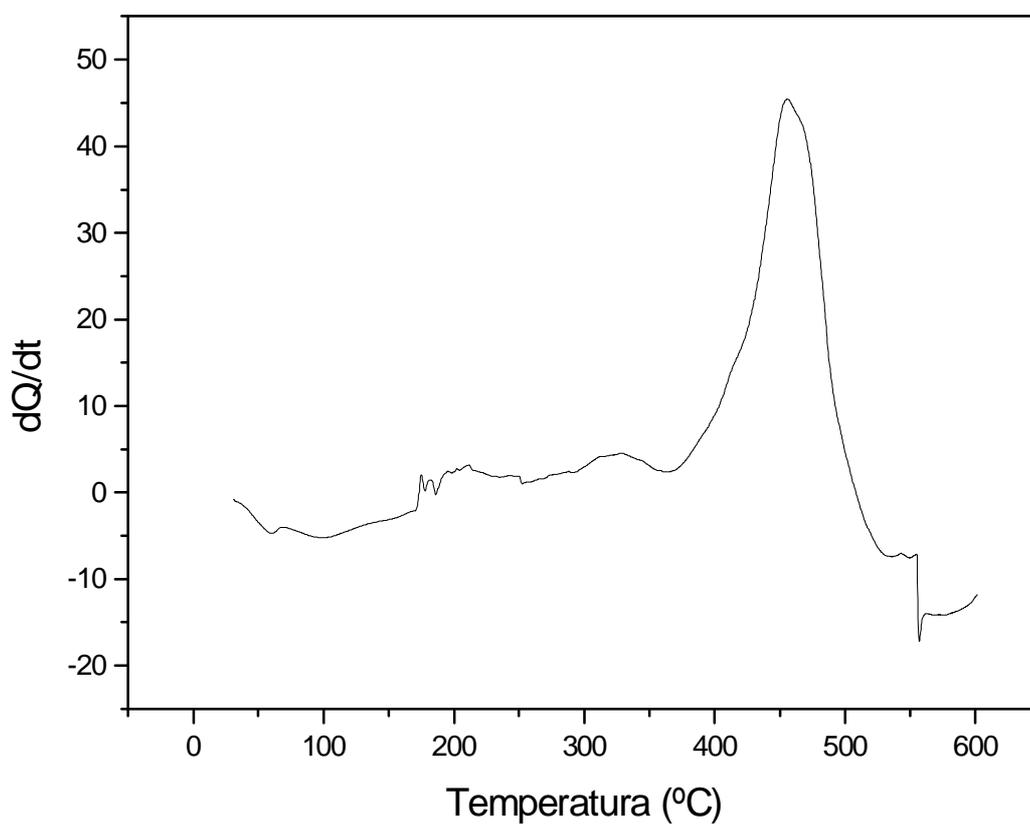


Figura 20: Curva DSC do café solúvel, $m_i = 6,779$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

Na Figura 18 ocorreram quatro perdas de massa observadas nas curvas TG e DTG. A temperatura de início de perda de massa foi em temperatura ambiente e o término, em torno de 637° C.

As perdas foram de forma consecutiva, até se obter o teor de cinzas. Na curva TG/DTG não se observa claramente a estabilidade do café solúvel. Na Figura 18, a primeira perda massa foi de 27° C até 116° C, com uma porcentagem de 6,26%, sugerindo a perda de água. Esse valor foi muito próximo ao atingido pelo método clássico, seguindo o Instituto Adolfo Lutz, cujo valor foi de 4,77%. A segunda perda foi de 116° C a 329° C, com porcentagem equivalente a 40,47%. A terceira perda foi na temperatura de 329 a 519° C com uma porcentagem de 35,37%. E a última perda foi da temperatura de 519 a 637° C, com porcentagem de 16,00%. O teor de cinzas encontrado mediante os cálculos realizados pela curva sugere uma porcentagem de 1,90% de cinzas.

Na curva DTA, observada pela Figura 19, nota-se a presença de vários picos endotérmicos e exotérmicos, em temperaturas que variam de 20 a 650° C, sendo que reações ocorrem de forma consecutiva, interferindo nos cálculos para a diferenciação dos picos.

Na curva DSC, Figura 20, observam-se vários picos exotérmicos e endotérmicos. Em torno de 450 ° C observa-se um pico exotérmico com uma maior intensidade.

Tabela 14. Sugestões de perdas de massas para o café solúvel, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 640° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.

Café solúvel	Δm	ΔT	% de perda
Primeira perda	0,37 mg	28-116° C	6,26
Segunda perda	0,34 mg	116-329° C	40,47
Terceira perda	0,95 mg	329-519° C	35,37
Quarta perda	1,77 mg	519-637° C	16,00
CINZAS			1,90

Tabela 15. Comparação entre as perdas de massa do café “*in natura*” e as perdas de massas do café solúvel.

Perdas de massa	Café in natura (%)	ΔT	Café solúvel (%)	ΔT
1ª perda	6,75	Amb.- 112 ° C	6,26	28- 116° C
2ª perda	61,43	112 - 362 ° C	40,47	116- 329° C
3ª perda	28,98	362 - 484 ° C	35,37	329-519° C
4ª perda	-----	-----	16,00	519-637° C

No café solúvel o processamento é completamente diferente ao que ocorre na torrefação do café. Inicia-se com a fase de limpeza e seleção dos grãos, passando pela torrefação e moagem. Há dois processos de extração dos sólidos: o primeiro produz um extrato de primeira qualidade, com o qual se faz um pré-tratamento e o spray-drying.

A segunda extração contém apenas 18% de sólidos, após a qual se procede com a secagem. Depois da secagem ocorre a aglomeração envolvendo um disco rotatório e uma nova secagem.

Três processos para a obtenção dos sólidos solúveis do extrato do café têm sido mais utilizados: o spray dried, onde o café é resfriado e quebrado para a extração dos sólidos, o freeze-dried, quando a partir da extração dos sólidos solúveis começa a secagem e a aglomeração, que ocorre pela adesão das partículas atingindo um determinado peso (PROCESSAMENTO....., 2004).

Na Tabela 15, observa-se que a primeira perda de massa e a temperatura foram muito próximas para o café “*in natura*” e para o café solúvel. Partir daí, devido ao processamento do café solúvel têm-se perdas específicas para o café solúvel.

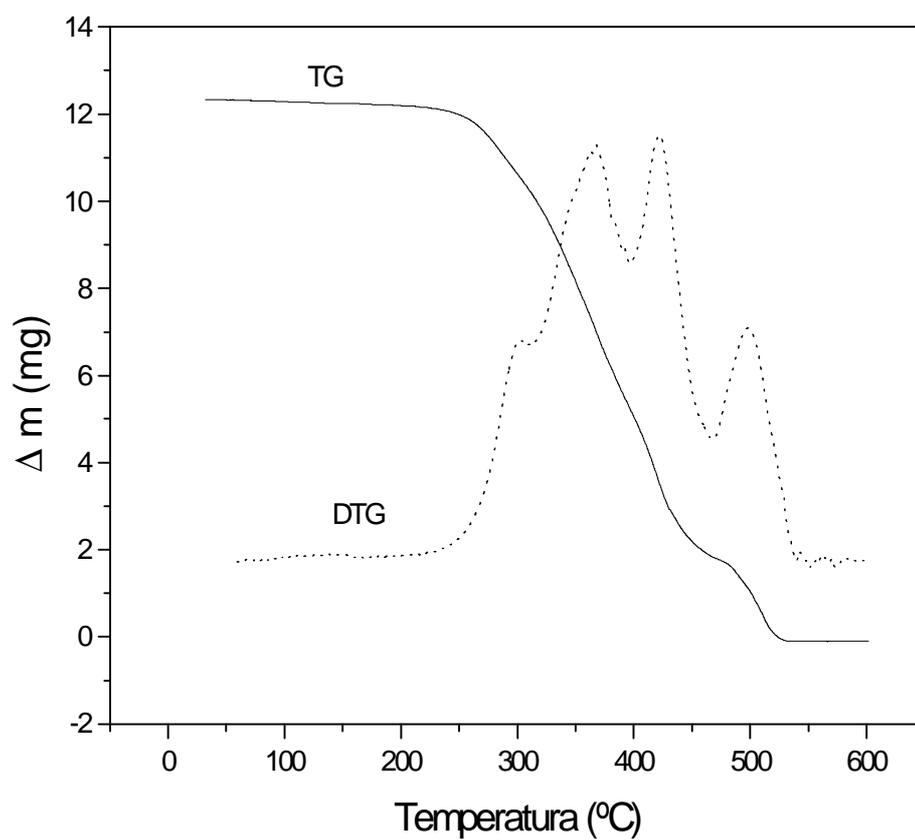


Figura 21: Curvas TG e DTG do óleo de café *in natura*, $m_i = 12,326$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

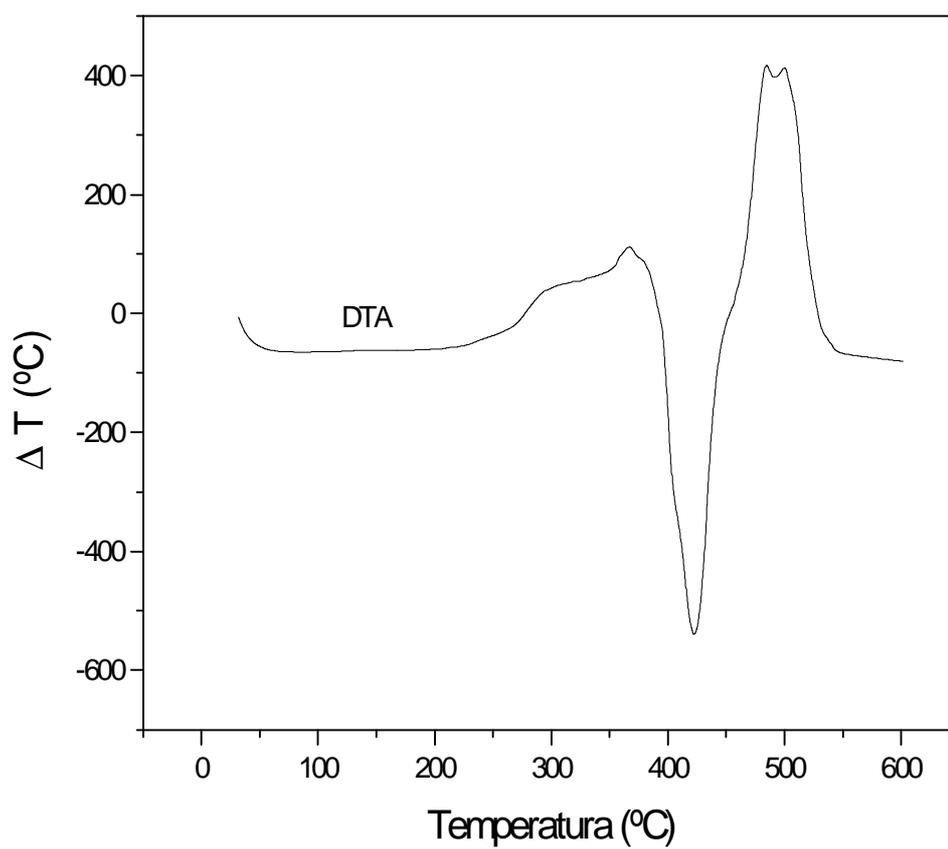


Figura 22: Curva DTA do óleo de café *in natura*, $m_i = 12,326$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

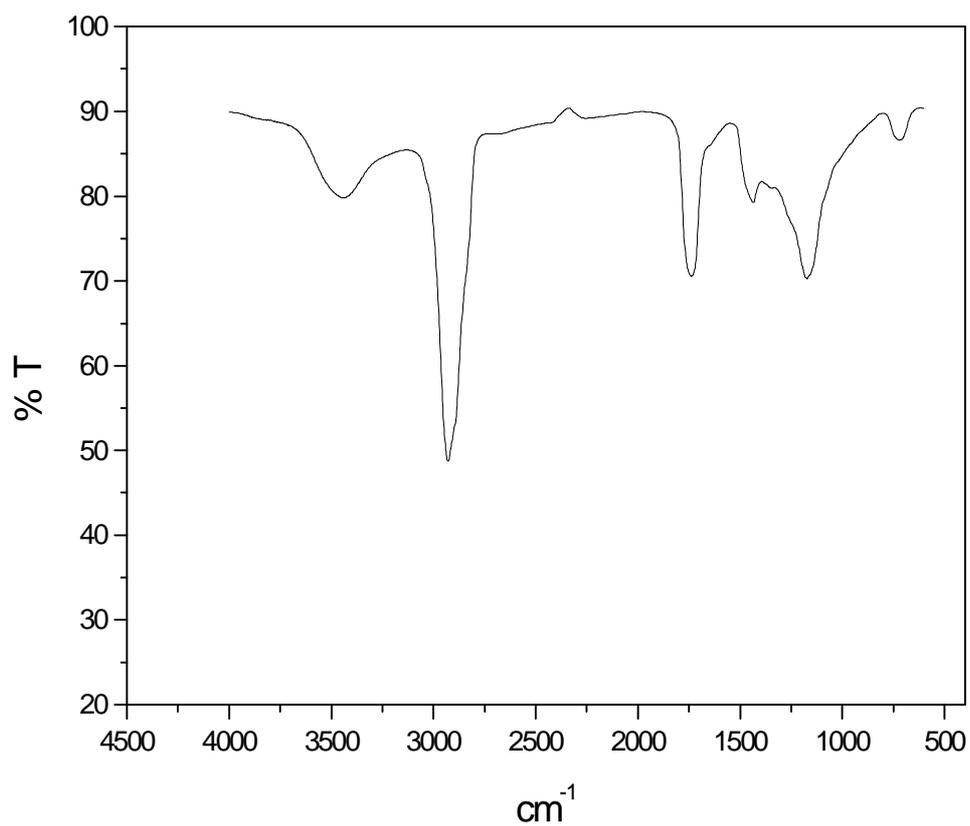


Figura 23: Espectro de infravermelho do óleo de café “*in natura*”.

Foi feito TG/DTG/DSC do óleo de café “*in natura*” para verificar como seria o comportamento térmico de um óleo extraído de uma semente, no caso o café, verificando assim as suas perdas na curva normal e o comportamento na curva isoterma.

Segundo a Figura 21 ocorreram três perdas de massa observadas nas curvas TG e DTG. A temperatura de início de perda de massa foi em temperatura ambiente e o término, em torno de 520° C.

Houve uma estabilidade da curva na temperatura que variou de 32 a 234° C, não ocorrendo nenhuma perda de massa significativa.

A primeira perda de massa foi de 234° C até 426° C, com uma porcentagem de 74,43%. A segunda perda foi de 427° C a 479° C, com porcentagem equivalente a 9,05%. A terceira perda foi na temperatura de 480 a 520° C com uma porcentagem de 14,47%. O teor de cinzas encontrado para o óleo de café “*in natura*” foi de 2,05%.

Na curva TG/DTG, na Figura 21, observa-se que as perdas foram de uma forma progressiva.

Segundo a Figura 22, da curva DTA observa-se uma reação exotérmica, seguida de uma forte reação endotérmica. Consecutivamente com essa reação ocorreram duas reações exotérmicas fortíssimas.

Mediante a interpretação do espectro do infravermelho, observado na Figura 23, concluiu-se que em 3450 cm^{-1} , há o estiramento de OH^- do grupo $-\text{COOH}$ o qual não é referente a ponte de hidrogênio. Os picos em 2927 e 2859 cm^{-1} são referentes à $-\text{CH}_2$ assimétrico e simétrico, respectivamente. Em 1737 cm^{-1} está o grupo $-\text{C}=\text{O}$, do ácido carboxílico. Em 1640 e 1454 cm^{-1} , sugere-se que estas bandas sejam de $\text{C}=\text{C}$ (1640 cm^{-1}) e CH_3-CH_2 – as quais são coincidentes em 1454 cm^{-1} . O pico em 1165 cm^{-1} é atribuído ao estiramento entre $-\text{C}-\text{O}$. Em 720 cm^{-1} encontra-se um pico fraco, sendo atribuído a $\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}$.

Tabela 16. Sugestões de perdas de massas para o óleo do café “*in natura*”, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 550° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.

ÓLEO DE CAFÉ	Δm	ΔT	% de perda
Primeira perda	9,17 mg	234- 426° C	74,43
Segunda perda	1,12 mg	427-479° C	9,05
Terceira perda	1,79 mg	480-520° C	14,47
CINZAS			2,05

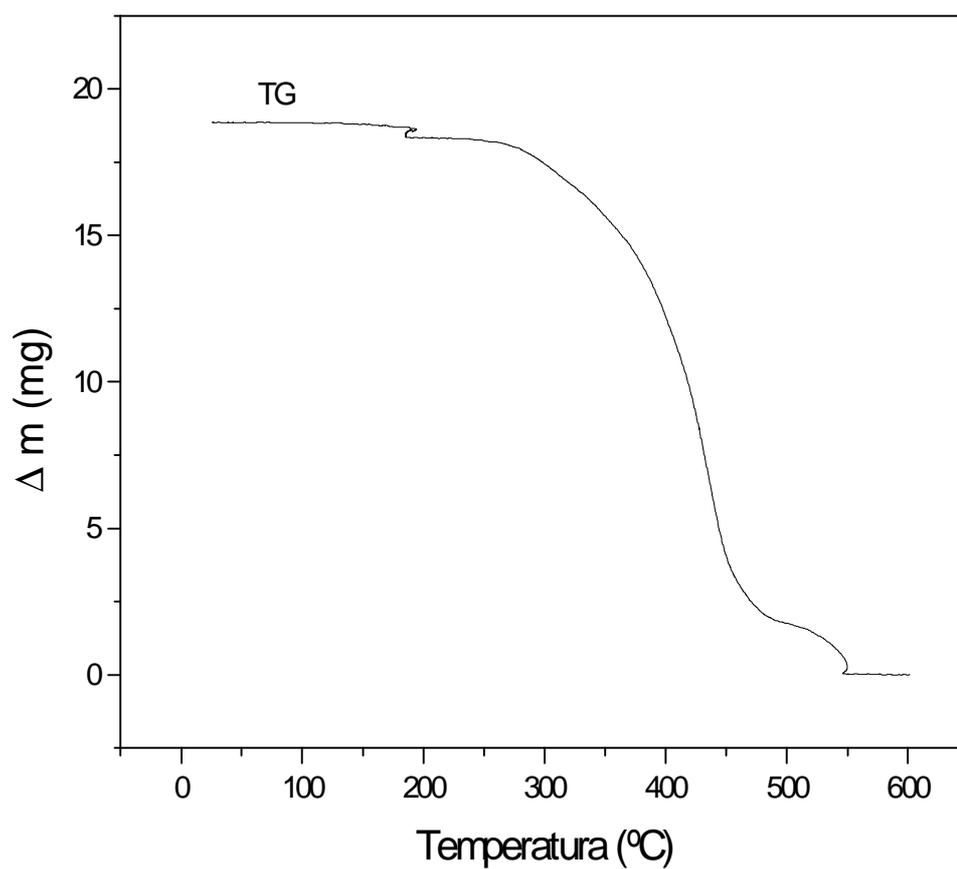


Figura 24: Curva TG da isoterma do óleo de café *in natura*, $m_i = 18,860$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

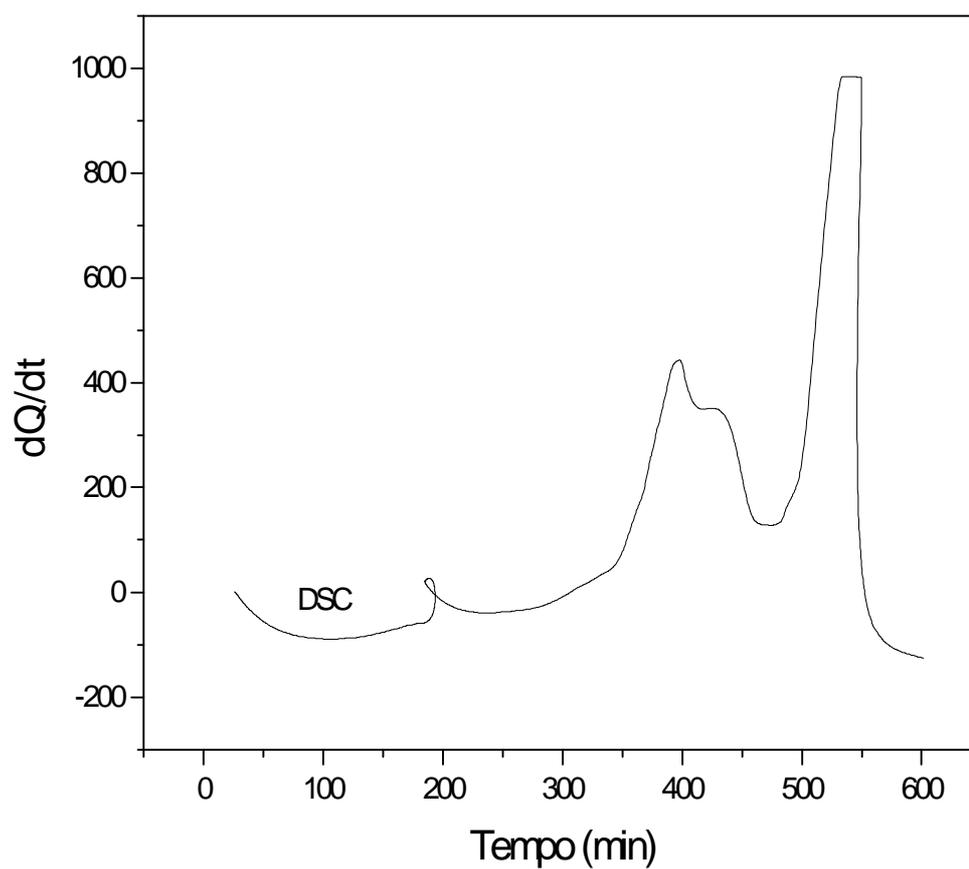


Figura 25: Curva DSC da isoterma do óleo de café *in natura*, $m_i = 18,860$ mg em atmosfera dinâmica de ar sintético a 100 mL/min, razão de aquecimento = 20° C/min, cadinho de alumina.

Segundo a Figura 24 nas curvas TG foram observadas duas perdas de massa. A temperatura de início de perda de massa foi em temperatura ambiente e o término, em torno de 555° C.

Houve uma estabilidade da curva na temperatura que variou de 27 a 245° C, não ocorrendo nenhuma perda de massa significativa. Em torno de 200° C houve uma estabilização da temperatura, para a realização da isoterma, sendo que após, correu a curva normalmente. A primeira perda de massa foi de 246° C até 474° C, com uma porcentagem de 84,34%. A segunda, foi de 475° C a 553° C, com porcentagem equivalente a 15,66%.

Na curva TG ocorreu o abaulamento da curva, devido ao fato de uma reação exotérmica forte.

Na curva DSC, observada pela Figura 25, não nota-se nenhuma reação exotérmica até a temperatura de aproximadamente 200 °C, ponto onde ocorreu a isoterma. De 400 a 500° C aconteceram duas reações exotérmicas consecutivas e em 550° C, observou-se uma forte reação exotérmica, ponto esse, onde notou-se um corte na curva, também demonstrada na curva TG, através do abaulamento.

Tabela 17. Sugestões de perdas de massas para a isoterma do óleo do café “*in natura*”, a partir das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 555° C, razão de aquecimento de 20° C/min, suporte de alumina.

ÓLEO DE CAFÉ	Δm	ΔT	% de perda
Primeira perda	15,907 mg	246-474° C	84,34
Segunda perda	2,953 mg	475-553° C	15,66

Tabela 18. Comparação entre as perdas de massa do óleo do café “*in natura*” e as perdas de massas ocorridas na isoterma do óleo do café “*in natura*”.

Perdas de massa	Óleo in natura (%)	ΔT	Isoterma óleo (%)	ΔT
1ª perda	74,43	234- 426° C	84,34	246 - 474° C
2ª perda	9,05	427-479° C	15,66	475 – 553° C
3ª perda	14,47	480-520° C	-----	-----

A soma da primeira perda com a segunda perda do óleo “*in natura*” (83,48%) é muito próximo com a primeira perda da isoterma. A temperatura também foi muito aproximada, em torno de 470° C, sendo um pouco maior para a temperatura e porcentagem da isoterma. A terceira perda do óleo da isoterma e a temperatura foram aproximadas, variando em poucos graus e pouca porcentagem, sendo maior para a isoterma.

5.3 Análise Sensorial dos Cafés

Com base nas curvas TG e DSC das amostras de café *in natura* e café torrado, pode-se observar que estas são praticamente idênticas. As perdas de massa observadas nas curvas TG, bem como os fenômenos exotérmicos ou endotérmicos nas correspondentes curvas DSC ocorrem nas mesmas temperaturas. Baseando-se nestes dados, realizou-se uma simulação do processo de “torrefação” do café arábica, em escala laboratorial.

Dentre os principais comentários efetuados destacaram-se: “não houve diferenciação dos sabores”; “o café está com gosto de queimado” e “o café está forte ou fraco”.

Utilizando a tabela proposta para a análise dos resultados, observou-se que participaram dos testes 52 (cinquenta e dois) julgadores, obtendo-se 23 respostas corretas.

Consultando a tabela presente no anexo, fornecida pelo livro consultado (Tabela nº 2 – ANEXO II – página 101) observou-se que o número mínimo de respostas corretas para estabelecer uma diferença significativa é de 25 (vinte e cinco).

Concluiu-se então, que não existe diferença sensorial significativa ao nível de 5% entre as amostras. Este resultado é relevante, considerando-se o benefício econômico, social e nutricional, pois utilizando menor temperatura para a torrefação, obtém-se um produto com boa qualidade, sem alterar o seu padrão sensorial.

5.4 Composição química dos grãos de café “*in natura*”, dos grãos de café torrado e moído, da borra de café e do café solúvel.

Tabela 19. Teor de umidade, cinzas e proteínas dos cafés *in natura*, torrado e moído, borra do café e café solúvel.

Cafés	Umidade	Umidade	Cinzas	Cinzas	Proteína
	% p/p	TG % p/p	% p/p	TG % p/p	% p/p
In natura	7,25	6,75	3,0	2,84	16,70
In natura liof.	----	----	-----	-----	-----
In nat. sem.óleo	7,16	5,60	2,7	1,74	16,12
Torrado	4,24	4,10	1,2	3,02	15,24
Torrado liof.	----	----	-----	-----	-----
Borra	8,03	4,55	1,2	0,96	14,83
Borra sem óleo	7,97	4,13	1,1	2,13	14,49
Solúvel	4,77	6,26	0,8	1,90	16,27

Comparando-se os valores encontrados mediante a utilização das normas do Instituto Adolfo Lutz, com a Resolução CNNPA nº 12 de 1978, Portaria nº 377, de abril de 1999 e Portaria nº 130, de fevereiro de 1999, concluiu-se que todos os resultados estão de acordo com as normas instituídas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Os métodos convencionais das análises na Tabela 10 foram comparados com aqueles obtidos pelas curvas TG, tentando assim verificar, se os valores eram realmente parecidos, como são mostrados na Tabela 11. Os valores foram parecidos para o café “*in natura*”, café “*in natura*” extraído o óleo, café torrado e moído e café solúvel. Para os outros tipos de cafés os valores se aproximaram muito, mas tiveram uma pequena diferença devido ao tempo e a temperatura utilizados.

6. Conclusões

Notou-se que o café “*in natura*”, café processado, borra de café e café solúvel, têm cada um os seus comportamentos térmicos característicos, representado mediante suas perdas de massa e suas temperaturas.

Com a realização da liofilização, foi possível observar o comportamento térmico do café “*in natura*” e do café processado, concluindo que na primeira perda de massa dos cafés não liofilizados, ocorreu a perda de água e substâncias voláteis em temperaturas em torno de até 120° C.

Com as comparações foi possível observar que alguns cafés têm em seu comportamento alguma semelhança, com uma porcentagem de perda de massa e temperaturas parecidas. Foi possível também concluir que o óleo do café “*in natura*” e a isoterma têm alguns pontos comuns.

Mediante a interpretação do espectro do infravermelho foi possível notar os grupamentos específicos para o óleo de café “*in natura*”.

Com base em algumas informações da indústria e nas curvas termoanalíticas, realizou-se uma simulação do processo de torrefação de amostras de cafés *in natura* (arábica), visando a análise sensorial. Foi possível detectar que os julgadores não estabeleceram diferença entre as amostras de café torrado à 150° C (escala industrial), e o café torrado à 200° C (escala laboratorial). Conclui-se então que não houve diferença sensorial significativa ao nível de 5% entre as amostras analisadas.

Analisando os dados obtidos na composição química com os dados interpretados na curva TG/DTG observou-se que as perdas foram muito aproximadas, concluindo que realmente as perdas TG/DTG tratam-se das perdas de umidade e cinzas.

Comparando os resultados obtidos na composição química mediante a utilização das normas do Instituto Adolfo Lutz com as normas estabelecidas pela ANVISA, bem como pelas técnicas utilizadas, todos os valores enquadram-se nos limites permitidos por lei.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, J. M. A. Escurecimento não enzimático. In: _____. **Química de alimentos – teoria e prática**, 2 ed., Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999, cap.3, p.333-347.

A REALIDADE do café. O clima, região, solo e variedade. Disponível em : www.coxupe.com.br. Acesso em: 16 abril.2003.

ASSAD, E. D.; SANO, E. E.; CUNHA, S. A. R. de. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por meio de comportamento espectral e análise de imagens digitais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n.2, p. 211-216, fev. 2002.

BARCELOS, A. F.; PAIVA, P. C. A.; PÉREZ, J. R.O.; CARDOSO, R. M.; DOS SANTOS, V. B. Estimativa das Frações dos carboidratos, da casca e polpa desidratada de café (*Coffea arábica* L.) armazenadas em diferentes períodos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 30, n. 5, p. 1566- 1571, 2001.

BRASIL. INMETRO. Análise de café torrado e moído encontrados em pontos de venda no Brasil. 2002. Disponível em: www.inmetro.com.br . Acesso em: 26. abril. 2003.

BRASIL. INMETRO. Portaria Inmetro nº. 210, de 15 de setembro de 1992. Disponível em: www.inmetro.com.br . Acesso em: 26. abril. 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº. 01, de 28 de janeiro de 1987. Disponível em: www.anvisa.gov.br . Acesso em: 29 abril. 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº. 130, de 19 de fevereiro de 1999. Disponível em: www.anvisa.gov.br . Acesso em: 21 novembro. 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº. 377, de abril de 1999. Disponível em: www.anvisa.gov.br . Acesso em: 15 abril. 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Resolução nº. 12, março de 1978. Disponível em: www.anvisa.gov.br . Acesso em: 26 abril. 2003.

BRIANDET, R.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. H. Discrimination of *Arabica* and *robusta* in instant coffee by fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics. **Journal Agric. Food Chemistry**, v. 44, p. 170-174, 1996.

BORELLI, R. C.; VISCONTI, A.; MENELLA, C.; ANESE, M.; FOGLIANO, V. Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins. **Journal Agriculture Food Chemical**, v. 22, n. 50, p. 6527-6533, set. 2002.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Teor de Cafeína em cafés brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 4, p.421-424, out/dez. 1998.

CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S. J. R.; CHALFOUN, S. M.; BOTREL, N.; JUSTE JÚNIOR., E. S. G. Relação entre a composição físico-química e química do grão beneficiado e a qualidade da bebida do café. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.29, p. 449-454, 1994.

CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B. P. P.; ALVES, M.R.; FERREIRA, M.A. Discriminante analysis of roasted coffee varieties for trigonelline, nicotinic acid and caffeine content. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 8, n. 48, p. 6527-6533, julho. 2000.

CLIFFORD, M. N. Chemical and physical aspects of green coffee and coffee products. In: **Coffee: Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage**, London: Croom Helm Publishers, p. 305-374, 1985.

CORRÊA, P. C.; SILVA, C. G.; MIRANDA, L. C. G. Qualidade da bebida do café (*Coffea arabica* L.) avaliada por espectroscopia. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 22, p. 9-12, 1997.

CUNHA, M. L.; CANTO, M. W.; MARSAIOLI, A. Secagem de café cereja descascado por ar quente e microondas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, n. 23, v.3, p. 381-385, set/dez. 2003.

DADOS sobre a produção de café. Disponível em: www.oic.com . Acesso em: 15 abril. 2003.

DE MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; MOREIRA, R. F. A.; WERNECK, C. C. Composition of green coffee fractions and their contribution to the volatile prolife formed during roasting. **Food Chemistry**, n. 50, p. 141-145, 1994.

DUTCOSKY, S. D. **Análise Sensorial de Alimentos**, Curitiba: Champagnat, 1996, 96 p.

FARIA, E. A. de.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Thermal stability of vegetal oils and fats by TG/DTG and DTA. **Eclética Química**, v. 27, p. 23- 31, 2002.

FARKAS, J.; FARKAS, C.M. Application of differential scanning calorimetry in food research and food quality assurance. **Journal Thermal Analytical**, n. 47, abril, 1996.

FLAMENT, I. **Coffee flavor chemistry**, EUA: John Wiley & Song, 2002, 341 p.

GARN, P.D. **Thermoanalytical methods of investigation**. EUA: Academic Press, 1965, 606 p.

GENTIL, D. F. O.; SILVA, W. R. da.; MIRANDA, D. M. de. Grau de umidade e temperatura na conservação de sementes de café. **Bragantia**, v. 60, n. 1, p. 53-64, 2001.

HARWALKAR, V. R.; MA, C. Y. **Thermal Analysis of Foods**. EUA: Elsevier Science Publishers, 1990, 362 p.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science**. 2 ed. EUA: Wiley Interscience, 1999, 180 p.

HISTÓRICO e cultura do café. Disponível em: www.sindicafe-mg.com.br . Acesso em: 15 abril. 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, 3 ed, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, v.1: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 1985.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, A nomenclatura em análise térmica- parte II. **Cerâmica**, v. 34, p. 12-17, junho, 1982.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, p. 54-76, out/nov. 1980.

LAGO, R. C. A.; Lipídeos em grãos de café. **Boletim CEPPA**, v. 19, n. 2, p. 319-340, julho/dez. 2001.

MARTÍN, M. J.; PABLOS, F.; CONZÁLEZ, A. G. Characterization of *Arabica* and *robusta* roasted coffee varieties and mixture resolution according to their metal content. **Food Chemistry**, v. 22, p. 365 -370, 1999.

MAZZAFERA, P.; GONÇALVES, K. V.; SHIMIZU, M. M.; Extração e dosagem da atividade da polifenoloxidase do café. **Scientia Agrícola**, v. 59, n. 4, p. 695-670, out/dez. 2002.

MAZZAFERA, P.; ROBINSON, S. P. Characterizaion of polyphenol oxidase in coffee. **Phytochemistry**, v. 55, p. 285-296, 2000.

MORGANO, M.A.; PAULUCI, L. F.; MANTOVANI, D. M. B.; MORY, E. E. M. Determinação de minerais em café cru. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p. 19-23, jan/abril, 2002.

NASCIMENTO, E. V.; MORAIS, S. A. L. de .; ROCHA, R. S. Constituintes voláteis de cafés “gourmet”e mole do cerrado do triângulo mineiro em função da torra. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 282-283, maio/agosto,2003.

ORGANIZAÇÃO Internacional do café. Disponível em: www.oic.com. Acesso em: 12 abril. 2003.

OLIVEIRA, J. D. S. de. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamalpiruvatos de lantanídeos (exceto Pm) e de ítrio, no estado sólido.** 1996. 156 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

PARADKAR, M. M.; IRUDAYARAJ, J. A rapid FTIR spectroscopic method for estimation of caffeine in soft drinks and total methylxanthines in tea and coffee. **Food Chemistry and Toxicology**, v. 67, n. 7, 2002.

PROCESSAMENTO do café solúvel. Disponível em: www.cafeiguacu.com.br. Acesso em: 24 maio. 2004.

RAEMY, A.; LAMBELET, P. Thermal behaviour of foods. **Thermochemica Acta**, n. 193, p. 417-439, 1991.

RODRIGUES, H.; PEREIRA, R. G. A. Avaliação de Métodos para detecção de fraude em café. **Embrapa Agroindústria de Alimentos**. 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991, 387 p.

TOLEDO, J. L. B. de. **Classificação e degustação do café.** Brasília:Sebrae. 1998. 91 p.

TOMASSETTI, M.; CAMPANELLA, L.; AURELI, T.; Thermogravimetric analysis of some spices and commercial food products. Comparison with other analytical methods for moisture content determination (part 3). **Thermochemica Acta**, n. 143, p. 15-26, 1989.

TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B.; WERNECK, C.C. Simultaneous determination of total chlorogenic acid and caffeine in coffee by high-performance gel filtration chromatography. **Food Chemistry**, v. 42, n.1, p. 81-87, 1991.

TRUGO, L. C.; MACRAE, R.; DICK, J. Determination of purine alkaloids and trigonelline in instant coffee and other beverages using high-performance liquid chromatography. **Journal Science Food Agricultural**, v. 34, p. 300-306, 1983.

TRUGO, L. C.; ROSENTHAL, A. Geração de amostras de cafés torrado moído e solúvel, com diferentes graus de torrefação, para a determinação de ácidos clorogênicos e benzopireno. **Embrapa Agroindústria de Alimentos**. 1999.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. 3 ed. EUA: Wiley Interscience, 1986, 815 p.

WOLFROM, M. L.; ANDERSON, L. E. Polysaccharides from instant coffee powder. **Journal Agr. Food Chem**, v. 15, n. 4, julho/agosto, 1966.

WOLFROM, M. L.; PATIN D. L. Isolation and characterization of cellulose in the coffee bean. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 12, n. 4, julho/agosto, 1964.

ANEXOS

ANEXO I**Modelo da ficha triangular utilizada para a
realização da análise sensorial do café.**

Julgador: _____ Data: _____

TESTE TRIANGULAR

Você está recebendo três amostras de café. Duas amostras são iguais e uma amostra é diferente. Deguste cuidadosamente cada uma das amostras, na ordem em que estão sendo apresentadas (da esquerda para a direita), e faça um círculo na amostra que você considera diferente.

782

397

988

Comentários: _____

_____.

Obrigada.

ANEXO II

Tabela utilizada para as conclusões obtidas na análise sensorial

TABELA 2
SIGNIFICÂNCIA NO TESTE TRIANGULAR (P=1/3)

Nº de Julgamentos	Nº de respostas corretas necessárias para estabelecer diferença significativa			Nº de Julgamentos	Nº de respostas corretas necessárias para estabelecer diferença significativa		
	P=0.05	P=0.01	P=0.001		P=0.05	P=0.01	P=0.001
	+	++	+++		+	++	+++
7	5	6	7	57	27	29	31
8	6	7	8	58	27	29	32
9	6	7	8	59	27	30	32
10	7	8	9	60	28	30	33
11	7	8	9	61	28	30	33
12	8	9	10	62	28	31	33
13	8	9	10	63	29	31	34
14	9	10	11	64	29	32	34
15	9	10	12	65	30	32	35
16	10	11	12	66	30	32	35
17	10	11	13	67	30	33	36
18	10	12	13	68	31	33	36
19	11	12	14	69	31	34	36
20	11	13	14	70	32	34	37
21	12	13	15	71	32	34	37
22	12	14	15	72	32	35	38
23	13	14	16	73	33	35	38
24	13	14	16	74	33	36	39
25	13	15	17	75	34	36	39
26	14	15	17	76	34	36	39
27	14	16	18	77	34	37	40
28	15	16	18	78	35	37	40
29	15	17	19	79	35	38	41
30	16	17	19	80	35	38	41
31	16	18	19	81	36	38	41
32	16	18	20	82	36	39	42
33	17	19	20	83	37	39	42
34	17	19	21	84	37	40	43
35	18	19	21	85	37	40	43
36	18	19	21	86	38	40	44
37	18	20	22	87	38	41	44
38	19	21	23	88	39	41	44
39	19	21	23	89	39	42	45
40	20	22	24	90	39	42	45
41	20	22	24	91	40	42	46
42	21	22	25	92	40	43	46
43	21	23	25	93	40	43	46
44	21	23	25	94	41	44	47
45	22	24	26	95	41	44	47
46	22	24	26	96	42	44	48
47	23	25	27	97	42	45	48
48	23	25	27	98	42	45	49
49	23	25	28	99	43	46	49
50	24	26	28	100	43	46	49
51	24	26	29	200	80	84	89
52	25	27	29	300	117	122	127
53	25	27	29	400	152	158	165
54	25	27	30	500	185	194	202
55	26	28	30	1000	363	372	383
56	26	28	31	2000	709	722	737

Fonte: ASTM, 1968

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)