

## **ESTUDO TERMOANALITICO (TG, DTG E DSC) DOS CAFÉS *IN NATURA* E PROCESSADOS**

### **THERMOANALYTICAL STUDY (TG, DTG AND DSC) OF *IN NATURA* AND PROCESSED COFFEE**

**Cristiane Ansbach Pereira<sup>1</sup>, Egon Schnitzler<sup>2</sup>,  
Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho<sup>3</sup>**

- <sup>1</sup> Autor para contato: Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Campus em Uvaranas, Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Ponta Grossa, PR, Brasil; (42) 3220-3063; e-mail: cristianeansbach@yahoo.com.br
- <sup>2</sup> Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Campus em Uvaranas, Departamento de Química e Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Ponta Grossa, PR; e-mail: egons@uepg.br
- <sup>3</sup> Centro Universitário Positivo (UNICENP), Departamento de Química, Curitiba, PR,

*Recebido para publicação em 04/10/2004*

*Aceito para publicação em 28/03/2005*

#### **RESUMO**

Neste trabalho, a análise térmica (especialmente a termogravimetria – TG e calorimetria exploratória diferencial – DSC), bem como métodos oficiais de análises foram utilizados para estudar e caracterizar amostras de cafés *in natura* e cafés processados. Os resultados forneceram informações concernentes a várias amostras de cafés quando submetidos a tratamento térmico em atmosfera dinâmica de ar sintético.

Palavras-chave: cafés, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial

#### **ABSTRACT**

In this work thermal analysis (specially thermogravimetry – TG and differential scanning calorimetry – DSC) as well as official methods of analysis were used to study and characterize the *in natura* and processed coffee samples. The results provided information concerning to thermal behaviour of various coffee samples when submitted to thermal treatment in dynamic atmosphere of synthetic air.

Key words: coffee, thermogravimetry, differential scanning calorimetry

## Introdução

O café tem sua origem na Etiópia por volta de 1500, quando foi introduzido na cultura mundial. No Brasil, tem-se relato que este produto surgiu apenas em 1727, quando foi trazido da Guiana Francesa.

O café tem papel de grande importância para a economia mundial, devido ao fato de ter um alto valor comercial como produto primário, perdendo apenas para o petróleo. O café brasileiro sofreu várias quedas em seu valor, tendo sido estabilizando após a criação do CBC (Comitê Brasileiro do Café). (Historico, ...2003), (Toledo, 1998).

A classificação das bebidas dos cafés é influenciada pela grande variedade de sementes encontradas nos dias de hoje, sendo que as mais conhecidas são os cafés arábicos (estritamente mole, mole, apenas mole, duro, riada, rio, rio zona) e dos cafés robusta (leve, médio e forte gosto a robusta, e gostos estranhos) (Cunha; Canto; Marsaioli, 2003), (Toledo, 1998).

Em meados do século XX, as indústrias desenvolveram o café solúvel que, inicia-se com a fase de limpeza e seleção dos grãos, passando pela torrefação e moagem. Há dois processos de extração: 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 procede-se com a secagem. Depois da secagem ocorre a aglomeração envolvendo um disco rotatório e uma nova secagem ([www.cafeiguacu.com.br](http://www.cafeiguacu.com.br)) (Faria; Leles; Ionashiro, 2002). 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. (Briandet; Kemsley; Wilson, 1996), (Stoltze; Masters, 1979), (Toledo, 1998).

A composição química dos cafés é muito variável, dependendo da variedade e extensão do tratamento térmico. Há mais de 800 produtos químicos descritos na composição dos cafés (Araujo, 1999), entre umi-

dade, proteínas, lipídeos, polissacarídeos, ácidos, minerais, taninos, melanoidinas, etc.

Alguns estudos termoanalíticos (Raemy; Lambelet, 1991), (Tomassetti; Campanella; Aureli, 1989), com amostras de cafés torrados são descritos na literatura, utilizando principalmente a termogravimetria (TG) e mostrando que as amostras apresentaram curvas bem características com perdas de massa em três etapas distintas.

O objetivo desse trabalho foi realizar um estudo termoanalítico comparativo com métodos oficiais visando assim observar o comportamento térmico de amostras de café in natura, café torrado e café solúvel.

## Metodologia

As amostras de cafés in natura, cafés torrados e cafés solúveis foram obtidas por doações de algumas empresas do estado do Paraná.

Os cafés in natura e o café torrado foram moídos em um processador adequado, tendo sido mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro, até o momento das análises. Certa quantidade de café in natura e de café torrado foram submetidas ao processo de liofilização, mantidas nas mesmas condições e então submetidas às análises por TG e DSC.

Além da utilização das técnicas citadas, para efeito comparativo, foram realizadas análises do teor de umidade e de cinzas das amostras através de métodos oficiais (Instituto Adolfo Lutz, 1985).

As técnicas termoanalíticas utilizadas foram: termogravimetria (TG) - a técnica na qual a variação de massa de uma substância ( $\Delta m$ ) é medida quando esta é submetida a uma programação controlada de temperatura. A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático (Wendlandt, 1986), que fornece a derivada primeira da curva TG. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica que mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura.

Ionashiro; Giolito, 1982), (Giolito; Ionashiro, 1980), (Wendlandt, 1986).

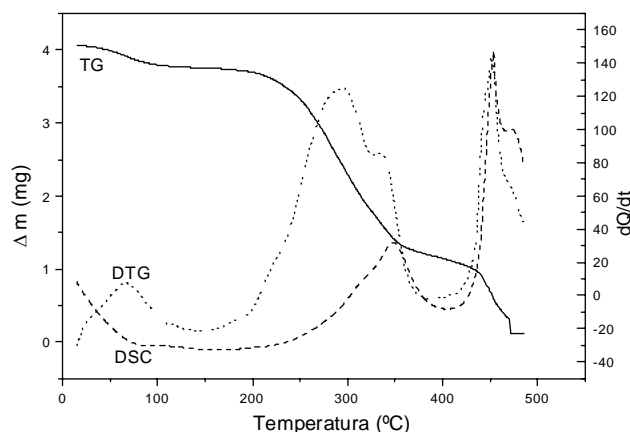
As curvas TG, a DTG e DSC foram obtidas utilizando um equipamento de análise térmica TGA 60 (Shimadzu) capaz de operar nos modos TG e DSC. As condições utilizadas foram: massa das amostras entre 4 e 8 mg, razão de aquecimento de 20°C/min, atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 70 mL/min, suporte de  $\alpha$ -alumina, da temperatura ambiente até 500 ou 700 °C.

O processo de liofilização consiste em submeter as substâncias a uma pressão negativa e baixa da temperatura, com a finalidade de fazer com que a água contida nas amostras seja eliminada por sublimação, e preservando suas propriedades. Para estabelecer comparações termoanalíticas entre amostras de cafés in natura e torrado, algumas amostras foram liofilizadas e, da mesma forma moídas e mantidas em dessecador até o momento das análises.

## Resultados e Discussões

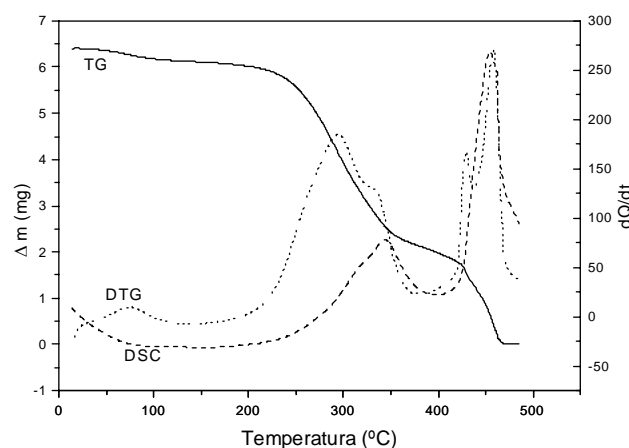
Foram analisadas amostras de cafés, a) grãos de café in natura, b) grãos de café torrado, c) grãos de café in natura liofilizado, d) grãos de café torrado liofilizado: e) café solúvel. Todas as amostras dos cafés em grãos foram moídas em um processador adequado, a fim de serem obtidas na forma de pó. A seguir, foram mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro até massa constante.

Na Figura 1, são mostradas as curvas TG, DTG e DSC da amostra de café in natura. A curva TG do café in natura mostra perda de massa em três etapas principais. A primeira, correspondente ao processo de desidratação (4,2 %) da temperatura ambiente até 142 °C. Desta temperatura até 465 °C, houve duas perdas principais subdivididas em mais duas etapas, porém em reações consecutivas conforme a curva DTG, até a obtenção do teor de cinzas (2,8 %).



**Figura 1** - Curvas TG, DTG e DSC da amostra de café in natura, obtidas da temperatura ambiente até 500 °C em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 70 mL/min, razão de aquecimento de 20 °C/min, suporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pela curva DSC do café in natura pode-se observar uma endoterma larga em correspondência com a desidratação verificada nas curvas TG e DTG, seguida de duas exotermas também em correspondência com as perdas de massa observadas.

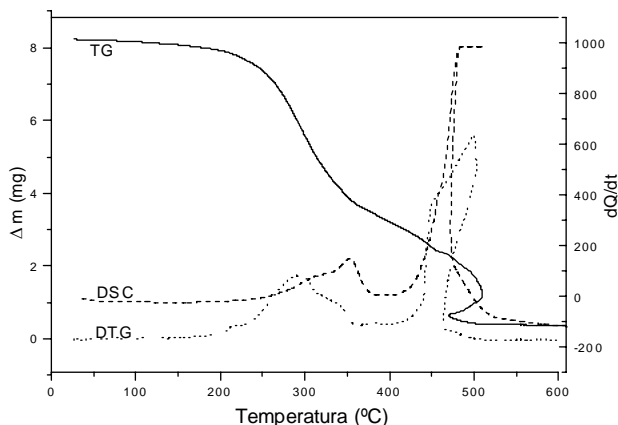


**Figura 2** - Curvas TG, DTG e DSC da amostra de café torrado, obtidas da temperatura ambiente até 500 °C em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 70 mL/min, razão de aquecimento de 20 °C/min, suporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na Figura 2, são mostradas as curvas TG, DTG e DSC da amostra de café torrado. Grande semelhança às curvas TG e DTG do café in natura. Há perda de massa em três etapas principais. A primeira, correspondente ao processo de desidratação (4,3 %) da temperatura ambiente até 140 °C. Desta temperatura até 465 °C, houve duas perdas principais subdivididas em mais duas etapas, porém em reações consecutivas conforme a curva DTG, até a obtenção do teor de cinzas (1%). A curva DSC do café torrado, mostrada na apresentou grande semelhança àquela do café in natura.

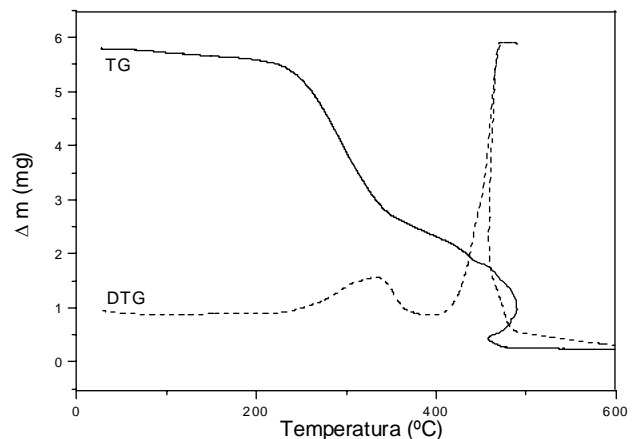
Com o objetivo de analisar possíveis perdas de massa, a partir da temperatura ambiente, os grãos de café in natura e café torrado foram submetidos ao processo de liofilização, moídos, mantidos em dessecador, para então serem realizadas novas análises por TG, DTG e DSC, cujas curvas estão demonstradas nas Figuras 3 e 4.

As curvas TG e DTG da amostra de café in natura liofilizado (Figura 3) mostram uma perda de massa inicial muito pequena que se estende até 200 °C (3%). Sendo esta amostra isenta de água, e esta variação de temperatura, semelhante àquela utilizada industrialmente, podemos considerar que houve liberação de produtos voláteis do café existentes em pequenas quantidades.

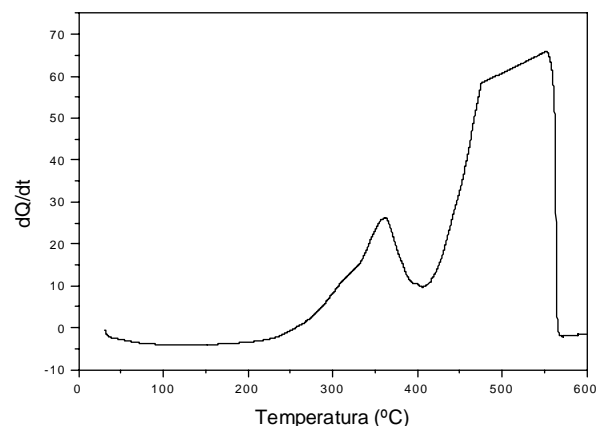


**Figura 3-** Curvas TG, DTG e DSC da amostra de café *in natura* liofilizado, obtidas da temperatura ambiente até 600 °C em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 70 mL/min, razão de aquecimento de 20 °C/min, suporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

A partir de 200 °C, inicia-se o processo de decomposição térmica em duas etapas principais com reações consecutivas. A partir de 360 °C há uma forte reação exotérmica provocada pelo calor do forno somado ao calor gerado pela amostra em atmosfera oxidante, causando um abaulamento na curva TG. Já a curva DSC desta amostra, neste mesmo intervalo de temperatura mostra um grande pico exotérmico extrapolado, e provocado pelo mesmo motivo.



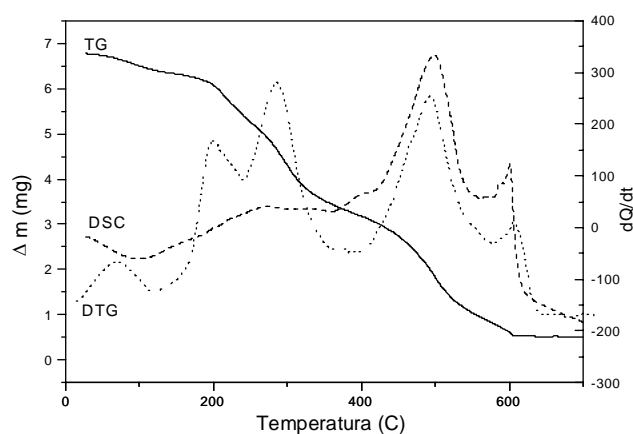
**Figura 4 -** Curvas TG e DTG da amostra de café torrado liofilizado, obtidas da temperatura ambiente até 600 °C em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 70 mL/min, razão de aquecimento de 20 °C/min, suporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 5 -** Curva DSC da amostra de café torrado liofilizado obtida da temperatura ambiente até 600 °C em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 70 mL/min, razão de aquecimento de 20 °C/min, suporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Pela Figura 4 (curvas TG e DTG) e Figura 5 (curva DSC) do café torrado liofilizado verifica-se que há certa semelhança com aquelas do café in natura liofilizado. A perda de massa da temperatura inicial até 200 °C (3,3%) corresponde à liberação de produtos voláteis. Há também o abaulamento na curva TG, cuja reação exotérmica observada na curva DSC é ainda mais intensa que aquela do café in natura liofilizado.

As curvas TG, DTG e DSC do café solúvel, mostradas na Figura 6, demonstram perdas de massa em cinco etapas principais, sendo todas de forma consecutiva. O teor de umidade determinado por TG para esta amostra foi de 4,2 % e de cinzas de 5,1%



**Figura 6** - Curvas TG, DTG e DSC da amostra de café solúvel, obtidas da temperatura ambiente até 700 °C em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 70 mL/min, razão de aquecimento de 20 °C/min, suporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pela forma de obtenção do café solúvel, todas as curvas apresentaram bastante diferença com as curvas dos cafés in natura e torrado. A endoterma larga observada na curva DSC da temperatura ambiente até 200 ° corresponde à desidratação e perda de voláteis.

Os métodos oficiais de análises foram realizados paralelamente às curvas termoanalíticas com a finalidade de estabelecer comparações, especialmente por termogravimetria nas determinações de umidade e cinzas, cujos resultados estão demonstrados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Comparação entre as determinações de umidade e cinzas dos cafés por termogravimetria e métodos oficiais

| Amostras dos cafés           | Teor de Umidade |             | Teor de Cinzas |             |
|------------------------------|-----------------|-------------|----------------|-------------|
|                              | TG (%)          | Oficial (%) | TG (%)         | Oficial (%) |
| <i>In natura</i>             | 4,2             | 3,5         | 2,8            | 3,0         |
| <i>In natura liofilizado</i> | 0,0             | -           | 0,45           | -           |
| <i>Torrado</i>               | 4,3             | 4,2         | 1,0            | 1,2         |
| <i>Torrado liofilizado</i>   | 0,0             | -           | 3,9            | -           |
| <i>Solúvel</i>               | 4,5             | 4,7         | 1,0            | 0,8         |

## Conclusões

A grande semelhança entre as curvas TG, DTG e DSC entre os cafés in natura e torrado, deve-se ao fato de que os cafés, quando processados industrialmente (torrefação), cuja temperatura para tal procedimento é da ordem de 150 a 200 °C, ainda não sofreram uma efetiva decomposição mas sim perda de água e poucos produtos voláteis e reações químicas que provocam o escurecimento.

Com as curvas termoanalíticas das amostras de cafés liofilizados, foi possível verificar, especialmente até a temperatura de torrefação, que há liberação de produtos voláteis em pequenas quantidades, reações de escurecimento com conseqüente percepção do odor característico.

As curvas do café solúvel não têm semelhança àquelas das demais amostras porque este passa por um processo relativamente complexo e com tratamento térmico.

## REFERÊNCIAS

1. 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.

2. BRIANDET, R.; KEMSLEY, K.; WILSON, R.H. Discrimination of *Arabica* and *Robusta* in Instant Coffee by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics. **Journal Agric. Food Chem.** n.1. v. 44. 1996. P.170-174.
3. CUNHA, M.L.; CANTO, M.W.; MARSAIOLI, A. Secagem de café cerega descascado por ar quente e microondas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos.** n.23. v.3. setembro/dezembro. 2003. p.381-385.
4. Disponível em [www.cafeiguacu.com.br](http://www.cafeiguacu.com.br). Acesso: 12 set. 2004.
5. FARIA, E. A. de.; LELES, M.I.G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N.R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Quimica.** v. 27. 2002. P. 1-9.
6. HISTÓRICO e cultura do café. Disponível em: [www.sindicafe-mg.com.br](http://www.sindicafe-mg.com.br). Acesso em: 15 abril. 2003.
7. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.** 3 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985. V1: métodos químicos e físicos para análise de alimentos.
8. IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. A nomenclatura em análise térmica. Parte II. **Cerâmica.** V.34. p. 12-17, jun.1982. Disponível em: [www.abratec.com.br](http://www.abratec.com.br). Acesso em: 13 maio. 2003.
9. IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica.** v.26. p. 54-75, out./nov. 1980. Disponível em: [www.abratec.com.br](http://www.abratec.com.br). Acesso em: 14 maio.2003.
10. RAEMY, A.; LAMBELET, P. Thermal behaviour of foods. **Thermochemica Acta.** n. 193. P.417-439. 1991.
11. STOLTZE, A.; MASTERS, K. Recent developments in the manufacture of instant coffee and coffee substitutes. **Food Chemistry.** v.4. 1979. p. 31-39
12. TOLEDO, J. J. B. de. **Classificação e degustação do café.** 1 ed. Brasília: Sebrae,1998. 91 p.
13. 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.
14. WENDTLENDT, W. **Thermal analysis.** John Wiley Song, New York. 1986. 200p.