

UTILIZAÇÃO DE ESPECTROFOTOMETRIA FT-IR PARA DETECÇÃO DE ADULTERANTES EM AMOSTRAS DE CAFÉ (*Coffea arabica* L)**USE OF FT-IR SPECTROPHOTOMETRY FOR DETECTION OF ADULTERANTS IN COFFEE SAMPLES (*Coffea arabica* L)**SGOBI, F. P.¹
RAIMUNDO, K. F.²
SAKAI, O. A.³
BALASTRERI, C.⁴
MORITZ, C. M. F.⁵

Resumo: O café possui uma importância histórica no desenvolvimento econômico do Brasil. O café produzido no Brasil é considerado um dos melhores cafés do mundo. A qualidade dessa bebida está intimamente relacionada com a qualidade e pureza dos grãos, bem como sua composição química. Muitas vezes sua qualidade é comprometida pela presença de impurezas e adição de misturas no pó de café torrado e moído, sendo as fraudes mais comuns no Brasil a adição de cascas e paus, milho, cevada, trigoilho, açúcar mascavo e soja. Para detectar fraudes nas amostras de café foram realizadas análises físico-químicas de índice de refração, acidez e espectrofotométrica (FT-IR). Foram utilizadas para as análises amostras controle (comercial) e padrão, os valores de pH indicaram um meio levemente ácido, enquanto que os dados obtidos para o índice de refração, nD, mostraram que a passagem da luz teve maior facilidade ao percorrer o meio na amostra comercial do que em relação à padrão. Verificou-se que as amostras do café comercial apresentaram indícios da presença de adulterantes, especialmente através dos resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de absorção na região infravermelho, a qual está associada a um método analítico vantajoso devido ao custo e agilidade das análises. A presença dos possíveis contaminantes mais preocupantes são os minerais derivados das rochas. Foram detectados três diferentes tipos de contaminantes minerais derivados do brochantite (sulfato mineral) 620 cm^{-1} , azurite (carbonato mineral de cobre) 1490 cm^{-1} e a malaquita (carbonato mineral de cobre) 1400 e 1500 cm^{-1} .

Palavras-chave: contaminantes, índice de refração, pH, FT-IR.

Abstract: Coffee has a historical importance in the economic development of Brazil. Coffee produced in Brazil is considered one of the best coffees in the world. The quality of the coffee beverage is closely related to the quality and purity of the beans as well as their chemical composition. Often the quality of the coffee beverage is compromised by the presence of impurities and the addition of mixtures in roasted and ground coffee powder, with the most common frauds being Brazil in the addition of bark and sticks, corn, barley, wheat, brown sugar and soybeans. In order to detect fraud in the coffee samples, physico-chemical analyzes of refractive index, acidity

¹ Acadêmico, UNESP, felipepellarigo.14@gmail.com

² Doutora, IFPR, keila.raimundo@ifpr.edu.br

³ Doutor, IFPR, otavio.sakai@ifpr.edu.br

⁴ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade, IFPR, charlini.balastrieri@gmail.com

⁵ Doutora, UEM, crisfeniman@yahoo.com.br

and spectrophotometry (FT-NIR and FT-RAMAN) were performed. (Commercial) and standard samples were used, the pH values indicated a slightly acidic medium, while the data obtained for the refractive index, nD, showed that the passage of the light was easier to travel through the medium in the commercial sample than in relation to the control. Samples of control and commercial coffee were presented. It was found that samples of commercial coffee showed signs of the presence of adulterants, especially through the results obtained by the infrared absorption spectroscopy technique, which is associated with an advantageous analytical method due to the cost and agility of the analyzes. The most disturbing contaminants are minerals derived from rocks. Three different types of mineral contaminants derived from the brochantite (mineral sulfate) 620 cm^{-1} , azurite (copper mineral carbonate) 1490 cm^{-1} and malachite (copper mineral carbonate) 1400 and 1500 cm^{-1} were detected.

Key words: contaminants, refractive index, pH, FT-IR

1 INTRODUÇÃO

A cafeicultura desempenhou uma grande importância para a formação do Brasil, principalmente a partir do século XIX, em que o plantio do café e sua comercialização cumpriram um importante papel na economia e na política nacional (ECCARDI; SANDALJ, 2003). A produção mundial do café é liderada pelo Brasil desde a década de 1850, sendo uma das mais importantes *commodities* agrícolas do mercado internacional (SANTOS & NANTES, 2014).

Tradicionalmente, o café brasileiro tem atendido a exigência internacional e permanece há vários anos um dos principais produtos comercializados para importantes mercados externos, como Alemanha, Itália e Japão. Na safra de café de 2016/2017, o café produzido no Brasil gerou uma receita de US\$ 5,64 bilhões (FERREIRA, SANTOS, & AIACHE, 2017).

A qualidade da bebida do café está relacionada ao sabor e aroma, proporcionando satisfação durante a degustação. A produção de cafés com melhor qualidade possibilita um diferencial de valor nos produtos e, conseqüentemente, maior lucro para o produtor (SANTOS & NANTES, 2014). As características sensoriais da bebida do café estão diretamente relacionadas à composição química do grão de café cru, que atua como precursora dos componentes do aroma e sabor (LICCIARDI *et. al*, 2005).

CLEMENTE *et al.* (2015) evidenciaram que os principais compostos que definem a qualidade da bebida de café são os produtos do metabolismo secundário de nitrogênio, o qual desempenha significativo papel na qualidade final do produto. O sabor e o aroma do café são resultados da presença de constituintes voláteis,

como cafeína, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, compostos fenólicos, além dos compostos secundários que também afetam a qualidade da bebida, produzidos pela ação de enzimas sobre alguns dos constituintes voláteis.

A composição química do café é influenciada por fatores genéticos, ambientais e culturais, pelos métodos de colheita, processamento, armazenamento, torração e moagem, que podem afetar diretamente a qualidade da bebida do café. Além dos cuidados na terra e moagem, a origem genética dos grãos de café também é tão decisiva quanto os outros cuidados desde sua produção, do pé de café à xícara do consumidor (MENDONÇA *et al.*, 2007).

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, o café torrado é definido como o grão do fruto maduro de diversas espécies do gênero *Coffea*, principalmente de *Coffea arabica*, *Coffea liberica* e *Coffea robusta*, submetidos ao tratamento térmico adequado. O café torrado deve ser constituído por grãos torrados procedentes de espécimens vegetais genuínos, são e limpos, ou o pó proveniente dos mesmos. É tolerada porcentagem de impurezas em até 1% no máximo (cascas, paus, etc.) no café torrado, em grão ou moído (BRASIL, 2005).

No entanto, a qualidade da bebida de café é comprometida pela presença de impurezas e adição de misturas no pó de café torrado e moído, sendo as fraudes mais comuns no Brasil a adição de cascas e paus, milho, cevada, trigoilho, açúcar mascavo e soja. Os métodos analíticos convencionais baseiam-se na preparação de lâminas microscópicas e análise visual para a detecção de impurezas no extrato aquoso, sendo esses métodos considerados demorados, subjetivos e, frequentemente, com resultados discordantes (ASSAD, 2002).

Nesse sentido, faz-se necessário o uso de novas tecnologias mais confiáveis e precisas para identificação de adulterantes em alimentos e bebidas. Uma tecnologia não destrutiva, rápida e eficiente é a espectroscopia no infravermelho. De acordo com Reis (2012), um espectro no infravermelho de uma amostra representa uma impressão digital desta, com picos de absorção que correspondem às frequências de vibração das ligações entre os átomos. Como cada material diferente é uma combinação única de 16 átomos, não existem dois compostos que

produzam exatamente o mesmo espectro. Por conseguinte, a técnica de espectroscopia no infravermelho pode fornecer uma identificação positiva de qualquer tipo de material.

A técnica de espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier, FT-IR (do inglês *Fourier Transform Infrared*), foi desenvolvida a fim de superar as limitações encontradas nos primeiros instrumentos dispersivos desenvolvidos, medindo desta maneira todas as frequências da radiação infravermelha ao mesmo tempo. Métodos baseados no FT-IR são rápidos, confiáveis, simples de realizar e não requerem pré-tratamento da amostra. Esta técnica pode ser empregada na manipulação de alimentos (sólidos, líquidos e pastosos), com análise não destrutiva, e tempo médio de análise de 5 min (REIS, 2012).

Nesse contexto, o presente estudo teve por objetivo analisar as diferenças nas propriedades físico-químicas entre o café arábico puro (amostra padrão) e o café comercial (amostra controle). O principal intuito foi verificar a presença de substâncias indesejáveis que podem alterar o sabor e aroma da bebida preparada a base de café (*Coffea arabica*).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Aquisição e preparação das amostras

As amostras comerciais dos grãos de café (*Coffea arabica*) foram adquiridas em uma cooperativa da cidade de Umuarama, localizada na região Noroeste do Paraná. Foi realizada a torrefação artesanal dos grãos que foi denominada como amostra padrão. Para a realização do estudo comparativo, foram adquiridos 500g de amostras de café torrado e moído pronto para o consumo em supermercados do município de Umuarama, Pr.

A infusão do café, que é comumente chamada de bebida de café, é preparada a partir do pó do café torrado e moído, em água fervente seguida de filtração, cujas proporções seguem geralmente as instruções de modo de preparo descritas na embalagem (LUTZ, 2008).

Para a realização do presente estudo, preparou-se uma infusão de café arábico nas concentrações de 0,005, 0,01, 0,015, 0,05, 0,1 e 0,15 % (m/v), sendo obtidas por meio da solubilização em água destilada quente (100 °C) sob agitação mecânica. Em seguida, as soluções foram filtradas em béqueres para obtenção da bebida de café e permaneceram em temperatura ambiente até atingir 20 °C.

Para evidenciar a presença de adulterantes nas amostras de café, foram preparadas soluções utilizando fubá comercial em água destilada nas mesmas concentrações em que foi preparada a bebida de café padrão, ou seja, variando de 0,05 a 0,15 % (m/v).

2.2 Análises físico-químicas

2.2.1 Análise de pH

Para determinação do pH das amostras foi utilizado um pHmetro de bancada (PHS-38W-Microprocessor). Utilizou-se a metodologia descrita por LUTZ (2008). As análises foram realizadas em triplicata.

2.2.2 Análise do índice de refração (nD)

O índice de refração foi determinado em refratômetro do tipo ABBE, modelo RTA-100, a 20°C. Utilizou-se a metodologia descrita por LUTZ, (2008). As análises foram realizadas em triplicata.

2.2.3 Análises espectroscópicas

2.2.3.1 Espectroscopia no UV-Vis

A leitura de absorvância foi realizada no espectrofotômetro UV-Visível (modelo Edutec-EEQ-9005), utilizando o comprimento de onda a 272 nm. Sendo realizada em triplicata.

2.2.3.2 Espectroscopia FT-IR

A leitura espectroscópica no infravermelho com Transformada de *Fourier* FT-IR foi realizada utilizando-se o espectrofotômetro SHIMADZU IRTracer-100, onde

as amostras foram analisadas em pastilha de KBr com resolução de 4 cm^{-1} e 26 scans por segundos na faixa de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. O branco utilizado nesse equipamento foi o KBr

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O pH é um parâmetro que permite fornecer condições de acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio ou solução. Os valores de pH nas amostras de café variaram entre 5,2 a 6,2, o que indica que tanto para amostra padrão quanto para a comercial, a solução exibiu um caráter levemente ácido (Figura 1). De acordo com Manzocco & Lagazio (2009), a faixa de pH de maior aceitação por parte dos consumidores está entre 5,08 e 5,22.

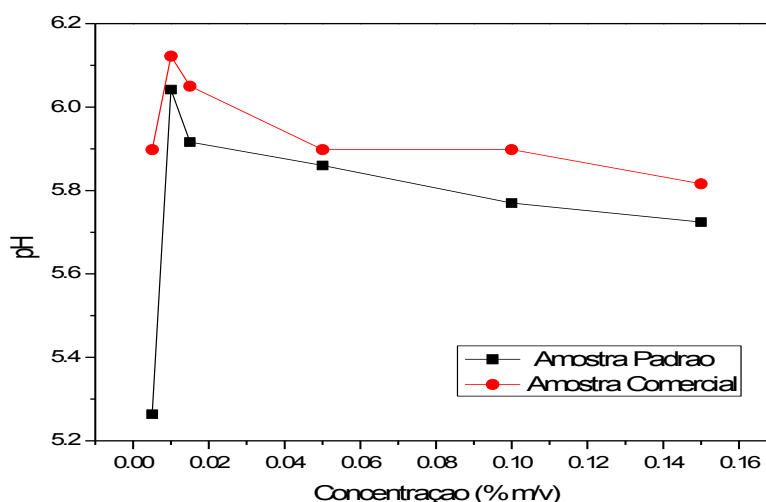


Figura 1: Valores de pH em função da concentração (% m/v).

Os resultados de pH para os tratamentos mostraram um comportamento semelhante após 0,02%. É possível analisar que as soluções com concentração menor que 0,02% apresentaram alterações significantes de 5,2 (padrão) e 5,9 (comercial) para próximo a 6,2 (para ambos). O comportamento relacionado à mudança do grau de acidez pode estar envolvido com um dos contaminantes, por exemplo, o fubá, de acordo com Sato (2005). E a acidez é devido também ao processo de preparação da bebida de café, quando ocorre quebra das moléculas de água, permitindo um aumento de cargas livres na solução (SATO, 2005).

A variação do índice de refração (n_D) obtido por refratometria indica que de acordo com a concentração de café, a luz altera a sua velocidade de propagação, pois, quanto maior a densidade de um meio, maior será a dificuldade de propagação da luz (HALLIDAY & RESNICK, 2016). Foram observadas as alterações de n_D para as diferentes amostras analisadas (Figura 2), sendo que para as amostras de café padrão foram obtidos maiores valores de n_D em relação ao comercial, induzindo que esta amostra se apresentou mais refringente, com menor velocidade e, conseqüentemente, maior índice de refração.

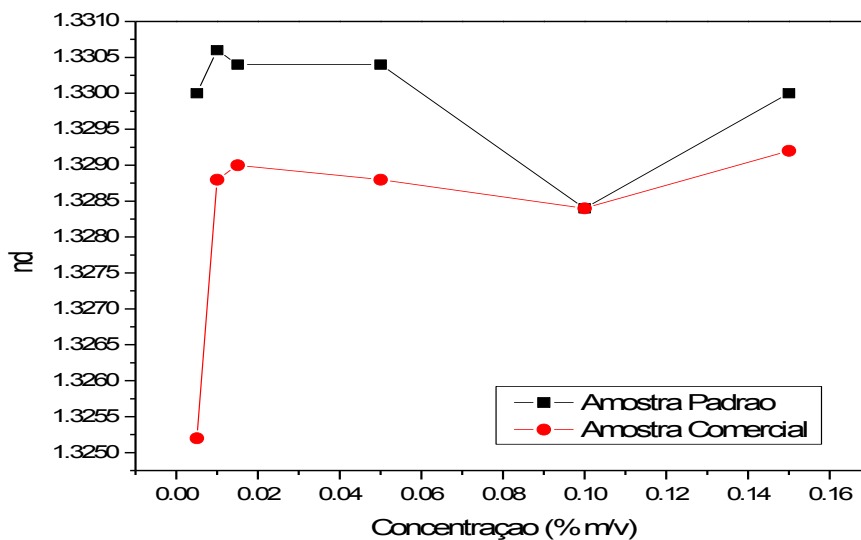


Figura 2: Valores de índice de Refração (n_D) em função da concentração (% m/v).

Os valores menores dos índices de refração da amostra comercial também podem ser devido ao aumento do volume molar, ocasionado por mudança de componentes químicos na amostra, acarretando uma polarização média menor e, conseqüentemente, um decréscimo do índice de refração (SATO, 2005).

Comparando-se as médias obtidas, tanto para o pH quanto para o n_D , observa-se que as curvas do café padrão e do comercial apresentam uma discrepância em pontos diferentes da curva, o que pode indicar a presença de constituintes não originários nas amostras do café padrão em relação ao café comercial.

Reis, 2012 cita que como um produto de grande consumo, o café moído é bastante vulnerável à adulteração, uma vez que apresenta características físicas (granulometria, textura e cor) que são facilmente reproduzidas por torração e moagem de uma variedade de materiais biológicos, como cereais, sementes, raízes, cascas, dentre outros. Nesse contexto, é importante ressaltar que esse alimento tem sido alvo de misturas fraudulentas com uma diversidade de materiais mais baratos, tais como galhos, cascas de café, pergaminho, borra de café, cevada, milho, cacau, soja e outros (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

A aplicação da espectrofotometria vem sendo utilizada principalmente para caracterização de compostos químicos, bem como para realização de análises de detecção de adulterantes em alimentos, fármacos, dentre outros. A espectrofotometria no infravermelho com Transformada de *Fourier* (FT-IR), é uma técnica que tem uma vasta aplicação tanto para caracterização de compostos, quanto para detecção de adulterantes.

Tozzeto *et al.*, 2007 menciona que essa é uma técnica espectroscópica de absorção, a qual envolve transições moleculares de estados vibracionais ou rotacionais de baixa energia (4000 a 400 cm^{-1}). Como o número e o tipo de transições que a molécula sofre estão relacionados com o número e o tipo de ligações que ela contém, as informações contidas em espectros deste tipo permitem a identificação de grupos funcionais. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado à região da impressão digital (1200 a 700 cm^{-1}), que é reconhecida por evidenciar pequenas diferenças na estrutura e constituição da amostra, o que resulta em uma significativa mudança na distribuição dos picos de absorção nesta região do espectro (TOZETTO *et al.*, 2007).

No presente estudo foram realizadas medidas por espectrofotometria no ultravioleta e visível (UV-Vis). Essa é uma técnica que se baseia Radiação eletromagnética na região entre 190 até 700 nm, e incidida na amostra, sendo possível haver a seleção de comprimentos de onda específicos dentro dessa faixa. Através de fenômenos de absorção promovidos por transições eletrônicas das moléculas, há uma atenuação desta radiação incidente. O resultado da análise é

apresentado na forma de espectro no qual é possível realizar um estudo qualitativo e quantitativo da amostra (SILVERSTEIN R. M., 1992).

De acordo com Reis (2012), a maioria dos estudos sobre a análise de cafés por métodos espectroscópicos está focada na faixa de frequência do infravermelho próximo, com aplicações tais como análise sensorial e composição (ESTEBAN-DIEZ *et al.*, 2004a; PIZARRO *et al.*, 2004; HUCK *et al.* 2005), diferenciação varietal, ou seja, a separação entre cafés arábica e robusta (DOWNEY *et al.*, 1994; ESTEBAN-DIEZ *et al.* 2004b; ESTEBAN-DIEZ *et al.*, 2007; PIZARRO *et al.*, 2007), e determinação do grau de torração (ALESSANDRINI *et al.*, 2008). Poucos estudos têm focado a análise do café com FTIR no infravermelho médio (KEMSLEY *et al.*, 1995; BRIANDET *et al.*, 1996a; BRIANDET *et al.*, 1996b WANG *et al.*, 2009).

Com base nos dados espectroscópicos demonstrados nas Figuras 3 e 4 observou-se que as amostras de 0,50; 1,00 e 1,50% do café padrão e controle exibiram claramente o pico de absorção da cafeína o qual se apresenta em torno de 270 nm. Além disso, a partir da amostra de 1,50%, nos demais espectros constatou-se uma diferença no pico de absorção, onde há um deslocamento para regiões de comprimentos de ondas maiores devido às bandas de absorção do solvente, que ocorrem em comprimentos de onda diferentes do café. Na amostra de 1,50% esse deslocamento é mais evidenciado, apresentando em torno de 350 nm.

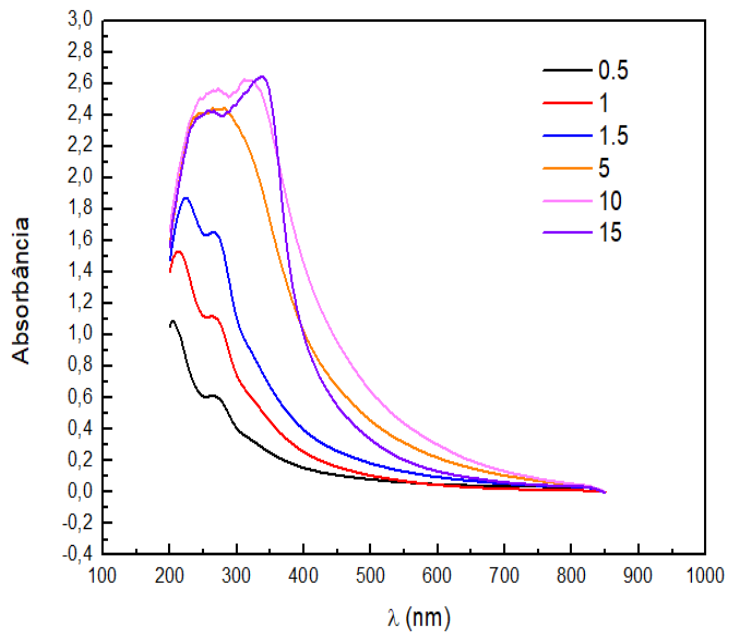


Figura 3: Espectros de absorção UV-Vis para amostra de café padrão em diferentes concentrações.

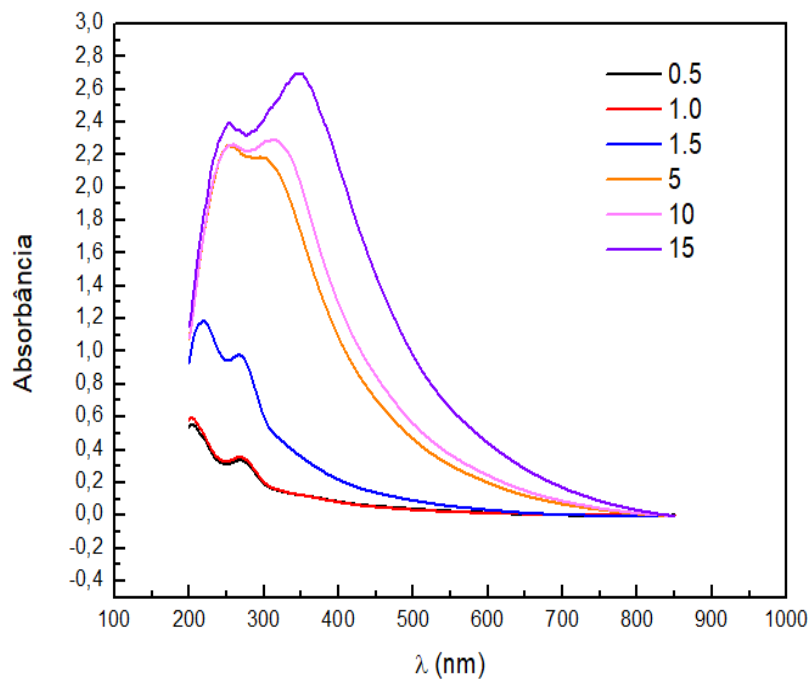


Figura 4: Espectro UV-Vis para amostra de café comercial em diferentes concentrações.

Para melhor comparação entre os tratamentos de café padrão e comercial nas diferentes concentrações, a Figura 6 apresenta o deslocamento das bandas de absorção, as quais ocorreram de modo crescente assim como a adição de solvente.

Observou-se que todas as amostras, exceto a de 1,50%, apresentaram o mesmo comportamento para a banda de absorção, variando apenas a intensidade (Figura 6). Estes resultados indicam apenas mudança nas concentrações das amostras, não verificando diferença nos componentes quimicamente presentes na amostra comercial. De modo geral, analisando o espectro da amostra com menor concentração (0,5), supõe-se que a absorção para o café comercial é menor do que o café padrão, significando que essa diminuição pode estar associada à presença de contaminantes de outra origem vegetal no tratamento do café controle.

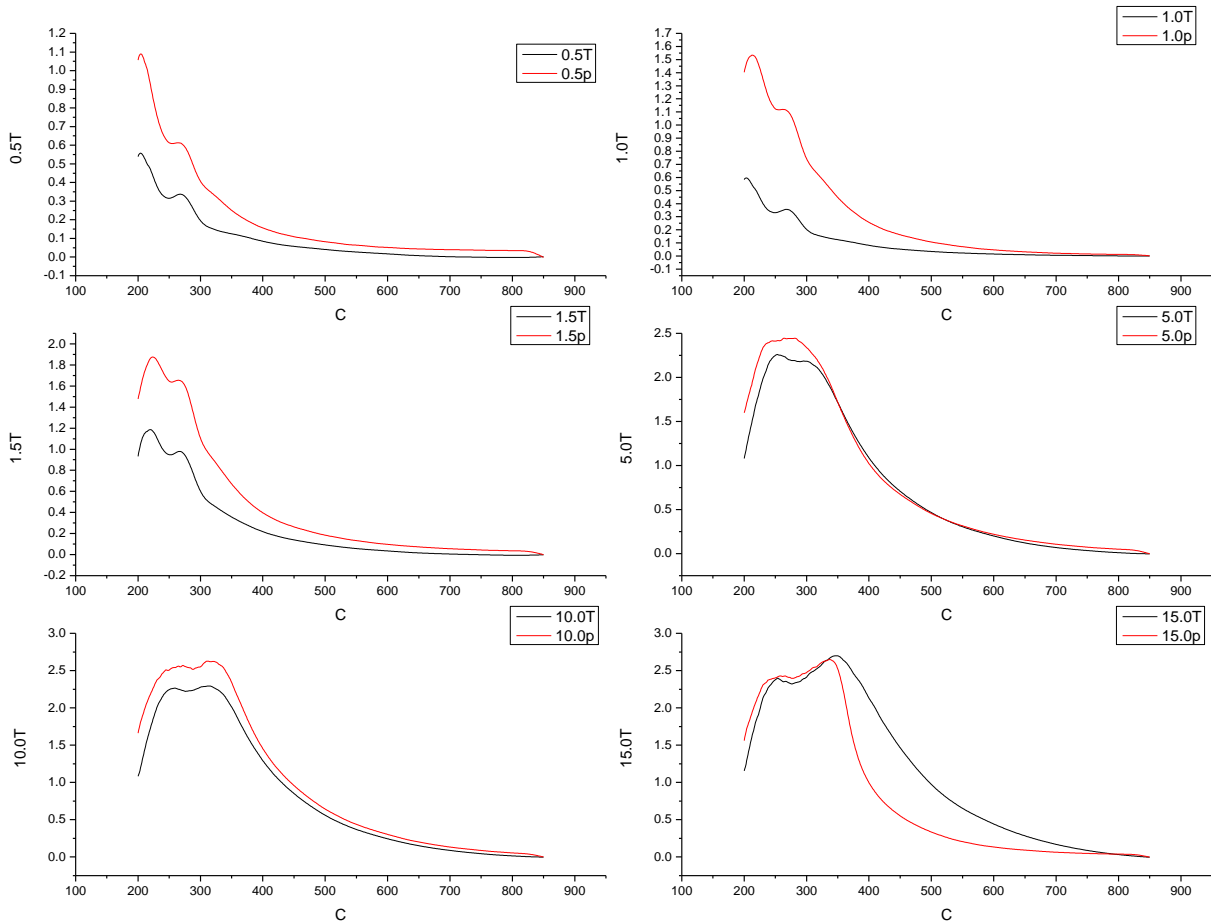


Figura 6: Comparação entre café padrão (p) e comercial (T) nas mesmas concentrações.

Na Figura 7, verificou-se que o tratamento padrão apresentou maiores bandas de absorvâncias nas regiões de 3430, 1651 e 1700-1500 cm^{-1} , enquanto que o tratamento comercial apresentou maiores absorvâncias em 2928, 2853 e 1747 cm^{-1} . De acordo com Socrates (2004) os picos em 2928 e 2853 cm^{-1} são características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos C-H, que correspondem a moléculas de carboidratos e cafeína.

Na Figura 8, pode-se observar um pico para a cafeína na região de 1750-1550 cm^{-1} e para a proteína nas bandas de 1680-1630 cm^{-1} e 1570-1517 cm^{-1} . As

bandas de absorção nas regiões 2922 e 2850 cm^{-1} estão associadas às vibrações assimétricas por estiramento das ligações C-H de grupamentos metila ($-\text{CH}_3$), das moléculas de cafeína (SOCRATES, 2004).

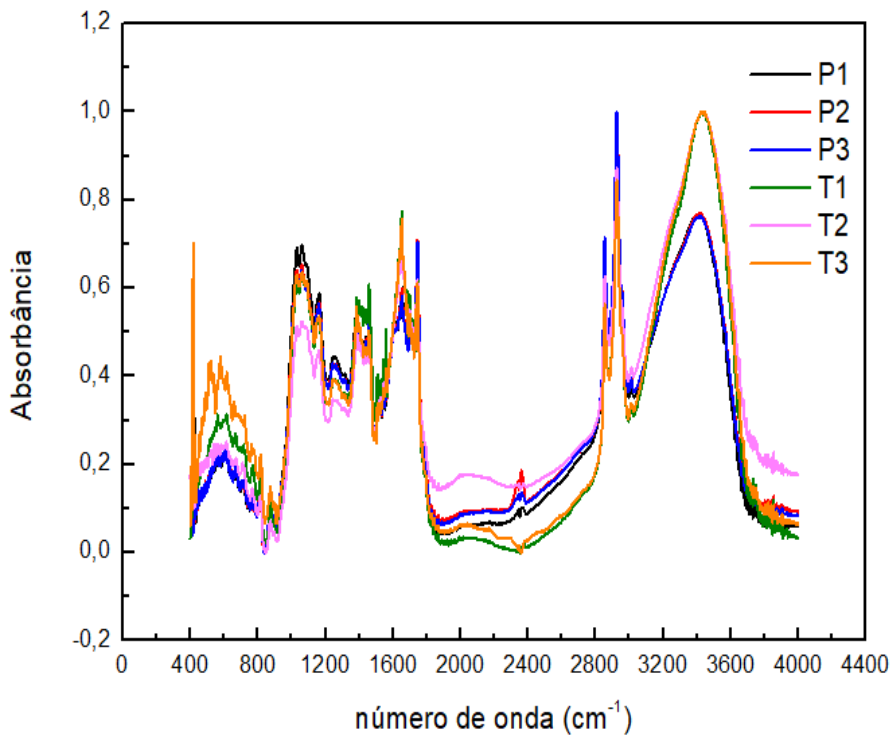


Figura 7: Picos de absorção do café para as amostras Padrão (P) e Comercial (T).

Desse modo, as variações apresentadas nos picos de absorção nas regiões de 2928 e 2853 cm^{-1} podem estar relacionadas à maior quantidade de café no tratamento padrão. Já na região entre 1700 - 1500 cm^{-1} as análises realizadas mostraram maior absorção para o tratamento controle supondo uma possível presença de adulterantes, que, de acordo com Socrates (2004), podem estar relacionados com cascas de café e milho.

De acordo com os picos de absorção obtidos pela análise via FT-IR (Figura 7), foi possível verificar na literatura a descrição dos possíveis contaminantes presentes nas amostras de café, destacados no pico de absorção ilustrado pela Figura 8. A descrição completa dos possíveis adulterantes pode ser vista na Tabela 1.

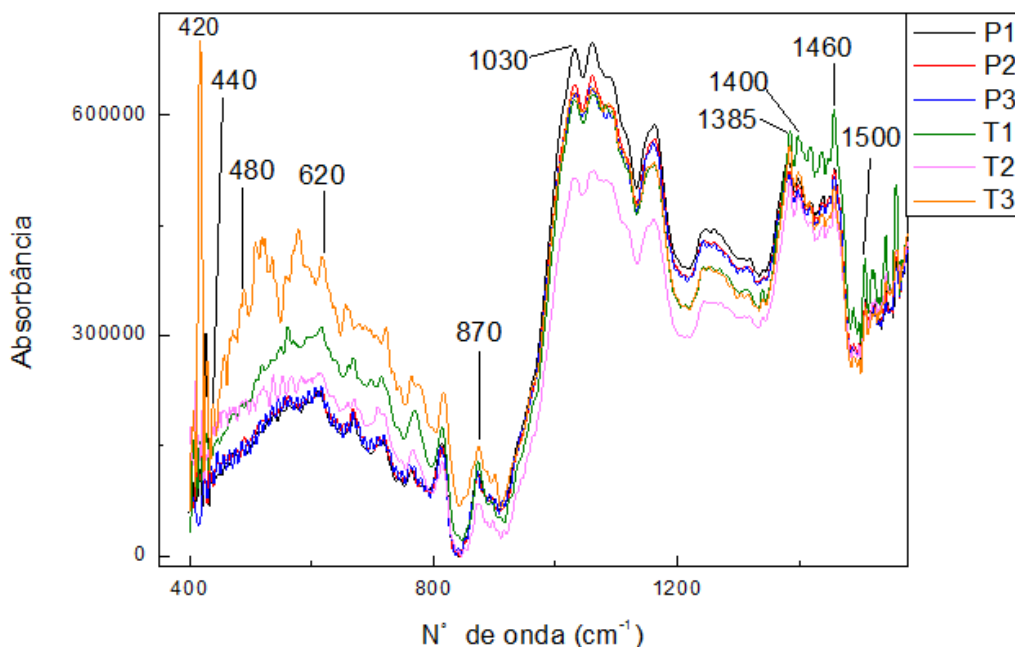


Figura 8: Picos de absorção ampliados do café para as amostras padrão (P) e comercial (T).

Tabela 1. Descrição dos picos de absorção e possíveis contaminantes presentes no café.

Pico de absorção (cm ⁻¹)	Descrição do pico de absorção	Referência
417	O pico para a amostra T3 pode ser descrito como benzeno, compostos orgânicos do flúor, compostos orgânicos do cloro, sulfonamidas primárias (antimicrobianas) e sulfato de bário.	(SOCRATES, 2004)
438	O pico para as amostras P2 e T2 pode ser descrito como argila, borato (sais oxigenados), iodatos, complexos de aminas como a glicina (aminoácido), selenocianato e isoselenocianato (precursores do selênio), piridina, benzeno, imidazol (alcaloide), fluorocompostos aromáticos, compostos contendo fósforo e selênio. A argila chocolate natural, possui um pico característico a 420 cm ⁻¹ .	(SOCRATES, 2004) (VILAR, et al., 2009)
440	O pico para as amostras T2 e T3 pode ser descrito como argila, talco, sílica, glicose, compostos orgânicos de flúor e compostos orgânicos de bromo. Em 440 cm ⁻¹ os picos correspondem à glicose.	(SOCRATES, 2004) (LAUERMANN, et al., 2016)

484	<p>O pico para as amostras P2 e T2 pode ser descrito como selenito, amina terciária alifática, cetona, ácido carboxílico, ésteres isopropílicos, amidas alifáticas primárias, secundárias e terciárias, pirrol, compostos orgânicos de bromo, sulfetos de trialquil arsina, sulfonas e sulfonamidas.</p> <p>O pico padrão em 480 cm^{-1} foi obtido para a sílica gel obtida de areia.</p>	<p>(SOCRATES, 2004)</p> <p>(PRADO & FARIA, 2005)</p>
617	<p>O pico para as amostras P2, T1 e T3 pode ser descrito como alcinos, isocianatos alifáticos, cetonas, ácidos aromáticos e ésteres, cloretos ácidos insaturados, acetatos, amidas, naftaleno e alcinos.</p> <p>O pico de 620 cm^{-1} foi descrito para o sulfato de cálcio e Brochantite (sulfato mineral).</p>	<p>(SOCRATES, 2004)</p> <p>(LEITE, 2008)</p>
814	<p>O pico para as amostras P1, P2, T1 e T3 pode ser descrito como compostos aromáticos, piridina, nitritos, compostos orgânicos clorados, compostos contendo enxofre e compostos orgânicos de fósforo e silício.</p>	<p>(SOCRATES, 2004)</p>
840	<p>O pico para as amostras P3 e T2 pode ser descrito como compostos aromáticos, benzeno, nitrato, óxidos de amina, compostos orgânicos de cloro, enxofre, fósforo, silício, boro e selênio, dicromato, bicarbonato, bisulfato e éteres.</p>	<p>(SOCRATES, 2004)</p>
851	<p>O pico para as amostras P3 e T2 pode ser descrito como aldeídos, haletos de ácidos carboxílicos, brometos ácidos, etil e metil ésteres, butiratos e amidas.</p>	<p>(SOCRATES, 2004)</p>
873	<p>O pico para as amostras P1, P2, P3 e T3 pode ser descrito como nitrato, compostos orgânicos de flúor, cloro, enxofre, selênio, fósforo e silício, carbonato de cálcio, aminoácidos, compostos de piranose e ciclopropano.</p> <p>O pico em 870 cm^{-1} corresponde ao fosfato e ao carbonato.</p>	<p>(SOCRATES, 2004)</p> <p>(BACHMANN & ZECELL, 2005)</p>
1031	<p>O pico para as amostras P1, P2, T1, T2 e T3 pode ser descrito como talco, borato, carboidratos, piranose, celulose, peróxidos e hidroperóxidos, aminas e sulfóxidos.</p> <p>O pico de 1030 cm^{-1} foi identificado para carboidratos do leite de vaca.</p>	<p>(SOCRATES, 2004)</p> <p>(CARVALHO, 2013)</p>
1384	<p>O pico para a amostras P2, P3, T1, T2 e T3 pode ser descrito como tetraborato, complexos de sulfato</p>	<p>(SOCRATES, 2004)</p>

	e carbonato, lipídios, aminas, ácido carboxílico, pirrol, compostos de enxofre e selênio, compostos orgânicos de fósforo e boro. O pico foi detectado para a celulose cristalina em 1380 cm^{-1} .	(CAMARGO, et al., 2014)
1400	O pico para as amostras P1, P2, P3, T1, T2 e T3 pode ser descrito como bicarbonato, nitrito, grupos carbonila, poliglicinas, lipídios, álcoois secundários, alcenos, peróxidos e hidroperóxidos, sais de acetato, amidas, compostos aromáticos, naftaleno, furanos e pirrol. O pico foi detectado para malaquita (mineral do grupo dos carbonatos). Esse pico é característico de carboidratos e com os grupamentos C-C e C-O da estrutura da celulose.	(SOCRATES, 2004) (LEITE, 2008) (AMARAL, et al., 2010)
1457	O pico para as amostras P1, P2, P3, T1, T2 e T3 pode ser descrito como pirrol, furano, selenofenos, nitrosaminas, compostos orgânicos cloro, enxofre, fósforo e boro, polietileno e polipropileno, carboidratos, lipídios, amidas e acetato. O pico de 1460 cm^{-1} foi descrito para resina de cerejeira, óxido de crômio e cera de abelha. Em 1460 cm^{-1} indica a presença de metileno e dos grupos CH_3 e CH_2 .	(SOCRATES, 2004) (LEITE, 2008) (SMITH, 1999)
1489	O pico para as amostras P1, P2, P3, T1, T2 e T3 T3 pode ser descrito como pirrol, furanos, tiofenos, boratos, oxalato, amônio, lipídios, amina, compostos aromáticos e piridinas. O pico foi descrito como azurite (mineral do grupo dos carbonatos).	(SOCRATES, 2004) (LEITE, 2008)
1498	O pico para as amostras P1, P2, P3, T1, T2 e T3 pode ser descrito como etileno, nitrosil complexos, ésteres, epóxidos, amidas, álcoois, aminas, cetonas, compostos aromáticos e nitrogenados, compostos orgânicos como o boro e flúor. Esse pico de absorção é característico das proteínas e malaquite (mineral do grupo dos carbonatos).	(SOCRATES, 2004) (LEITE, 2008)

Os contaminantes que são observados com maior frequência são a argila ($421, 438$ e 420 cm^{-1}), seguida pelos carboidratos ($1031, 1400$ e 1457 cm^{-1}) e fosfato e carbonato ($870, 873, 1384\text{ cm}^{-1}$). A sílica (438 e 480 cm^{-1}), a glicose ($438,$

440 cm^{-1}), o talco (438 e 1031 cm^{-1}) e a celulose (1031 e 1380 cm^{-1}) aparecem em seguida.

A presença dos possíveis contaminantes mais preocupantes são os minerais derivados das rochas. Foram detectados três diferentes tipos de contaminantes minerais derivados do brochantite (sulfato mineral) 620 cm^{-1} , azurite (carbonato mineral de cobre) 1490 cm^{-1} e a malaquita (carbonato mineral de cobre) 1400 e 1500 cm^{-1} .

4 CONCLUSÃO

As amostras de café padrão e comercial apresentaram valores de pH indicando um meio levemente ácido, enquanto que os dados obtidos para o índice de refração, nD, mostraram que a passagem da luz teve maior facilidade ao percorrer o meio na amostra comercial do que em relação a controle.

Verificou-se que as amostras do café comercial apresentaram indícios da presença de adulterantes, especialmente através dos resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de absorção na região infravermelho, a qual está associada a um método analítico vantajoso devido ao custo e agilidade das análises.

Em relação às técnicas utilizadas no presente trabalho, estas podem ser úteis para determinar a presença de impurezas no café, as quais interferem diretamente na qualidade do produto causando danos ao consumidor, os quais podem ser também de ordem econômica.

5. REFERÊNCIAS

AMARAL, K. M., GONÇALVES, A. R. & SANTOS, J. C. **Obtenção de membranas filtrantes de acetato de celulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar: avaliação de diferentes opções de branqueamento da polpa celulósica.** s.l.:s.n. 2010.

BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº 277, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis. Publicado no **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília; DF, 23 de setembro de 2005.

ASSAD, D. E. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por. **Pesquisa Agropecuária Brasileira.** 37(2), pp. 211-216. 2002.

BACHMANN, L. & ZECELL, D. M. **Estrutura e composição do esmalte e da dentina.** 1 ed. São Paulo: Livraria da Física. 2005.

CAMARGO, L. A. et al. Obtenção de nanowhiskers de celulose a partir dos resíduos da hidrólise enzimática da cana-de-açúcar. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, pp. 1-6. 2014.

CARVALHO, A. M. B. Análise do leite em pó de vaca e de cabra por métodos físicos. **Dissertação de mestrado.** 2013.

CLEMENTE, J. M.; MARTINEZ, J. E. P.; ALVES, L. C.; FINGER, F. S.; CECON, P. R. Effects of nitrogen and potassium on the chemical composition of coffee beans and on beverage quality. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 37, n. 3, p. 297-305, 2015.

ECCARDI, F.; SANDALJ, V. O café, ambientes e diversidades. Rio de Janeiro: **Casa da Palavra**, 2003.

FERREIRA, L. T., SANTOS, J. & AIACHE, E., 2017. **Consórcio Pesquisa Café.** Disponível em: <http://www.consorciopesquisacafe.com.br/index.php/imprensa/noticias/809-2017-07-18-12-56-20>. Acesso em: Jan, 2017.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física 4 - Óptica e Física Moderna - 10ª Ed.** Editora LTC, 2016.

LAUERMANN, B. et al. Caracterização do mel e hidromel via espectroscopia RAMAN. **Anais do VII Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão – Universidade Federal do Pampa.** 2016.

LEITE, J. G. **Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Patrimônio.** s.l.:s.n. 2008.

LICCIARDI, R.; PEREIRA, R. G. F. A.; MENDONÇA, L. M. V. L.; FURTADO, E. F. Avaliação físico-química de cafés torrados e moídos, de diferentes marcas comerciais, da região sul de Minas Gerais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 25 n. 3. Campinas, July/Sept, 2005.

LUTZ, A. **Métodos físico-químico para análises de alimentos**. s.l: Instituto Adolfo Lutz. 2008.

MANZOCCO, L. & LAGAZIO, C. Coffee brew shelf-life modelling by integration of acceptability and quality data. **Food Quality and Preference**, 20(1), pp. 24-29. 2009.

MENDONÇA, L. M. V. L.; PEREIRA, R. G. F. A.; MENDES, A. N. G.; BORÉM, F. M.; MARQUES, E. R. Composição química de grãos crus de cultivares de *Coffea arabica* L. suscetíveis e resistentes à *Hemileia vastatrix* Berg et Br. **Ciência e Agrotecnologia**. vol. 31 n. 2. Lavras Mar./Apr. 2007.

PRADO, A. G. S. & FARIA, E. A. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, 28(3), pp. 544-547. 2005.

PEREIRA, M. C. **Características químicas, físico-químicas e sensorial de genótipos de grãos de café (*Coffea arabica* L)**. 2008. 211f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras. Lavras, Minas Gerais.

REIS, N. **Detecção de adulteração de café torrado e moído com cascas de café e milho por espectroscopia no infravermelho**. 2012. 124f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Minas Gerais.

SANTOS, F. L. & NANTES, J. F. D. Coordination in the Brazilian green coffee market: the disservice of the classification by defects. **Gestão de Produção**, 21(3). 2014.

SATO, F. **Estudo da Bebida do Café utilizando a Espectroscopia de Lente Térmica e a Interferometria**, Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, p.61 e 83, 2005.

SILVERSTEIN, R. M., B. G. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5ª ed. ed. s.l.:LTC. 1992.

SMITH, B. **Infrared spectral interpretation. A systematic approach**. 1 ed. Washington D.C: CRC. 1999.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristics group frequencies: tables and charts**. s.l.:s.n. 2004.

TOZETTO, A., DEMIATE, I. M. & NAGATA, N. Exploratory analysis of commercial sweeteners by infrared spectroscopy (FTIR) and principal component analysis (PCA). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 27(4), pp. 723-728. 2007.

VILAR, W. C. T. et al. Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 4(3), pp. 39-47. 2009.

Enviado em: 15 jun. 2018

Aceito em: 04 out. 2018

Editora responsável: Caroline Mongruel Eleutério dos Santos