



UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS

**PROSPECÇÃO QUÍMICA E SENSORIAL DO  
CAFÉ**

**ITÂNIA PINHEIRO SOARES**

**2003**



**ITÂNIA PINHEIRO SOARES**

**PROSPECÇÃO QUÍMICA E SENSORIAL DO CAFÉ**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do curso de mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica, para obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. Dr. Mauro dos Santos de  
Carvalho

LAVRAS  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2003

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da UFLA**

**Soares, Itânia Pinheiro**

**Prospecção química e sensorial do café / Itânia Pinheiro Soares. --  
Lavras : UFLA, 2003.**

**134 p. : il.**

**Orientador: Mauro dos Santos de Carvalho.**

**Dissertação (Mestrado) – UFLA.**

**Bibliografia.**

**1. Café. 2. Microbalança de quartzo. 3. Análise cromatográfica.**

**I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.**

**CDD-663.93**

**-664.07**

**ITÂNIA PINHEIRO SOARES**

**PROSPECÇÃO QUÍMICA E SENSORIAL DO CAFÉ**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Agroquímica/Agrobiológica, para obtenção do título de "Mestre".

**APROVADA em 25 de fevereiro de 2003**

**Profª. Débora de Almeida Azevedo**

**UFRJ**

**Profª. Maria das Graças Cardoso**

**UFLA**



**Prof. Mauro dos Santos de Carvalho**

**UFLA**

**(Orientador)**

**LAVRAS  
MINAS GERAIS - BRASIL**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu forças e permitiu que chegasse ao fim de mais essa etapa.

Ao meu marido Êlcio que soube entender minhas ausências e partilhar momentos de alegria e angústia, ainda que distante, o meu muito obrigada por toda a cumplicidade e amor.

À minha querida mãe, Fran, pelo apoio incondicional, encorajamento e incentivo às minhas decisões e além de tudo por me tranquilizar nas horas de aflição. Ao meu pai, que se estivesse aqui, estaria muito feliz. Ao meu sogro, e à minha sogra, por toda colaboração e à minha amada família pela torcida.

Ao meu orientador e coordenador do curso de Pós-Graduação, Dr. Mauro dos Santos de Carvalho, que soube ter muita paciência, que tanto me ensinou e sempre exigiu o melhor. Obrigada por tudo, até pelos momentos “explosivos” que tivemos. Hoje posso dizer: “você foi fantástico”.

Ao meu Co-orientador Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo, a essa doçura de pessoa tão amiga e tão pronta a atender, o meu muitíssimo obrigada.

Ao Prof. Dr. Mário César Guerreiro pela amizade e pelas valiosas dicas.

À Profª Dra. Maria das Graças Cardoso pela disponibilidade e auxílio sempre que solicitada.

À Profª Dra. Débora de Almeida Azevedo, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela grande colaboração nas análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

A Verinha, secretária do Departamento de Química.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química.

A Miriam, secretária da Pós-Graduação, sempre tão simpática e eficiente.

Ao CNPq pela concessão de bolsa.

À Grécia Oiama D. Bicalho e Andréa Yu Kwan V. Shan pela atenção e conhecimentos divididos no laboratório de Química Orgânica. Vocês são “feras”.

À amiga e colega de curso Ana Carolina L. Amorim (Carol), por estar sempre presente e disposta a ajudar. E aos outros amigos Adriana A. Valle, Alexandre Anastácio e Carmem Wobeto, sem dúvida, vocês foram peças de extrema importância, mostrando muito companheirismo e suavizando as horas difíceis desses vinte e quatro meses.

Ao Lucas Magalhães de Abreu, criatura extremamente competente e amiga, que me socorreu nas análises da microbalança de quartzo. Você é mais que show!

À Viviane Melo e Eliane pela companhia em Lavras.

Ao Prof. Georges Khouri, Diretor da Faculdade de Ciências da Saúde-FUOM, a todos os amigos da Fundação, pela torcida e querida amiga e colega de trabalho Maria de Lourdes da Silva Pimenta (*in memoriam*).

# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>II</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	<b>III</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>4</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>21</b>
3.1 Amostras de café	21
3.2 Solventes	21
3.3 Extração	21
3.4 Procedimentos de prospecção química e sensorial	22
3.4.1 Microbalança de quartzo	24
3.4.1.1 Definição das substâncias sensibilizadoras	24
3.4.1.2 Metodologia	27
3.4.2 Análises por Cromatografia	28
3.4.2.1 Cromatografia líquida em coluna (CLC)	28
3.4.2.2 Cromatografia em camada delgada (CCD)	32
3.4.2.3 Cromatografia gasosa / espectrometria de massas	33
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>35</b>
4.1 Análises com a microbalança de quartzo	35
4.1.1 Análise da família 1 (S1, S2, S3 e S4)	37
4.1.2 Análise da família 2 (S5 e S12)	43
4.1.3 Análise da família 3 (S6, S7 e S9)	46
4.1.4 Análise da família 4 (S10 e S11)	50
4.1.5 Análise da família 5 (S8)	53
4.2 Análise por cromatografia gasosa/ espectrometria de massas	55
4.2.1 Análise das frações da cromatografia em coluna por extrato	56
4.2.1.1 Extrato etanólico	56
A) Fração etanólica	56
B) Fração acetato de etila/etanol (8:2)	63
C) Fração acetato de etila/etanol (6:4)	66
D) Fração etanol/acetato de etila (8:2)	67
E) Fração etanol/acetato de etila (6:4)	68
4.2.1.2 Extrato de acetato de etila	70
A) Fração etanólica	70



4.2.13 Extrato de diclorometano	72
A) Fração etanólica	72
B) Fração de acetato de etila	76
4.2.1.4 Extrato de éter de petróleo	78
A) Fração etanólica	78
4.2.2 Análise das frações da cromatografia em camada delgada	84
A) Bebida mole ( extrato etanólico)	84
B) Bebida rio (extrato etanólico)	88
C) Bebida mole (extrato de acetona)	90
D) Bebida mole (extrato de diclorometano)	93
<b>5.CONCLUSÕES</b>	<b>97</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>99</b>
<b>ANEXO</b>	<b>103</b>

## **LISTA DE SÍMBOLOS**

<b>CCD</b>	<b>cromatografia em camada delgada</b>
<b>CG</b>	<b>cromatografia gasosa</b>
<b>CLAE</b>	<b>cromatografia líquida de alta eficiência</b>
<b>CLC</b>	<b>cromatografia líquida em coluna</b>
<b>DCM</b>	<b>diclorometano</b>
<b>MBQ</b>	<b>microbalança de quartzo</b>

## RESUMO

SOARES, Itânia Pinheiro. Prospecção química e sensorial do café. LAVRAS: UFLA, 2003. 134 p. (Dissertação – Mestrado em Agronomia)\*

Este trabalho objetivou a obtenção de parâmetros para diferenciação de três qualidades de café (*Coffea arabica*), através de uma prospecção química e análise sensorial, utilizando uma microbalança de quartzo. A análise sensorial foi realizada com o café em pó e com cinco extratos consecutivos obtidos com os solventes éter de petróleo, diclorometano, acetato de etila, acetona e etanol. A identificação de compostos através de técnicas cromatográficas foi realizada com esses mesmos extratos. As três amostras de café *arabica* foram previamente classificadas através da análise sensorial convencional pela qualidade da bebida resultante como bebida mole, dura e rio. Na análise com a microbalança de quartzo foram escolhidas cinco famílias de substâncias sensibilizadoras. A análise sensorial do café em pó possibilitou a diferenciação do café bebida dura dos outros dois tipos de bebida, com o tratamento matemático utilizado (média das três leituras). A análise dos extratos possibilitou a diferenciação das três qualidades de café. Na análise cromatográfica, os extratos foram primeiramente fracionados por cromatografia líquida em coluna e por cromatografia em camada delgada, sendo finalmente analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Foram identificadas as seguintes substâncias: cafeína, adipato de dioctila, ácido hexanodióico, ácido 9,12-octadecadienóico, estigmast-5,22-dien-3-ol, estigmast-5-en-3-ol e 2-butoxietanol.

---

\* Comitê Orientador: Mauro dos Santos de Carvalho -UFLA (Orientador), Walclée de Carvalho Melo – UFLA.

## ABSTRACT

SOARES, Itânia Pinheiro. **Chemical and Sensoric Prospection of coffee.**  
LAVRAS: UFLA, 2003. 134 p. (Dissertation – Mastery in Agronomy )\*

This work aimed the search of physicochemical parameters to differentiate three coffee qualities (*Coffea arabica*) through chemical separation and identification of coffee components and sensoric analysis using a quartz microbalance. The sensoric analysis was done on ground coffee and five consecutive extracts obtained from the ground coffee, with the following solvent sequence: petroleum ether, methylene chloride, ethyl acetate, acetone and ethanol. The identification of the compounds through chromatographic techniques was done on each of the obtained extracts. The three *arabica* coffee samples analyzed were classified through conventional sensorial analysis. In the analysis with the quartz microbalance five groups of coating substances were analyzed. Through the sensoric analysis of the ground coffee, with the data treatment used, it was possible to differentiate one of the three coffee types from the others. The analysis of the extracts enabled the complete differentiation of the three coffee qualities. Through the GC/MS analyses of the extracts the following substances were identified : caffeine, dioctyl adipate, hexanedioic acid, 9,12-octadecadienoic acid, stigmast-5,22-dien-3-ol, stigmast-5en-3-ol and 2-butoxyethanol.

---

\* Guidance Committee: Mauro dos Santos de Carvalho - DQI (Major Professor),  
Walclée de Calvalho Melo- UFLA

# 1. INTRODUÇÃO

O café representa grande fonte geradora de receitas para o Brasil. O país, além de grande produtor, é também um grande consumidor de café. De acordo com a avaliação de Ramos (1997), o consumo interno brasileiro equipara-se à soma das exportações para os Estados Unidos, Alemanha, Itália, Japão e França. O estado de Minas Gerais, especialmente a região sul, se evidencia por ser a região de maior produção do país, e por produzir cafés diferenciados em termos de qualidade de bebida.

Apesar da relevante posição que o país ocupa, como maior produtor mundial de café, a qualidade do produto comercializado não é totalmente padronizada. O selo de pureza da ABIC - Associação Brasileira da Indústria de Café - garante o café com até 1% de impurezas, previstas de acordo com a legislação, porém não há um controle da qualidade da bebida resultante.

O estabelecimento de uma cultura de qualidade e a padronização da produção implicaria em maior sucesso no mercado, uma vez que é crescente a demanda por cafés de qualidade por países importadores e há um aumento de oferta por países produtores.

As avaliações tradicionais quanto à qualidade da bebida resultante do café, são realizadas através de testes sensoriais executados por avaliadores que julgam o aroma e sabor da bebida. Esse tipo de avaliação é extremamente complexo e demanda grande investimento em treinamento de pessoal, visando reduzir a subjetividade e garantir a padronização dos resultados.

O sabor característico do café é devido à presença e combinação de vários constituintes químicos voláteis e não voláteis, proteínas, aminoácidos ácidos graxos e ação de enzimas sobre alguns desses constituintes, (Amorim e Josephson, 1975). A proporção desses componentes tem relação direta com

fatores pré e pós-colheita que influenciarão o produto final que resultará em uma melhor ou pior qualidade da bebida, (Feria-Morales, 1990).

Muito esforço tem sido dedicado na tentativa de correlacionar os compostos químicos presentes no café com a qualidade do produto. Esses trabalhos são realizados, na maioria das vezes, visando a obtenção de parâmetros que diferenciem as variedades de café *arabica* e *robusta*.

A espécie *Coffea arabica* é de grande significação econômica para as Américas e demais regiões que a cultivam. Seu produto é de qualidade superior em função de seu aroma e sabor serem apreciados no mundo inteiro, e por isso, goza de maior aceitação em todos os mercados. Aproximadamente 75% da produção mundial exportável de café são desta espécie – *Coffea arabica* – e 25% de *Coffea canephora*, (Toledo, 1998). A espécie *Coffea canephora*, vulgarmente conhecida por *robusta*, apresenta um desenvolvimento inicial mais lento que o *Coffea arabica*, mas pode atingir até cinco metros de altura, nas regiões quentes e úmidas. Nas Américas, é cultivado em menor escala no Brasil, Equador e Guatemala.

Em vista do importante papel que o café representa na economia brasileira, existe a necessidade de se estabelecer metodologias que possibilitem a investigação e análise de fatores que possam ser correlacionados com a construção da qualidade do café. Do ponto de vista físico-químico, metodologias que permitam encontrar compostos químicos que sejam indicadores da qualidade do produto são de grande interesse, assim como, metodologias que permitam a valoração quantitativa da qualidade da bebida resultante, baseadas em parâmetros analíticos objetivos.

Com base nestes fatos, foram definidos os seguintes objetivos para este trabalho:

- Identificar substâncias que possam ser representativas da qualidade de três tipos de café.

- Utilizar uma microbalança de quartzo para classificação do café em função da qualidade da bebida.
- Avaliar o potencial sensorial de quatro famílias de substâncias na classificação dos três tipos de café, utilizando uma microbalança de quartzo.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

A qualidade do café como bebida é altamente dependente de suas características físico-químicas e organolépticas, cujo desenvolvimento ocorre através de alterações durante todo processo de produção. Fatores como condições climáticas, estágio e forma de coleta dos grãos, processos de secagem, torrefação e moagem são de grande influência na qualidade da bebida, (Feria-Morales, 1990).

A torrefação é um dos estágios de maior importância no processamento do produto. Nessa etapa, os grãos secos são aquecidos a temperaturas próximas de 200 °C, quando ocorrem reações de pirólise nos grãos, onde se desenvolvem a cor e os compostos que contribuem para o sabor e aroma do café, (Sivetz, 1979).

Alguns estudos foram realizados correlacionando os compostos existentes no sabor amargo do café com o processo de torrefação, (Belitz, 1976). A formação desses constituintes é atribuída ao processo de torrefação pelo fato de não estarem presentes no café verde. Na tentativa de identificar alguns desses componentes, Engelhardt e Ginz (2000) se dedicaram ao estudo de dicetopiperazinas (dípeptídeos formados pela ciclodesidratação de dois aminoácidos) e que conferem sabor amargo a alimentos tratados termicamente. Foram identificadas as seguintes dicetopiperazinas: ciclo (prolina-valina), ciclo (prolina-leucina), ciclo (prolina-isoleucina), ciclo (prolina-fenilalanina), ciclo (prolina-prolina).

Segundo Clarke (1987) e Clifford e Wilson (1985) a temperatura de torrefação combinada ao equipamento utilizado e ao tipo do café, determinam as propriedades físicas e químicas do grão. De acordo com Carvalho et al. (1997) a torrefação provoca mudanças tanto físicas no grão, como modificações na



forma, cor e tamanho, quanto químicas, devidas principalmente às reações pirolíticas que provocam alterações nos compostos orgânicos do grão cru.

Coimbra e Nunes (2001) estudaram o material de alto peso molecular do pó do café *arabica* verde e torrado e concluíram que: o processo de torrefação causou um decréscimo de 76% da quantidade de proteínas no café; os polissacarídeos do material de alto peso molecular presentes no café torrado, comparados com o café verde apresentam maior quantidade em manose e menor quantidade de galactose, arabinose e glicose; o material de alto peso molecular do café torrado apresentou maior quantidade de polissacarídeos e compostos fenólicos e menor quantidade em proteínas comparado ao café verde.

Em um estudo com amostras de café verde e torrado, Fobé et al. (1968) relacionaram o aumento ou redução de constituintes químicos após o processo de torrefação. A tabela 1 mostra esses valores comparativos expressos em porcentagens.

**TABELA 1- Composição química do café torrado e aumento ou redução de seus componentes em relação ao café verde expressa em porcentagem:**

Am	perda	Umíd.	sum. ou	Sólidos	sum. ou	Açúcares	sum. ou	Cafeína	sum. ou	Prot.	sum. ou	Lip.	sum. ou
de peso		red.	Sol.	red.	Tot.	red.		red.	red.		red.		red.
A	10,09	4,34	-66,05	24,38	-22,96	7,75	+27,83	1,39	-0,53	12,86	-5,87	15,70	-4,45
B	12,06	3,47	-73,49	23,40	-27,64	6,40	+3,27	1,38	-3,66	12,95	-7,24	16,67	-0,85
C	14,12	3,29	-75,40	22,44	-32,28	4,14	-34,72	1,29	-12,09	13,02	-8,93	17,16	-0,38
D	16,22	2,20	-84,00	23,14	-31,84	3,27	-49,75	1,31	-12,96	13,08	-10,74	17,01	-3,64
E	17,95	1,78	-87,27	21,40	-38,27	3,37	-49,34	1,29	-15,53	13,05	-12,76	17,48	-3,02
F	19,90	2,03	-85,88	23,17	-34,77	3,45	-49,33	1,25	-20,49	13,22	-13,76	18,16	-1,65

Fonte: Fobé et al. 1968

Nas seis amostras de café da tabela 1 há uma redução dos seguintes constituintes após o processo de torrefação: sólidos solúveis, cafeína, proteínas e lípidios. As proporções das frações de açúcares foram variáveis. Houve um

aumento na proporção de açúcares no café torrado nas amostras A, B e C e um decréscimo nas amostras D, E e F. As proporções dos constituintes químicos são diferentes em cada amostra. E ainda que as variações desses constituintes entre as amostras sejam pequenas, somadas, poderão resultar em diferentes qualidades de café.

Devido a essas diferenças na qualidade da bebida resultante, é necessário o estabelecimento de critérios que classifiquem o produto para sua comercialização. Os procedimentos para classificação do café brasileiro, por tipos e por equivalência de defeitos, são regidos por tabelas da Classificação Oficial Brasileira (DEC. LEI Nº 27.173 de 14/09/1949) e baseiam-se principalmente em uma série de apreciações subjetivas que compreendem fases como análise do tipo de grão e de defeitos que esse possa apresentar e análise pela qualidade da bebida.

A classificação da bebida é realizada através da análise sensorial, também conhecida como *prova da xícara*. Esta prova foi adotada oficialmente a partir de 1917 pela Bolsa Oficial de Café e Mercadorias de Santos, onde provadores treinados classificavam sensorialmente o produto. Contudo, até hoje não se estabeleceu um critério consistente para sua substituição. Estudos estatísticos têm colocado em dúvida a precisão com que estes provadores classificam o café, com relação à qualidade de bebida. Cortez, 1988 discute a subjetividade da *prova da xícara* e afirma ser ela limitada pela aptidão do provador, podendo ser deformada e que não é possível de ser medida. Pela Tabela Oficial de Classificação pela Bebida, o café é discriminado de acordo com as sensações percebidas (tabela 2).

**TABELA 2- Classificação Oficial do Café (*Coffea arabica* L.) pela bebida resultante**

<b>Classificação</b>	<b>Características</b>
<b>Estritamente Mole</b>	Bebida de sabor suavíssimo e adocicado
<b>Mole</b>	Bebida de sabor suave, acentuado e adocicado
<b>Apenas Mole</b>	Bebida de sabor suave, porém com leve adstringência
<b>Dura</b>	Bebida com sabor adstringente, gosto áspero
<b>Riado</b>	Bebida com leve sabor de iodofórmio ou fenol
<b>Rio</b>	Bebida com sabor forte e desagradável, lembrando iodofórmio ou fenol

Devido à importante participação nas receitas geradoras de renda para diversos países e a crescente demanda por um produto de qualidade, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos na tentativa de correlacionar a composição química do grão com a qualidade da bebida, (Blank et al., 1992; Grosch, 1995; Cid et al. 2001; Amstalden, 2001). Trabalhos como esses são realizados, especialmente, com as espécies de café *arabica* e *robusta*, objetivando obter parâmetros que as diferencie.

González et al. (2001) estudou as variedades de café *arabica* (verde e torrado), e *robusta* (verde e torrado), em função dos ácidos graxos presentes. O material foi extraído com hexano em Soxhlet. Para isso, foram analisadas vinte e sete amostras de café *arabica* e treze amostras de café *robusta*, e tomados como base para análise, dez ácidos graxos. A partir da quantificação dos ácidos graxos, cada espécie pode ser diferenciada por análise estatística de componente principal.

Os triglicerídeos são de grande importância na composição da fração lipídica do café, representando cerca de 75%, (Nikolova-Damyakova et al.

1998). Martin et al. (2001) diferenciaram as variedades de café *arabica* e *robusta* (verde e torrado) através dos perfis cromatográficos de triglicerídeos e tocoferóis obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência.

Amostras de café torrado (*arabica* e *robusta*) foram analisados de acordo com os metais presentes, por Gonzáles et al. (1999), objetivando a diferenciação das variedades. As análises indicaram que os metais manganês e cobre podem ser usados como discriminantes das variedades com uma margem de erro próxima de 7% .

O aroma é um dos atributos de grande relevância na qualidade e aceitação do café. Em consequência desse fato, compostos voláteis constituintes do café têm sido alvo de muitas pesquisas. Em 1990, vários compostos de diferentes classes químicas já tinham sido identificados, como aldeídos, cetonas, ésteres, mercaptans, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e tiazóis (Shimoda e Shibamoto, 1990).

Holscher et al. (1990) identificaram diversos compostos voláteis que teriam correlação com o aroma do café. A técnica utilizada foi cromatografia gasosa combinada com olfatométria. Em trabalhos posteriores, utilizando a mesma técnica, Holscher et al., (1992) e Semmelroch e Grosch (1995) identificaram um conjunto de compostos odorantes que poderiam diferenciar qualidades de café. Estes compostos estão listados por classe na tabela 3.

**TABELA 3 – Compostos diferenciadores de qualidades de café**

<b>CETONAS</b>		
2,3- butanodiona	2,3-pentanodiona	(E)- $\beta$ -damascenona
<b>ALDEÍDOS</b>		
acetaldeído	propanal	metilpropanal
2-metilbutanal	3-metilbutanal	
<b>PIRAZINAS</b>		
2-etil-3,5-dimetilpirazina	2-etil-3,5- dimetilpirazina	2,3-dietil-5-metilpirazina
3-isobutil-2-metoxipirazina		
<b>FURANOS</b>		
4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona	2(5)etil-4-hidroxi-5(2H)-furanona	3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5H)-furanona
5-etil-3-hidroxi-4-metil-2(5H)-furanona		
<b>COMPOSTOS FENÓLICOS</b>		
guaiacol	4-etilguaiacol	vinilguaiacol
vanilina		
<b>TIÓIS</b>		
3-metil-2-butentiol	2-metil-3-furantiol	2-furfuriltiol
metional	3-mercpto-3-metilbutilformato	metanotiol
<b>COMPOSTOS SULFURADOS</b>		
dimetiltrisulfeto		

Amstalden et al. (2001) identificaram e quantificaram várias substâncias odorantes no café, utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas com um amostrador automático do tipo “headspace”. A tabela 4 mostra alguns dos compostos identificados com as respectivas concentrações e desvios padrão encontrados.

**TABELA 4 - Concentrações dos compostos de "headspace" em amostra de café (café arábica torrado)**

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO (mg/kg)	DESVIO PADRÃO (mg/kg)
acetaldeído	3,89	0,13
formiato de metila	1,64	0,03
furano	1,26	0,01
2-metilpropanal	3,15	0,39
acetona	11,54	0,078
acetato de metila	4,71	0,15
metilfurano	7,43	1,01
2-butanona	14,27	0,03
2-metilbutanal	6,21	0,66
3-metilbutanal	3,7	0,38
etanol	3,99	0,19
2,5- dimetilfurano	1,34	0,12
2,3- butanodiona	5,31	0,25
2,3-pentanodiona	7,14	0,53
piridina	58,71	1,81
pirazina	5,0	0,10

Fonte: Amstalden et al., 2001

Utilizando o mesmo sistema de cromatografia gasosa com amostrador "headspace", Cid et al. (2001) identificaram as substâncias citadas na tabela 5.

TABELA 5 – Compostos voláteis identificados no “headspace” de café torrado

ALDEÍDOS		
acetaldeído	butanal	2-butenal
propanal	2-metilbutanal	hexanal
2-metilpropanal	3-metilbutanal	2-metil-2-butenal
CETONAS		
2-propanona	3-hidroxi-2-butanona	1-(2-furil)-propanona
2-butanona	1-hidroxi-2-propanona	3,3-dimetil-2-butanona
2,3-butanodiona	2-hidroxi-3-pentanona	1-acetiloxi-2-butanona
3-hexanona	2-ciclopenten-1-ona	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona
2,3-pentanodiona	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	3-metil-2-ciclopenten-1-ona
3-penten-2-ona	1-hidroxi-2-butanona	1-acetiloxi-2-propanona
3,4-hexanodiona		
ALCÓOIS		
etanol	2-propenol	3-metil-3-buten-1-ol
2-butanol	2-pentanol	2-heptanol
2-metil-1-propanol	3-metilbutan-1-ol	3-metil-2-buten-1-ol
PIRROIS		
1-metilpirrol	1H-pirol	2-acetil-1-metilpirrol
1-etil-1H-pirol	2-formil-1-metilpirrol	N-furfurilpirrol
PIRAZINAS		
pirazina	2-etil-5-metilpirazina	2,3-dimetil-5-etilpirazina
2-metilpirazina	2-etil-3-metilpirazina	2-metil-3,5-dietilpirazina
2,5-dimetilpirazina	2,3,5-trimetilpirazina	2-metil-5-vinilpirazina
2,6-dimetilpirazina	N-propilpirazina	2-acetilpirazina
2-etilpirazina	2,6-dietilpirazina	5-metil-6,7-dihidro-(5H)-ciclopentapirazina
2,3-dimetilpirazina	2-vinilpirazina	
2-etil-6-metilpirazina	3-etil-2,5-dimetilpirazina	

**TABELA 5 – Cont.**

<b>FURANOS</b>		
furano	2-etilfurano	acetato de furfurila
3-metilfurano	2-(metoximetil)furano	5-metilfurfural
2-metilfurano	2-metiltetrahidrofurano-3-ona	propionato de furfurila
2,5-dimetilfurano	trans-2-metil-5n-propenilfurano	2,2-bis(furano)
2-etilfurano	5-metil-3-tetraidrofuran-2-ona	2-furfurilfurano
2,3,5-trimetilfurano	2-furanocarboxaldeído	2-acetil-5-metilfurano
2-vinil-5-metilfurano	2-furfurilmetilsulfeto	furfuril álcool
2-(2-propenil)-furano	2-acetilfurano	5-metil-2-furfurilfurano
2-propenilfurano	formiato de furfurila	
<b>THIAZÓIS</b>		
2-metiltiazol	1,3-tiazol	
<b>TIOFENOS</b>		
tiofeno	3-metiltiofeno	2-metiltetrahidrotiofen-3-ona
2-metiltiofeno	2-etiltiofeno	2-tiofenocarboxaldeído
<b>ÉSTERES</b>		
acetato de metila	isovalerato de metila	lactato de metila
acetato de etila	acetato de tiazolmetila	glicolato de metila
propanoato de metila	acetato de 3-metil-2-buten-1-ol	
<b>OXAZÓIS</b>		
trimetiloxazól		
<b>LACTONAS</b>		
$\gamma$ -butirolactona		
<b>COMPOSTOS SULFURADOS</b>		
metanotiol	dimetilsulfeto	
dissulfeto de carbono	dimetildissulfeto	



**TABELA 5 – Cont.**

<b>PIRIDINAS</b>		
piridina	2-metilpiridina	
<b>ALCANOS</b>		
2,2,4,6,6-pentametilheptano		
<b>ALQUENOS</b>		
1,3-pentadieno		
<b>COMPOSTOS FENÓLICOS</b>		
fenol	2-metoxifenol	
<b>COMPOSTOS AROMÁTICOS</b>		
tolueno	etenilbenzeno	p-metilanisol
<b>ÁCIDOS</b>		
ácido acético		

Fonte: Cid et al. 2001

**Aldeídos** – são encontrados em grande quantidade no café torrado fresco, sendo perdidos em quantidades elevadas durante a estocagem. Esta perda está relacionada à volatilização e oxidação, (Varnam e Sutherland, 1997). Os aldeídos possuem características sensoriais bem diversificadas. O metanal, o etanal e o piruvaldeído apresentam aromas acres e pungentes, indesejáveis em altas concentrações.

**Cetonas** - as cetonas de massas molecular baixa são abundantes no café, mas da mesma forma que os aldeídos, diminuem durante a estocagem do café torrado, (Dart e Nursten, 1985). A perda deve está relacionada à volatilização desses compostos, já que a oxidação é bem mais difícil de ocorrer, (Morrison e Boyd, 1992).

**Álcoois e éteres** – dentre os álcoois mais citados no café torrado estão o metanol e o etanol, (Holscher et al. 1990). A quantidade de metanol e etanol na fração volátil do café moído e torrado está em torno de 0,83 mg.kg<sup>-1</sup> e 0,032

mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os éteres voláteis estão presentes no café torrado em quantidades não muito elevadas. A classe de éteres majoritária na fração volátil é composta pelos tioéteres, (Clarke e Macrae, 1985).

**Furanos** – são compostos heterocíclicos encontrados em grande quantidade no café torrado e incluem funções como aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois, éteres, ácidos e tióis. Os furanos mais abundantes no café torrado são o furil-2-metanol (90-135 mg.kg<sup>-1</sup>), 2-furfural (55-70 mg.kg<sup>-1</sup>) e 2-metil-tetraidro-3-furanona (10-16 mg.kg<sup>-1</sup>), (Clarke e Macrae, 1985). O 2-hidroximetil-furano está presente em quantidade considerável no café submetido à torrefação muito forte (205 °C, 19 minutos) e é um dos responsáveis pelo aroma amargo e de matéria queimada característicos desse café, (Dart e Nursten, 1985). A diferença de sabor e aroma entre os diferentes tipos de café está principalmente relacionada com as concentrações entre seus componentes químicos, (Blank, 1992; Semmelroch, 1995). Foi demonstrado por Guadagni et al. (1985) que a concentração de 0,01-0,5 µg.L<sup>-1</sup> de 2-tiohidroximetilfurano em água fornece um aroma de café torrado fresco e na concentração de 1-10 µg.L<sup>-1</sup> produz aroma de café torrado velho.

**Pirróis** – cerca de setenta pirróis já foram identificados no café torrado, sendo encontrados em maior quantidade o N-furil-2-formilpirrol e o N-metil-2-acetilpirrol. Os alquil e acilpirróis apresentam um odor desagradável, porém os alquil-pirróis em baixas concentrações, fornecem um aroma doce e levemente queimado, (Clarke e Macrae, 1985).

**Oxazóis e tiazóis** – os oxazóis são compostos heterocíclicos contendo um átomo de nitrogênio e um outro de oxigênio. Os tiazóis contêm um átomo de nitrogênio e um de enxofre. Os oxazóis possuem um aroma doce e semelhante ao de nozes, (Dart e Nursten, 1985). Embora os oxazóis sejam compostos característicos de alimentos processados termicamente, nenhum deles tem sido

associado à percepção de queimado. Os tiazóis, geralmente possuem um odor semelhante ao de vegetais, de carne, matéria torrada e de nozes, (Maga, 1981).

**Tiofenos** – compostos voláteis contendo um átomo de enxofre, como os tiofenos, aparentam ser de grande relevância para o aroma do café torrado. Infelizmente, estes compostos estão presentes em baixíssimas quantidades, o que dificulta o estudo quantitativo e a avaliação de suas propriedades sensoriais, (Dart e Nursten, 1985).

**Fenóis** – são compostos aromáticos encontrados geralmente em baixas concentrações no café torrado, (Dart e Nursten, 1985). O café da espécie *robusta* normalmente apresenta um perfil de compostos fenólicos superior ao da espécie *arabica*. Os fenóis encontrados em maior quantidade no café torrado são: o 4-vinilguaicol, o guaiacol e o fenol, (Silwar et al. 1987).

**Pirazinas** – são compostos aromáticos contendo dois átomos de nitrogênio nas posições 1 e 4 de um anel de seis membros. O conteúdo de alquipirazinas presentes no café é proporcional ao grau de torrefação, (Dart e Nursten, 1985). Quando essa torrefação é muito prolongada começa a ocorrer degradação dessas pirazinas. As pirazinas encontradas em maior quantidade no café torrado são: metilpirazina ( $60-80 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), 2,6-dimetilpirazina ( $30-35 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), 2,5-dimetilpirazina ( $25-35 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), (Silwar et al. 1987).

**Piridinas** – a quantidade de piridinas no café torrado também depende do grau de torrefação, (Sivetz, 1979). Entretanto, de modo contrário às pirazinas, as concentrações de piridinas são maiores no café submetido à torrefação forte. As piridinas apresentam propriedades sensoriais peculiares, sendo associadas a um odor desagradável característico presente nos alimentos.

**Ácidos carboxílicos** - estão presentes em grandes quantidades na fração volátil do café torrado. O ácido 2-metilbutírico é associado a odor de queijo, manteiga, creme e chocolate; o ácido acético e o ácido fórmico são relacionados

a um odor penetrante e irritante, sendo que o primeiro é mais comumente associado ao odor de vinagre, (Holscher et al., 1990).

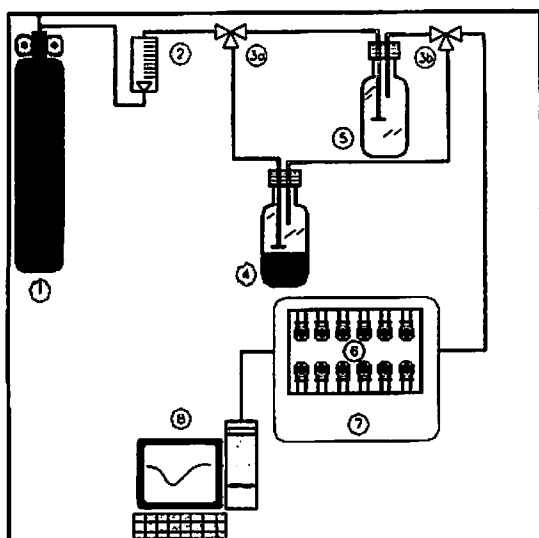
**Compostos sulfurados** - são considerados de grande importância para o aroma do café torrado. Estes compostos se apresentam, no entanto, em baixas concentrações, o que dificulta seu estudo quantitativo, (Dart e Nursten, 1985).

Além da cromatografia gasosa, outro tipo de técnica utilizada na detecção de voláteis é a microbalança de quartzo. Essa técnica é uma alternativa que combina alta especificidade e baixo custo, permitindo a obtenção de um perfil de respostas de um ou mais compostos químicos, (He et al., 2002).

### **Microbalança de quartzo**

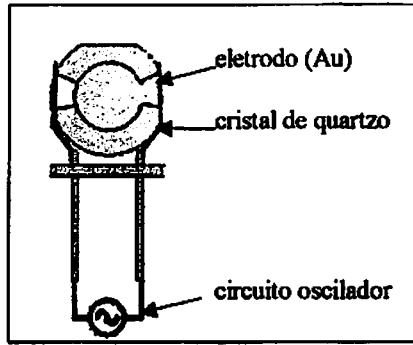
Para a simulação do perfil sensorial dos diferentes tipos de café, foi utilizado neste trabalho um sistema piezoelétrico que permite a análise de substâncias em fase gasosa com detecção específica e alta sensibilidade.

O objetivo foi de detectar seletivamente substâncias odorantes do café que pudessem ser associadas à qualidade da bebida obtida com cada tipo de café. A seguir, será apresentada a metodologia empregada que é conhecida como *microbalança de quartzo*. O esquema do sistema de medição da microbalança de quartzo utilizado neste trabalho é mostrado na figura 1.



**FIGURA 1- Esquema do sistema de medição:** 1, gás de arraste (nitrogênio); 2, controlador de fluxo; 3a, válvula do recipiente de amostras 1 ; 3b, válvula do recipiente de amostras 2; 4, recipiente de amostras 1; 5, recipiente de amostras 2; 6, câmara dos sensores; 7, termostato e 8, computador.

Os cristais de quartzo que são empregados na técnica da microbalança de quartzo, quando submetidos a uma diferença de potencial passam a oscilar de forma ressonante. Para que isso ocorra, a placa de quartzo é revestida de ambos os lados por eletrodos metálicos e acoplados a um circuito oscilador. A figura 2 mostra o detalhe da placa de quartzo recoberta pelos eletrodos de ouro e acoplada ao circuito oscilador.



**FIGURA 2 - Desenho esquemático do sistema oscilador de quartzo**

O princípio de detecção baseia-se no fato de que a frequência de oscilação depende da espessura da placa do cristal de quartzo. Assim, uma variação da espessura implicará em variação da frequência de oscilação. Um aumento de espessura pode ser percebido por um aumento de massas na superfície do cristal, que reflete-se, por sua vez, em uma variação da frequência de oscilação da placa de quartzo. A descrição quantitativa da variação da frequência de oscilação em função da variação de massas na superfície da placa de quartzo é descrita pela equação de Sauerbrey, (1959).

$$\Delta F = -2,26 \cdot 10^{-6} \cdot F_0^2 \cdot \frac{\Delta m}{A}$$

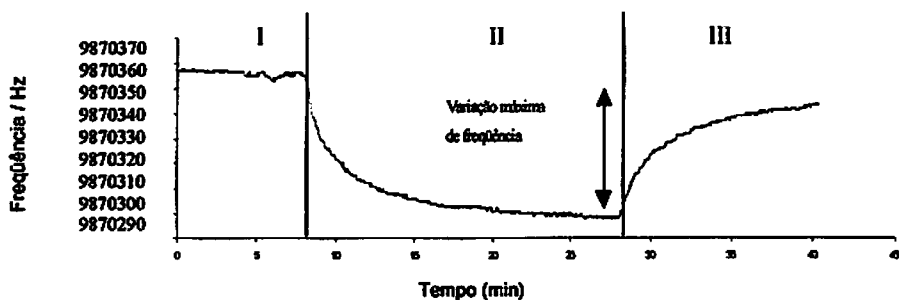
Onde  $\Delta F$  é a variação de frequência de oscilação do cristal, em Hz, devido ao aumento de massas na superfície;  $F_0$  é a frequência de oscilação do cristal de quartzo, em Hz, no estágio anterior ao incremento de massas na superfície;  $\Delta m$  é o aumento de massa, em gramas, correspondente à variação de frequência medida e  $A$  é a área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ , onde é aplicado um campo elétrico a fim de que se estabeleça uma oscilação mecânica do cristal de quartzo, de modo ressonante. Se a massa adsorvida no cristal aumenta, a frequência de

vibração do cristal diminui e é observada, então, uma variação de frequência negativa (Zilberman, 2001). Por exemplo, se tivéssemos um eletrodo de raio 0,3 cm, frequência de oscilação do cristal igual a 10 MHz e uma massa adsorvida da ordem de  $10^{-7}$  g, aplicando a fórmula descrita acima, teríamos a seguinte variação de frequência:

$$\Delta F = -2,26 \cdot 10^6 \cdot (10^{-7})^2 \cdot \frac{10^{-7}}{0,28}$$

$$\Delta F = - 80,7 \text{ Hz}$$

Baseando-se neste princípio, a microbalança de quartzo pode ser transformada em um sensor químico. A construção do sensor químico se dá pelo revestimento da placa de quartzo com uma substância, normalmente cristalina, formando uma fina e homogênea camada. A função dessa substância que reveste os cristais de quartzo é interagir adsorvendo ou absorvendo, seletivamente, substâncias que estejam presentes na fase gasosa acima da placa. Se essa substância for capaz de interagir especificamente com algum componente da fase gasosa, tem-se um sensor de alta sensibilidade e seletividade. Estas substâncias de recobrimento são, por isso, chamadas de *substâncias sensibilizadoras*. O esquema mostrado na figura 3 ilustra um resultado típico da variação de frequência de oscilação de um sensor de quartzo em função do tempo. A fase I é a frequência normal de oscilação do sensor. A fase II corresponde à queda de frequência devido à interação (adsorção) de algum componente da fase gasosa. A fase III corresponde à desorção do componente, restabelecendo-se a frequência normal de oscilação. Pela figura pode-se perceber que após 25 minutos atingi-se a variação máxima de frequência para as condições de medição.



**FIGURA 3 - Esquema da variação máxima de frequência no sensor químico**

A variação máxima de frequência sofrida pelo cristal, provocada pela adsorção de substâncias na sua superfície, foi utilizada como parâmetro para análise estatística e em programas de redes neurais por Moriizumii et al., (1992) para discriminar variações de concentração de substâncias em misturas gasosas como metanotiol, trimetilamônia, etanol e monóxido de carbono.

Com um único cristal de quartzo revestido com trietanolamina, Wei et al. (1997) detectaram simultaneamente a concentração de dióxido de enxofre e umidade relativa do ar. A margem de erro estimada ficou abaixo de 10,1% para o dióxido de enxofre e de 11,9% para umidade relativa. Compostos voláteis presentes no ar como amônia e tolueno, correlacionados a doenças respiratórias, foram identificadas por Fleischer et al. (2002), através de uma microbalança de quartzo.

Santos et al. (2001) identificaram compostos de alta toxicidade da classe dos nitroaromáticos, utilizando uma microbalança de quartzo acoplada a um cromatógrafo gasoso. Os resultados foram idênticos aos obtidos em análise feita com um sistema de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, mostrando ser a primeira, uma técnica alternativa de igual confiabilidade e bem menos dispendiosa.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Amostras de café

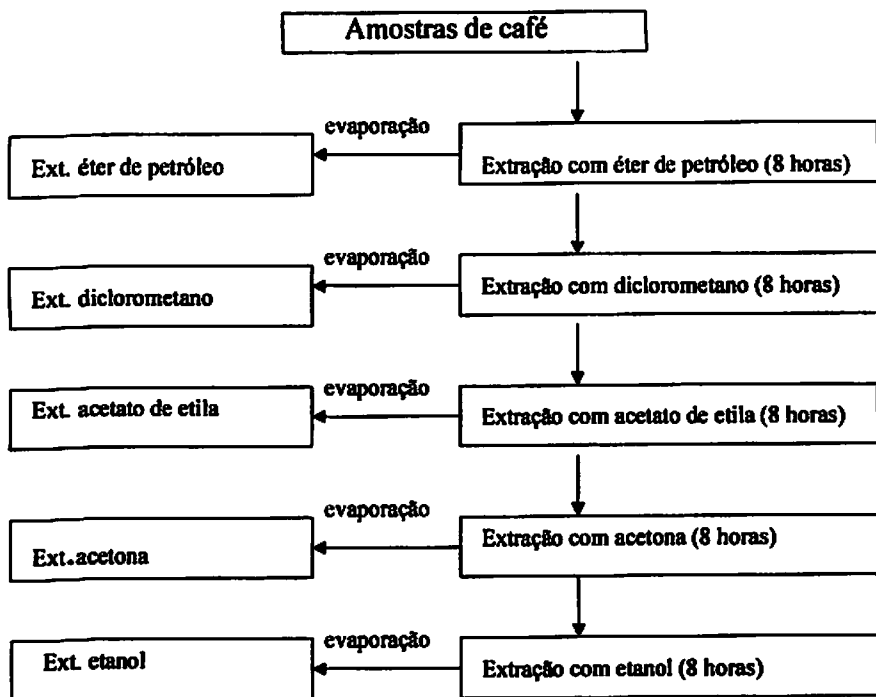
As amostras de café foram cedidas pela UNICOOP de Três Pontas, Minas Gerais, classificadas como **bebida mole, bebida dura e bebida rio**. A torrefação e moagem dos grãos foram feitas no Laboratório de Grãos e Cereais do Departamento de Ciências de Alimentos da Universidade Federal de Lavras. A torrefação foi efetuada a uma temperatura de 206 °C por 6 minutos.

#### 3.2 Solventes

Foram utilizados na extração e no fracionamento os seguintes solventes: etanol (Merck, Calo Erba, Dinamica), metanol (Merck, Dinamica), acetona (Merck, Allkimia), acetato de etila (Vetec, Chemco) éter de petróleo (Synth), diclorometano (Merck, Synth) e hexano (Allkimia).

#### 3.3 Extração

Foram pesados 20 g do pó do café, e extraídos com 300 mL de solvente, consecutivamente, em Soxhlet. O fluxograma da extração é mostrado na **figura 4**. Foram utilizados dessecantes, por um período de 24 horas, nos solventes: etanol (CaO), diclorometano e acetona (CaCl<sub>2</sub>) e acetato de etila (MgSO<sub>4</sub>). Usando um evaporador rotatório, TE-210, Tecnal, o solvente foi evaporado. Nas análises na microbalança de quartzo o resíduo da extração foi levado à estufa a 50 °C para eliminar o solvente restante.



**FIGURA 4 - Fluxograma da extração**

### 3.4 Procedimentos de prospecção química e sensorial

Foram realizadas duas metodologias para a análise química e sensorial do café. Uma através de técnicas cromatográficas e a outra, por análise em uma microbalança de quartzo. Os procedimentos e análises efetuadas nas três qualidades de bebida são dados nas tabelas 6, 7 e 8.

**TABELA 6 – Análises da bebida mole**

	<b>MBQ</b>	<b>CLC</b>	<b>CCD</b>	<b>CG/EM</b>
Bebida mole 20 g (pó)	x			
Extrato éter de petróleo	x	x		x
Extrato diclorometano	x	x	x	x
Extrato acetato de etila	x	x		x
Extrato acetona	x	x	x	x
Extrato etanol	x	x	x	x

Microbalança de quartzo (MBQ) / Cromatografia Líquida em coluna (CLC) / Cromatografia em camada delgada (CCD) / Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM)

**TABELA 7 – Análises da bebida dura**

	<b>MBQ</b>	<b>CLC</b>	<b>CCD</b>	<b>CG/EM</b>
Bebida dura 20 g (pó)	x			
Extrato éter de petróleo	x	x		x
Extrato diclorometano	x	x		x
Extrato acetato de etila	x	x		x
Extrato acetona	x	x		
Extrato etanol	x	x		x

**TABELA 8 – Análises da bebida rio**

	<b>MBQ</b>	<b>CLC</b>	<b>CCD</b>	<b>CG/EM</b>
Bebida rio 20 g (pó)	x			
Extrato éter de petróleo	x	x		x
Extrato diclorometano	x	x		x
Extrato acetato de etila	x	x		x
Extrato acetona	x	x		
Extrato etanol	x	x	x	x

### **3.4.1 Microbalança de quartzo**

#### **3.4.1.1 Definição das substâncias sensibilizadoras**

A parte mais importante da técnica da microbalança de quartzo é a definição de substâncias que sejam capazes de interagir seletivamente à compostos carreáveis para fase gasosa. Quando falamos de classificação de misturas complexas como o café, esta tarefa é bastante difícil, principalmente porque a seletividade desejada deve ainda contemplar o requisito de responder a uma ou mais substâncias que sejam características da qualidade do café analisado. Estritamente falando, as substâncias sensibilizadoras devem, no caso ideal, responder seletivamente a compostos cuja presença possa corresponder e representar o resultado da análise organoléptica da bebida do café, que é o que define sua qualidade.

A estratégia mais simples para seleção das substâncias sensibilizadoras é a de tentativa e erro, que demanda um elevado número de análises e repetições. Além disso, a ausência de critério físico-químico e estrutural dificulta a seleção de substâncias que possam interagir com os componentes do café. Assim, foi utilizada uma estratégia de escolha seletiva das substâncias a fim de poder-se

correlacionar as respostas obtidas com as propriedades físico-químicas das substâncias sensibilizadoras e das substâncias presentes no café.

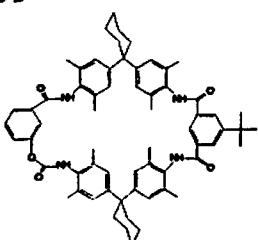
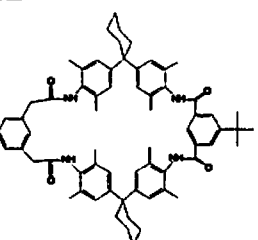
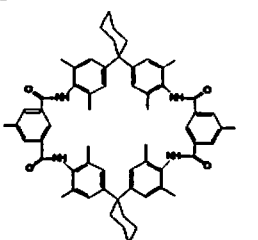
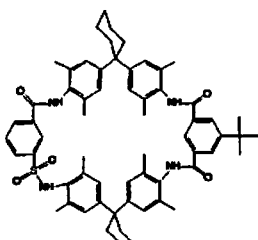
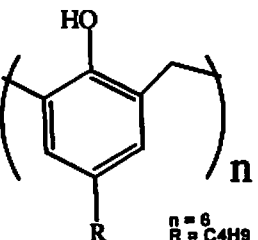
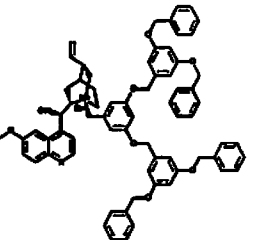
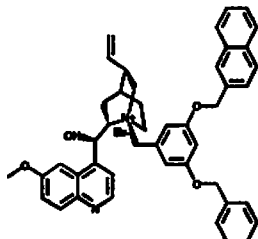
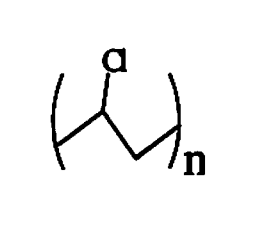
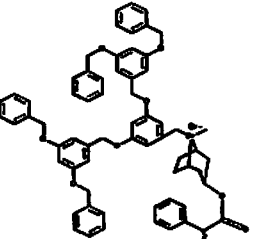
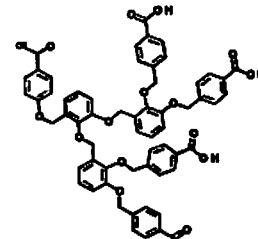
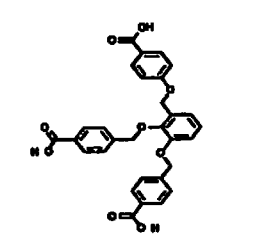
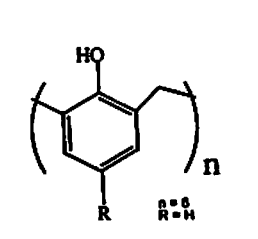
Como passo inicial, foram escolhidas cinco famílias de substâncias. Cada família, por sua vez, é representada por moléculas com identidades estruturais distintas (tabela 9). Com esta abordagem, poderemos inferir sobre a especificidade e intensidade das respostas frente aos componentes do café.

**TABELA 9 – Famílias de substâncias sensibilizadoras**

<b>Família</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Substâncias sensibilizadoras</b>
1	Amidas cíclicas ligadas com anéis aromáticos/alifáticos	S1, S2, S3, S4
2	Calixarenos	S5, S12
3	Sal de amônio ligado a unidades de éteres aromático	S6, S7, S9
4	Ácidos carboxílicos aromáticos com ligação éter entre os anéis	S10, S11
5	Polímero orgânico (PVC)	S8

As estruturas das substâncias utilizadas como revestimento dos cristais representantes das famílias acima, são apresentadas na tabela 10.

**TABELA 10 - Substâncias sensibilizadoras utilizadas no revestimento dos cristais de quartzo**

<p><b>S1</b></p> 	<p><b>S2</b></p> 	<p><b>S3</b></p> 
<p><b>S4</b></p> 	<p><b>S5</b></p>  <p><math>n = 6</math> <math>R = C_4H_9</math></p>	<p><b>S6</b></p> 
<p><b>S7</b></p> 	<p><b>S8</b></p>  <p><math>n</math></p>	<p><b>S9</b></p> 
<p><b>S10</b></p> 	<p><b>S11</b></p> 	<p><b>S12</b></p>  <p><math>n = 6</math> <math>R = H</math></p>

Com o objetivo de racionalizar a interpretação dos resultados foram executados dois procedimentos de análise. No primeiro, analisaram-se os tipos de café em forma de pó. No segundo, analisaram-se os extratos consecutivos obtidos com cada solvente. A análise dos extratos consecutivos foi uma alternativa para reduzir o número de compostos e restringir as classes químicas por diferença de polaridade, já que as diferenças entre a composição química de qualidades diferentes de café podem ser devidas à presença de um pequeno número de compostos químicos ou somente diferenças de concentração entre os componentes.

Utilizando-se a microbalança de quartzo com doze sensores químicos, esquematizada na figura 1, foram levantados os perfis de frequência do pó e dos extratos de três tipos de café da espécie *arabica*, para uma avaliação do comportamento da interação frente às substâncias sensibilizadoras utilizadas. Neste trabalho foi explorada a potencialidade do dispositivo para classificação dos três tipos de café em correlação com a qualidade da bebida. Com os resultados, pretende-se formular um procedimento que permita utilizar a metodologia para classificação das amostras em função da qualidade da bebida.

#### **3.4.1.2 Metodologia**

O gás carreador utilizado foi o nitrogênio, com teor de pureza 99,99%, na vazão ótima de 25 mL.min<sup>-1</sup>. Cada análise foi realizada com três repetições, com leitura da variação máxima da frequência após 10 minutos do início da queda de frequência. As temperaturas de medição foram 45 °C para o pó do café e 35 °C para os extratos. Utilizou-se a temperatura de 35 °C nas análises dos extratos em virtude da maior concentração de compostos carreadáveis, como pôde ser comprovado pelas intensas respostas obtidas nos sensores.

### **3.4.2 Análises por Cromatografia**

Foram utilizadas as técnicas de cromatografia líquida em coluna, cromatografia em camada delgada e cromatografia gasosa, para separação dos componentes químicos nos extratos das três qualidades de café.

#### **3.4.2.1 Cromatografia líquida em coluna (CLC)**

A cromatografia líquida em coluna foi utilizada visando o fracionamento dos extratos em grupos de substâncias, através da variação de polaridade da fase móvel. Para o fracionamento nas colunas, os extratos foram concentrados até o volume de 5 mL. Em vista do grande número de frações obtidas na cromatografia líquida, na etapa de identificação, através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, foram escolhidas as frações mais representativas de cada extrato, que tivessem possibilidade de conter compostos de interesse.

- **Cromatografia líquida do extrato em éter de petróleo (bebida mole, dura e rio)**

Foi pesado 1 g do extrato de éter de petróleo em um balão de 50 mL com sílica gel 60, granulometria 0,063 - 0,200 nm e éter de petróleo. O solvente foi evaporado em um evaporador rotatório, TE-210, Tecnal, e o material depositado na coluna de altura 64 cm e diâmetro interno 1 cm, empacotada com sílica gel 60, granulometria 0,063 - 0,200 nm e etanol. A ordem de eluição para o extrato em éter de petróleo é dada na tabela 11.



**TABELA 11 - Ordem de eluição para extrato em éter de petróleo**

Ordem de eluição	Sistema eluente	Volume (mL)	Ordem de eluição	Sistema eluente	Volume (mL)
01	etanol	100	11	hexano/ac. etila 6:4	30
02	etanol/metanol 9:1	50	12	hexano/ac. etila 7:3	30
03	etanol/metanol 8:2	40	13	hexano/ac. etila 8:2	30
04	etanol/ac. etila 7:3	70	14	hexano/ac. etila 9:1	30
05	acetato de etila	40	15	hexano	30
06	ac. etila/hexano 9:1	50	16	hexano/éter de pet. 8:2	30
07	ac. etila/hexano 8:2	20	17	hexano/éter de pet. 6:4	20
08	ac. etila/hexano 7:3	25	18	éter de pet./hexano 6:4	20
09	ac. etila/hexano 6:4	25	19	éter de pet./ hexano 8:2	20
10	ac. etila/hexano 1:1	30			

- **Cromatografia líquida do extrato em diclorometano (bebida mole, dura e rio)**

Foi pesado 1 g do extrato de diclorometano em um balão de 50 mL com sílica gel 60, granulometria 0,063 - 0,200 nm e diclorometano. O solvente foi evaporado em um evaporador rotatório, TE-210, Tecnal, e o material depositado na coluna de altura 50 cm e diâmetro interno 2,08 cm, empacotada com sílica gel 60, granulometria 0,063 - 0,200 nm e acetato de etila. A ordem de eluição para o extrato em diclorometano é dada na tabela 12.

**TABELA 12 - Ordem de eluição para extrato em diclorometano**

Ordem de eluição	Sistema eluente	Volume (mL)	Ordem de eluição	Sistema eluente	Volume (mL)
01	acetato de etila	150	10	hexano/ac. etila 9:1	45
02	ac. etila/hexano 9:1	150	11	hexano	75
03	ac. etila/hexano 8:2	50	12	hexano/dicloromet. 8:2	45
04	ac. etila/hexano 7:3	65	13	hexano/dicloromet. 6:4	45
05	ac. etila/hexano 6:4	50	14	hexano	30
06	ac. etila/hexano 1:1	60	15	dicloromet./hexano 6:4	40
07	hexano/ac. etila 6:4	90	16	dicloromet./hexano 8:2	40
08	hexano/ac. etila 7:3	120	17	diclorometano	55
09	hexano/ac. etila 8:2	50	18	etanol	470

- **Cromatografia líquida do extrato em acetato de etila (bebida mole, dura e rio)**

Foi pesado 1 g do extrato em acetato de etila em um balão de 50 mL com sílica gel 60, granulometria 0,063 - 0,200 nm e acetato de etila. O solvente foi evaporado em um evaporador rotatório, TE-210, Tecnal, e o material depositado na coluna de altura 64 cm de comprimento e diâmetro interno 1 cm, empacotada com sílica gel 60, granulometria 0,063 - 0,200 nm e acetato de etila. A ordem de eluição para o extrato em acetato de etila é dada na tabela 13.

**TABELA 13 - Ordem de eluição para extrato em acetato de etila**

Ordem de eluição	Sistema eluente	Volume (mL)	Ordem de eluição	Sistema eluente	Volume (mL)
01	acetato de etila	100	03	acetona	50
02	ac. etila/acetona 1:1	50	04	etanol	450

- **Cromatografia líquida do extrato em acetona (bebida mole, dura e rio)**

Foi pesado 0,72 g do extrato de acetona em um balão de 50 mL com sílica 60, granulometria 0,063 - 0,200 nm e acetona. O solvente foi evaporado em um evaporador rotatório, TE-210, Tecnal, e o material depositado na coluna de altura 27 cm e diâmetro interno 2 cm, empacotada com sílica gel 60, granulometria 0,063 - 0,200 nm e acetona. A ordem de eluição para o extrato em acetona é dada na tabela 14.

**TABELA 14 - Ordem de eluição para extrato em acetona**

Ordem de eluição	Sistema eluente	Volume (mL)	Ordem de eluição	Sistema eluente	Volume (mL)
01	acetona	50	05	metanol	400
02	acetona/etanol 1:1	60	06	metanol/água 1:1	200
03	etanol	60	07	água	850
04	etanol/metanol 1:1	50			

- **Cromatografia líquida do extrato em etanol (bebida mole, dura e rio)**

Foi pesado 1 g do extrato de etanol em um balão de 50 mL com sílica gel 60, granulometria 0,063 - 0,200 nm e etanol. O solvente foi evaporado em um evaporador rotatório, TE-210, Tecnal, e o material depositado na coluna de altura 64 cm e diâmetro interno 1 cm, empacotada com sílica gel 60,

granulometria 0,063 - 0,2 nm e diclorometano. A ordem de eluição para o extrato em etanol é dada na tabela 15.

**TABELA 15 - Ordem de eluição para extrato em etanol**

Ordem de eluição	Sistema eluente	Volume (mL)	Ordem de eluição	Sistema eluente	Volume (mL)
01	diclorometano	15	06	acetato de etila	135
02	dicloromet./ac. etila 8:2	60	07	ac. etila/etanol 8:2	150
03	dicloromet./ac. etila 6:4	30	08	ac. etila/etanol 6:4	180
04	ac. etila/diclorometano 6:4	30	09	etanol/ac. etila 8:2	120
05	ac. etila/dicloromet. 8:2	120	10	etanol	90

#### 3.4.2.2 Cromatografia em camada delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada foi utilizada com o propósito de certificar a pureza das frações da cromatografia líquida em coluna, e na melhor das hipóteses isolar alguns desses componentes para posterior identificação. Na tentativa de identificar componentes químicos, foram utilizadas placas preparativas de dimensões: 20 cm de comprimento e 8 cm de largura. As placas foram preparadas utilizando sílica gel 60 G e clorofórmio e como revelador foi utilizado vapores de iodo. Em virtude do número de frações obtidas na cromatografia líquida em coluna e do tempo reduzido para executar as análises, foram escolhidas apenas algumas das frações que pareciam ser mais representativas dos extratos. As frações analisadas por cromatografia em camada delgada foram as seguintes:

- **Bebida: mole**  
**Extrato: etanol**  
**Sistema de eluição na CLC: etanol/acetato de etila (6:4)**  
**Sistema de eluição na CCD: hexano/acetato de etila (8:2)**
  
- **Bebida: mole**  
**Extrato: acetona**  
**Sistema de eluição na CLC: acetona/etanol (1:1)**  
**Sistema de eluição na CCD: diclorometano/hexano (1:1)**
  
- **Bebida: mole**  
**Extrato: diclorometano**  
**Sistema de eluição na CLC: acetato de etila**  
**Sistema de eluição na CCD: hexano/diclorometano (8:2)**
  
- **Bebida: rio**  
**Extrato: etanol**  
**Sistema de eluição na CLC: etanol/acetato de etila (6:4)**  
**Sistema de eluição na CCD: hexano/acetato de etila (8:2)**

### **3.4.2.3 Cromatografia gasosa / espectrometria de massas**

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, utilizando um cromatografo a gás Hewlett Packard 5890 series II acoplado a um detector seletivo de massass HP5972 series II. As condições de análise foram as seguintes: coluna capilar de sílica fundida DB-5 (J & W, 30m x 0,25 mm; espessura de fase estacionária de 0,25 mm; Helio como gás carreador a um fluxo de 1,03 mL.min<sup>-1</sup> (velocidade de 36,8 cm.s<sup>-1</sup>), divisão

de fluxo de 1:50, modo de análise com varredura linear na faixa de 40-600 Daltons com impacto de elétrons a 70 eV; temperatura do injetor a 260 °C e do detector a 290 °C; programação de temperatura, iniciando a 40 °C e permanecendo por um minuto, taxa de aquecimento de 8 °C por minuto até a temperatura de 295 °C e mantendo-se em isoterma por 25 min. As análises dos espectros de massas foram realizadas com o auxílio da biblioteca eletrônica de espectros de massas Wiley 275.

As frações coletadas da cromatografia líquida em coluna, alisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas são citadas na tabela 16.

**TABELA 16 - Frações analisadas por cromatografia gasosa/espectrometria de massas**

CAFÉ	EXTRATO	CLC	CCD
mole, duro e rio	éter de petróleo	etanol 100%	Todas as frações analisadas
mole e rio	diclorometano	etanol 100%	
rio	diclorometano	ac. de etila 100%	
mole, duro e rio	acetato de etila	etanol 100%	
mole, duro e rio	etanol	etanol 100%	
mole e rio	etanol	ac. de etila/etanol 8:2	
duro	etanol	etanol/ac.de etila 8:2	
duro	etanol	etanol/ac.de etila 6:4	
rio	etanol	ac. de etila/etanol 6:4	

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análises com a microbalança de quartzo

As análises com a microbalança de quartzo foram realizadas com o propósito de identificar perfis que pudessem ser correlacionados com as qualidades de café analisadas, por meio das interações entre os compostos arrastáveis do pó e dos extratos com os doze sensores químicos. Os perfis foram levantados utilizando-se as variações máximas de frequência observadas.

As variações máximas de frequência da análise do pó do café que constituem o perfil obtido para cada qualidade, são mostradas na **figura 5**. Os resultados das análises do pó do café da bebida dura mostraram variações de frequências mais intensas, o que possibilitou sua diferenciação imediata das outras duas qualidades. Com o auxílio da **tabela 17**, que traz a média e a amplitude da variação máxima de frequência das análises, pode-se perceber que os perfis obtidos na bebidas mole e rio são muito semelhantes. Foi utilizada na análise do pó do café uma escala para os valores de variação máxima de frequência diferente daquela utilizada para a análise dos extratos, objetivando uma melhor visualização das diferenças dos valores medidos.

PÓ DO CAFÉ

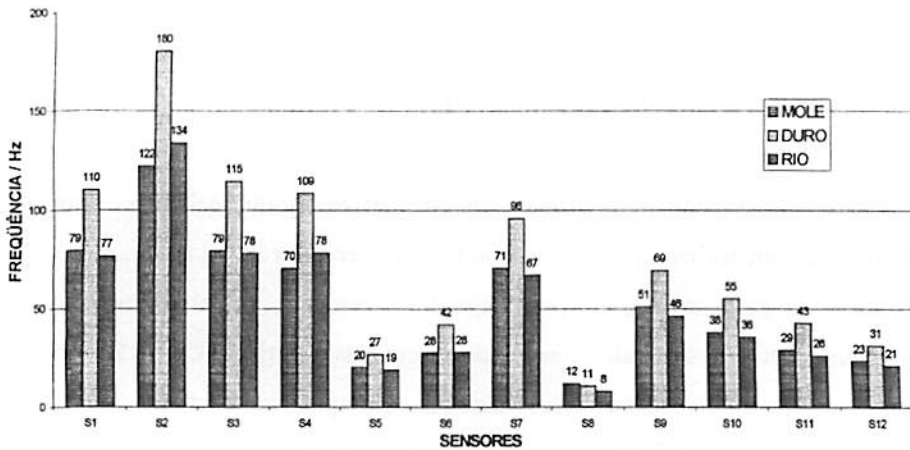


FIGURA 5 – Respostas dos sensores na análise do pó do café

TABELA 17 – Média e amplitude da variação máxima de frequência na análise do pó do café

Sensores	Mole	Amplitude	Duro	Amplitude	rio	Amplitude
S1	79	±1	110	±3	77	±1
S2	122	±3	180	±6	134	±6
S3	79	±5	115	±2	78	±1
S4	70	±10	109	±9	78	±12
S5	20	±2	27	±4	19	±1
S6	28	±3	42	±3	28	±1
S7	71	±3	96	±2	67	±2
S8	12	±4	11	±1	8	±1
S9	51	±2	69	±6	46	±4
S10	38	±1	55	±1	36	±1
S11	29	±1	43	±2	26	±1
S12	23	±1	31	±3	21	±1

De certa forma, os resultados obtidos nas análises do pó do café não foram inesperados, no sentido de não proporcionarem perfis completamente distintos para os três tipos de café, devido à complexidade da mistura de componentes do café e ao fato de que as substâncias sensibilizadoras dos cristais de quartzo não foram otimizadas em termos de seletividade para análise de café.



Este fato reforça a validade do procedimento de extrações consecutivas com escala de polaridade. Com esse procedimento, foram separados grupos de substâncias de acordo com a sua afinidade pelo solvente utilizado.

Para apresentação e discussão dos resultados será feita uma abordagem considerando o comportamento da resposta analítica de variação máxima de frequência em função das famílias de substâncias sensibilizadoras utilizadas.

A discussão das respostas das famílias será centrada nas possíveis interações intermoleculares entre as substâncias sensibilizadoras e os compostos carreáveis, considerando, quando possível, os grupos de substâncias apontados na literatura como diferenciadores de qualidades de café, (Holscher et al., 1992; Semmeelroch et al., 1995).

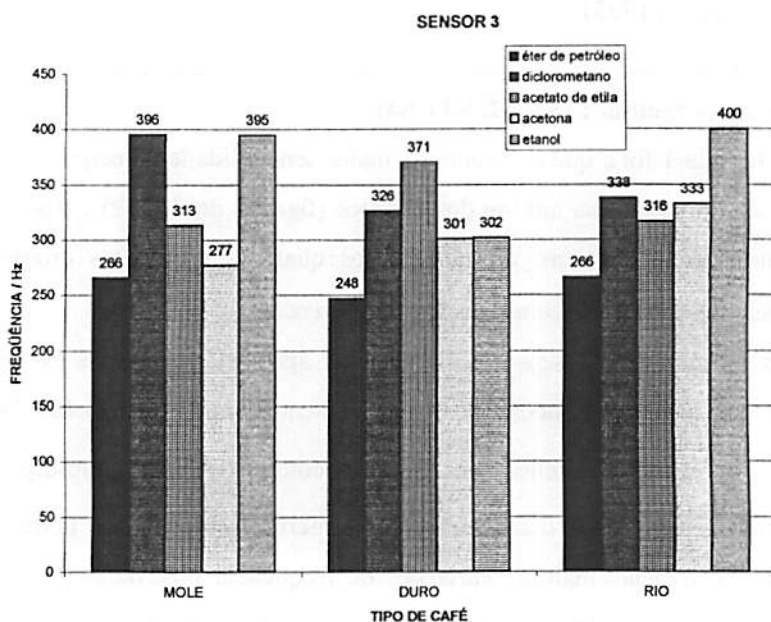
#### **4.1.1 Análise da família 1 (S1, S2, S3 e S4)**

A família 1 foi a que apresentou a maior sensibilidade de resposta, tanto na análise do pó quanto na análise dos extratos (figuras de 5 a 17). Apesar da grande similaridade entre as substâncias dos quatro sensores, as diferenças foram suficientes para fornecerem respostas diferenciadas.

As substâncias dos sensores da família 1 apresentam em suas estruturas anéis alifáticos, anéis aromáticos e quatro grupamentos amida (tabela 10). Dessa forma são favorecidas as interações do tipo complexos  $\pi$ , dipolo-dipolo e ligações hidrogênio. Além dessas interações intermoleculares que podem ter sido responsáveis pelas maiores variações de frequência observadas, um outro fator que deve ser considerado é o fato de se tratar de estruturas macrocíclicas que, dependendo do arranjo espacial, poderiam enclausurar as substâncias carreáveis nas suas cavidades, no caso de interações favoráveis.

O sensor S3 (figura 6) foi do conjunto dos doze sensores o que apresentou maior sensibilidade aos compostos carreáveis presentes nos extratos e maior poder de diferenciação das qualidades de bebida. A maior variação de

freqüência foi no extrato etanólico, bebida rio, 400 Hz. A **tabela 18** mostra a média e amplitude da variação máxima de freqüência no sensor 3. Em relação à estrutura química da substância do sensor S3 podemos levantar alguns pontos como: a alta simetria da substância facilitar interações com outras substâncias; ser a única substância dos sensores da família 1 que não possui o grupo *t*-butil ligado a um dos anéis aromáticos, que poderia estar causando impedimento estérico, dificultado as interações com os compostos carregáveis e o fato das quatro carbonilas estarem ligadas diretamente ao anel aromático aumentando as chances de interação do tipo dipolo-dipolo.

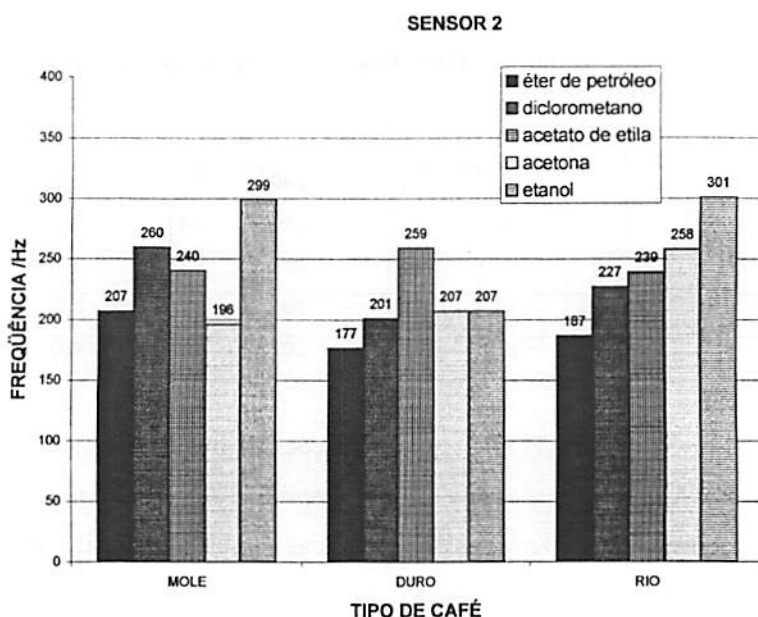


**FIGURA 6 – Respostas do sensor 3 na análise dos extratos**

**TABELA 18 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 3**

Sensor 3	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Éter de petróleo	266	±7	248	±5	266	±2
Diclorometano	396	±7	326	±4	338	±7
Acetato de etila	313	±7	371	±7	316	±3
Acetona	277	±3	301	±7	333	±5
Etanol	395	±5	302	±1	400	±2

O sensor S2 (figura 7) apresentou variações de frequência mais baixas que o sensor S3. A tabela 19 mostra a média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 2. As diferenças estruturais das substâncias sensibilizadoras dos dois sensores é que no sensor S3 as quatro carbonilas estão ligadas diretamente aos anéis aromáticos e no sensor S2 duas dessas carbonilas estão ligadas a um átomo de carbono, que faz a ligação com o anel. Com isso, os elétrons dessas carbonilas deixam de fazer ressonância com os elétrons dos anéis, diminuindo as possibilidades de intensificação do dipolo da carbonila, reduzindo, conseqüentemente, a intensidade deste tipo de interação com os componentes carregáveis do café.



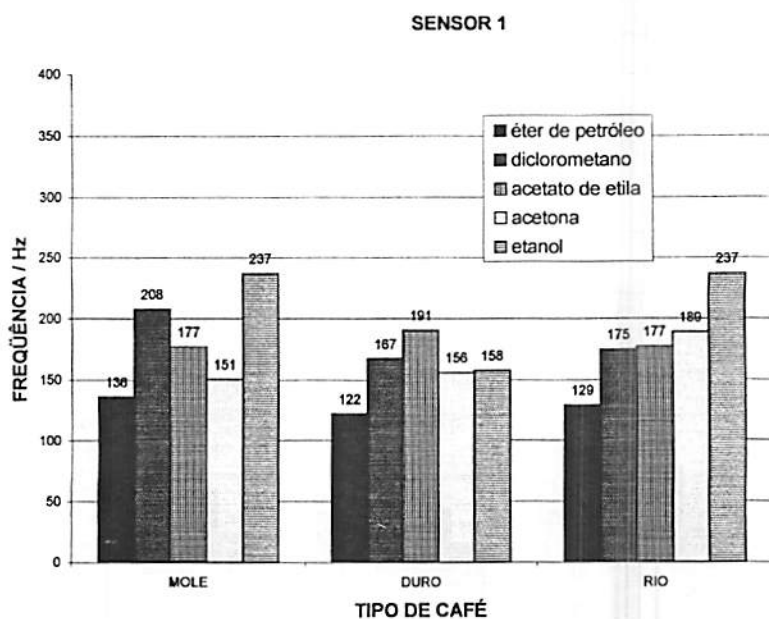
**FIGURA 7 – Respostas do sensor 2 na análise dos extratos**

**TABELA 19 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 2**

Sensor 2	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Éter de petróleo	207	±7	177	±3	187	±5
Diclorometano	260	±4	201	±3	227	±7
Acetato de etila	240	±5	259	±3	239	±4
Acetona	196	±2	207	±6	258	±2
Etanol	299	±5	207	±2	301	±3

Os sensores S1(figura 8) e S4 (figura 9) apresentaram variações de frequências semelhantes entre si e mais baixas que o sensor S2. As tabelas 20 e 21 mostram a média e amplitude da variação máxima de frequência no sensores 1 e 4 respectivamente. Uma das amidas do S1 ligadas ao anel é uma uretana e no sensor S4 uma sulfonamida. Essas alterações provavelmente

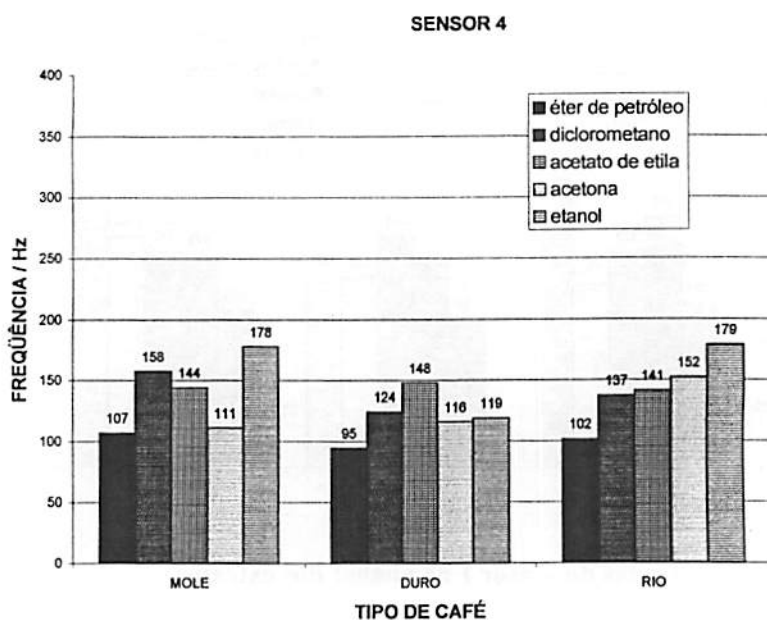
tenham sido responsáveis pelas respostas menos intensas desses dois sensores, comparadas às respostas do sensor S3, além do fato de terem provocado a quebra de simetria das substâncias, que em virtude dos arranjos espaciais podem, de alguma forma, ter dificultado as interações com as substâncias carregáveis.



**FIGURA 8 – Respostas do sensor 1 na análise dos extratos**

**TABELA 20 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 1**

Sensor 1	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Éter de petróleo	136	±5	122	±4	129	±7
Diclorometano	208	±6	167	±5	175	±5
Acetato de etila	180	±6	191	±3	177	±4
Acetona	151	±3	140	±7	189	±6
Etanol	237	±5	158	±1	237	±2



**FIGURA 9 – Respostas do sensor 4 na análise dos extratos**

**TABELA 21 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 4**

Sensor 4	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Éter de petróleo	107	±7	95	±3	102	±6
Diclorometano	158	±4	124	±2	137	±4
Acetato de etila	144	±4	148	±2	141	±3
Acetona	111	±1	116	±3	152	±1
Etanol	178	±3	119	±1	179	±1

Na família 1 os tipos de café puderam ser diferenciados na análise dos extratos, onde foram registradas as maiores variações de frequência. As interações dos sensores da família 1 com os componentes dos extratos, foram bastante semelhantes, variando apenas a intensidade das respostas, cuja ordem de intensidades foi: S3>S2>S1>S4.

Na análise dos extratos os perfis dos três tipos de café foram distintos. O café bebida dura apresentou o perfil mais diferenciado dos três tipos, com respostas mais intensas no extrato de acetato de etila, o que pode ser um indicativo de uma maior concentração de substâncias de polaridade intermediária, como os compostos de enxofre.

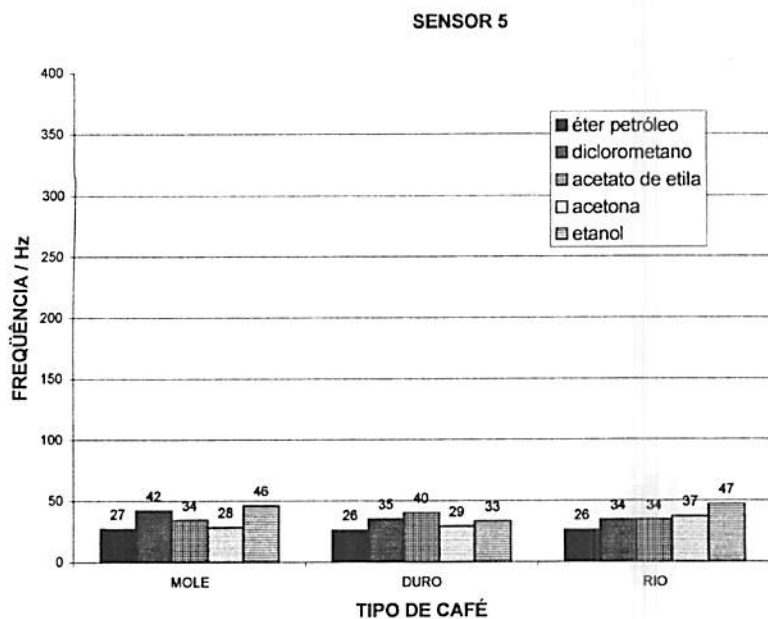
Os extratos que possibilitaram a maior diferenciação entre os cafés bebida mole e rio foram os extratos de diclorometano e acetona. Nesses dois tipos de café as respostas mais intensas foram no extrato etanólico, nos permitindo inferir que ambas as qualidades apresentam maior concentração de substâncias polares, podendo-se esperar, dessa forma, a presença de componentes como aldeídos, cetonas e compostos fenólicos.

#### **4.1.2 Análise da família 2 (S5 e S12)**

As respostas observadas nos sensores S5 (**figura 10**) e S12 (**figura 11**) foram bastante distintas entre si. O que diferencia a estrutura das substâncias

sensibilizadoras destes sensores é a presença do grupo butil em cada unidade do calixareno na posição *para* (*p*) em relação a hidroxila, na substância do sensor S5. A justificativa que pode ser dada ao fato do sensor S12 apresentar maiores variações de frequência que o sensor S5 é que o arranjo espacial dos seis grupos butil estaria causando impedimento estérico e dificultando a aproximação de grupos que participassem de ligação hidrogênio com a hidroxila. As variações máximas de frequência da família 2 foram inferiores as variações das famílias 1, 3 e 4 e superiores as da família 5. As tabelas 22 e 23 mostram a média e amplitude da variação máxima de frequência no sensores 5 e 12, respectivamente. Os perfis apresentados nos três tipos de café no sensor S5 foram bastante semelhantes, dificultando a diferenciação dos tipos de café. Apesar do sensor S12 não apresentar respostas tão intensas quanto as respostas dos sensores das famílias anteriores, ele possibilitou a diferenciação entre os três tipos de café na análise dos extratos.

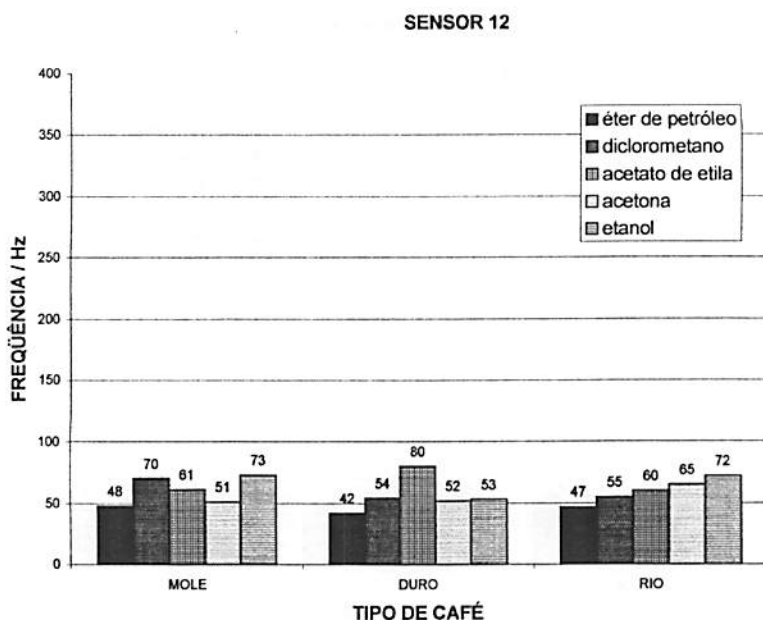




**FIGURA 10 – Respostas do sensor 5 na análise dos extratos**

**TABELA 22 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 5**

Sensor 5	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Éter de petróleo	26	±2	26	±1	26	±1
Diclorometano	42	±2	35	±1	34	±2
Acetato de etila	34	±1	40	±1	34	±1
Acetona	28	±1	29	±2	37	±2
Etanol	46	±1	33	±1	47	±1



**FIGURA 11 – Respostas do sensor 12 na análise dos extratos**

**TABELA 23 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 12**

Sensor 12	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Éter de petróleo	48	±3	42	±1	47	±2
Diclorometano	70	±4	54	±3	55	±5
Acetato de etila	61	±1	80	±1	60	±3
Acetona	51	±4	52	±3	65	±1
Etanol	73	±2	53	±3	72	±3

#### 4.1.3 Análise da família 3 (S6, S7 e S9)

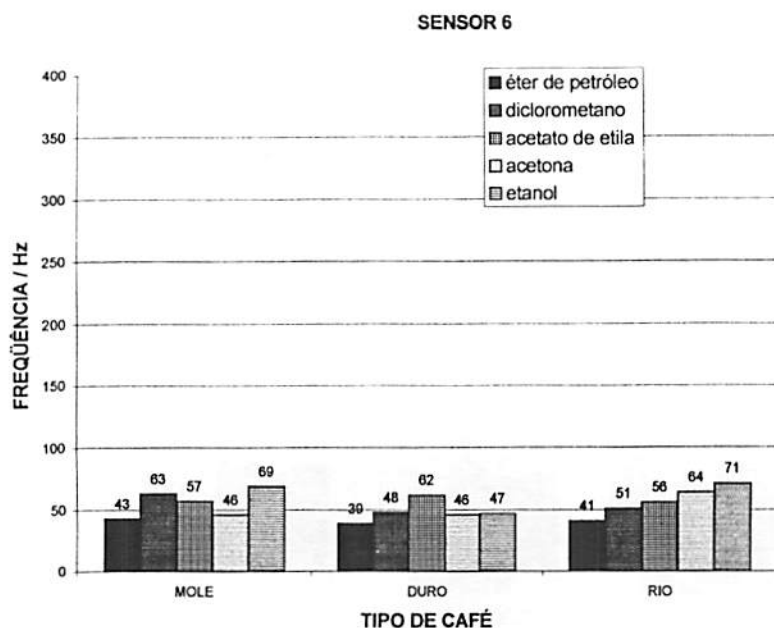
Na família 3, os sensores S7 (figura 12) e S9 (figura 13) apresentaram intensidade de variação máxima de frequência logo abaixo da família 1. A elevada intensidade de resposta observada, pode ser associada a interações

dipolo-dipolo, a ligações hidrogênio e a interações íon-dipolo, favoráveis nas estruturas das substâncias sensibilizadoras dos sensores dessa família. As tabelas 24 e 25 mostram a média e amplitude da variação máxima de frequência no sensores 7 e 8, respectivamente

Se observarmos as estruturas das substâncias sensibilizadoras dos sensores S7 e S9, podemos perceber que a substância do sensor 9 exibe um maior número de sítios de interações de dipolo-dipolo. No entanto, as respostas nos dois sensores foram semelhantes. A maior intensidade de resposta esperada e não obtida no sensor S9 pode está relacionada ao arranjo espacial e ao maior volume das cadeias laterais do sal de amônio, na estrutura da substância sensibilizadora, que estariam dificultando as interações íon-dipolo.

Da família 3, o sensor S6 foi o que apresentou as mais baixas variações de frequência. Os resultados obtidos com o sensor 6 são mostrados na figura 14. A tabela 26 mostra a média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 6. A estrutura da substância sensibilizadora do sensor S6 é mais ramificada do que a da substância sensibilizadora do sensor S7. A cadeia ligada ao sal de amônio na substância do sensor S6 parece ser responsável pela redução da intensidade de interação do sensor S9. O que pode ter favorecido a maior intensidade de resposta do sensor S9 é a posição espacial mais desprotegida do sal de amônio e do grupamento éster, na estrutura da substância sensibilizadora. Se essas considerações procedem, servirão também de justificativa para a menor intensidade de respostas obtidas com o sensor S6.

Os perfis das respostas apresentadas nos sensores da família 3 são os mesmos apresentados nas respostas dos sensores da família 1. Dessa forma, a análise dos extratos possibilitou a diferenciação dos três tipos de café, assim como os mesmos extratos que possibilitaram uma diferenciação mais evidente entre os tipos de café mole e rio na família 1, foram os mesmos nesta família.



**FIGURA 14 – Respostas do sensor 6 na análise dos extratos**

**TABELA 26 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 6**

Sensor 6	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Éter de petróleo	43	±4	39	±2	41	±5
Diclorometano	63	±4	48	±2	51	±2
Acetato de etila	57	±1	62	±2	56	±3
Acetona	46	±2	46	±4	64	±3
Etanol	69	±1	47	±2	71	±1

#### 4.1.4 Análise da família 4 (S10 e S11)

Os sensores S10 (figura 15) e S11 (figura 16) tiveram intensidade de resposta abaixo dos sensores S7 e S9 da família 3 e semelhantes entre si. As tabelas 27 e 28 mostram a média e amplitude da variação máxima de frequência no sensores 10 e 11, respectivamente. A estrutura da substância

SENSOR 9

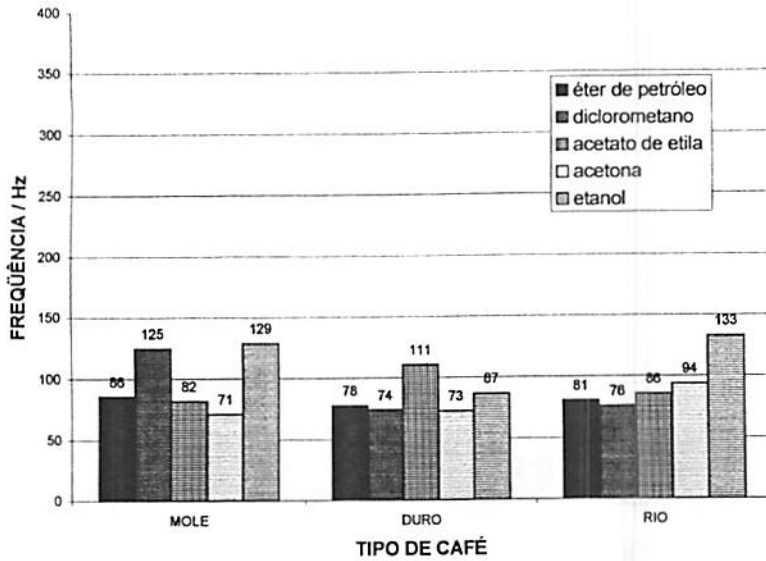
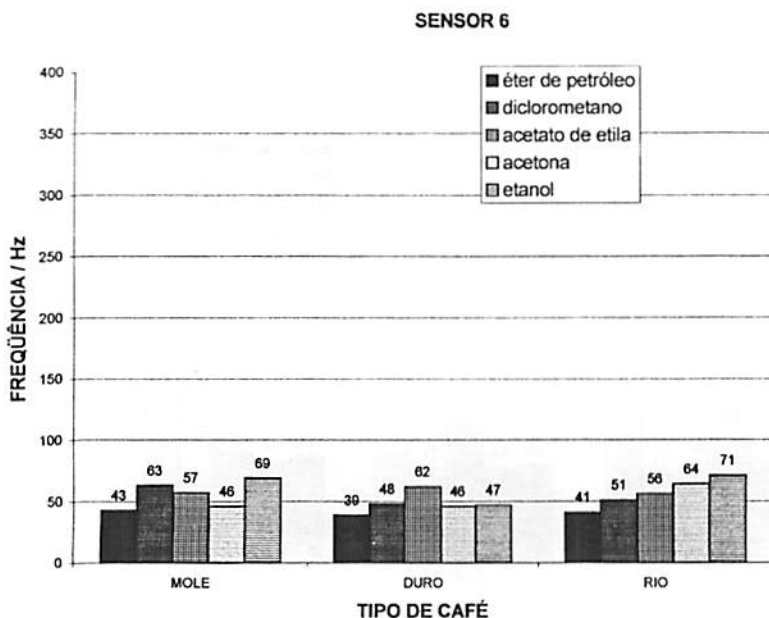


FIGURA 13 – Respostas do sensor 9 na análise dos extratos

TABELA 25 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 9

Sensor 9	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Éter de petróleo	86	±5	78	±2	81	±4
Diclorometano	125	±7	74	±6	76	±3
Acetato de etila	82	±3	111	±5	86	±7
Acetona	71	±4	73	±7	94	±3
Etanol	129	±4	87	±2	133	±1



**FIGURA 14 – Respostas do sensor 6 na análise dos extratos**

**TABELA 26 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 6**

Sensor 6	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Éter de petróleo	43	±4	39	±2	41	±5
Diclorometano	63	±4	48	±2	51	±2
Acetato de etila	57	±1	62	±2	56	±3
Acetona	46	±2	46	±4	64	±3
Etanol	69	±1	47	±2	71	±1

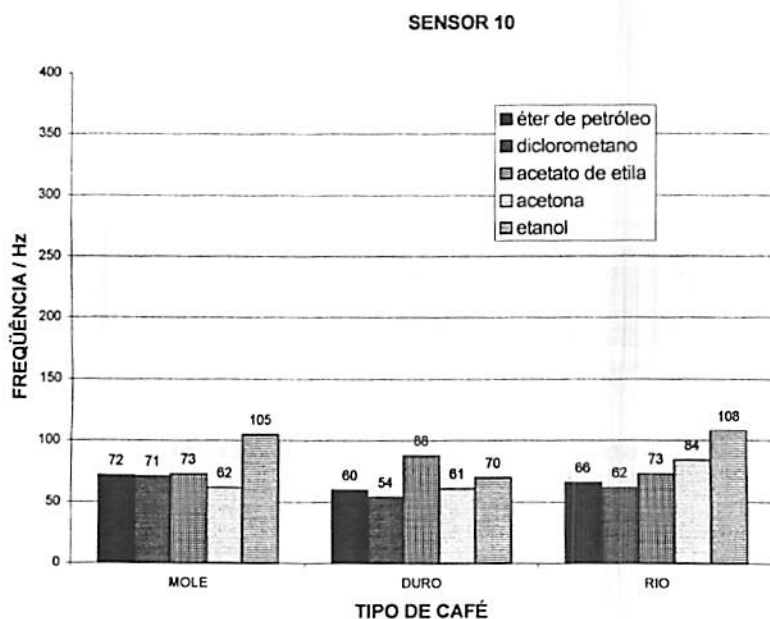
#### 4.1.4 Análise da família 4 (S10 e S11)

Os sensores S10 (figura 15) e S11 (figura 16) tiveram intensidade de resposta abaixo dos sensores S7 e S9 da família 3 e semelhantes entre si. As tabelas 27 e 28 mostram a média e amplitude da variação máxima de frequência no sensores 10 e 11, respectivamente. A estrutura da substância

sensibilizadora do sensor S10 aparenta apresentar maior potencial para formação de ligação hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo que a substância sensibilizadora do sensor 11.

Entretanto, o sensor S10 apresentou interações com os compostos carreáveis semelhantes às do sensor S11. Este fato pode ser devido ao maior volume dos grupos presente na estrutura, que estaria dificultando a aproximação de substâncias que participassem dos tipos de interações citadas e à preponderância da interação do tipo ligação hidrogênio, para qual ambas as substâncias apresentam grande potencial de formação.

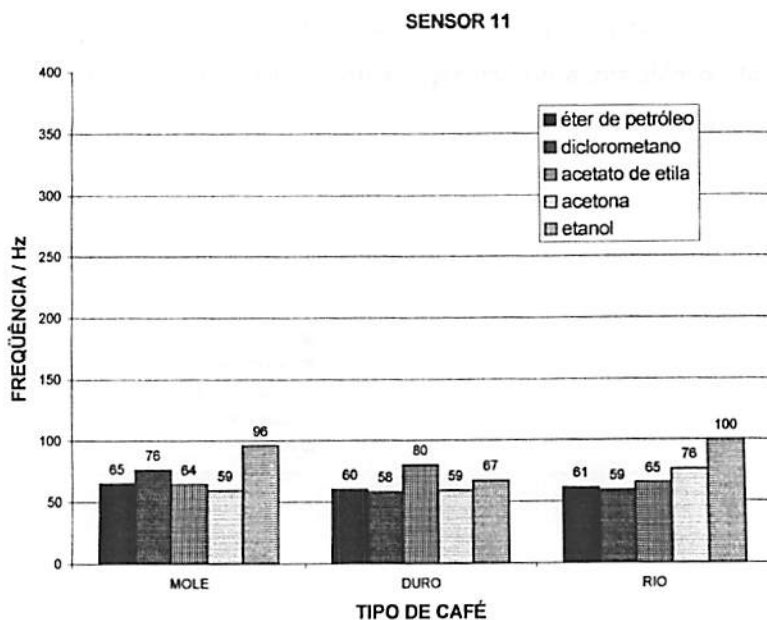
O café bebida dura apresentou, nessa família, o perfil mais diferenciado dos três tipos. E ainda que o perfil do café bebida mole tenha sido semelhante ao perfil do café bebida rio, a diferenciação entre os tipos foi possível através do extrato de acetona.



**FIGURA 15 – Respostas do sensor 10 na análise dos extratos**

**TABELA 27 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 10**

Sensor 10	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Éter de petróleo	72	±3	60	±1	66	±1
Diclorometano	71	±2	54	±3	62	±1
Acetato de etila	73	±1	88	±3	73	±3
Acetona	62	±4	61	±5	84	±2
Etanol	105	±1	70	±3	108	±1



**FIGURA 16 – Respostas do sensor 11 na análise dos extratos**

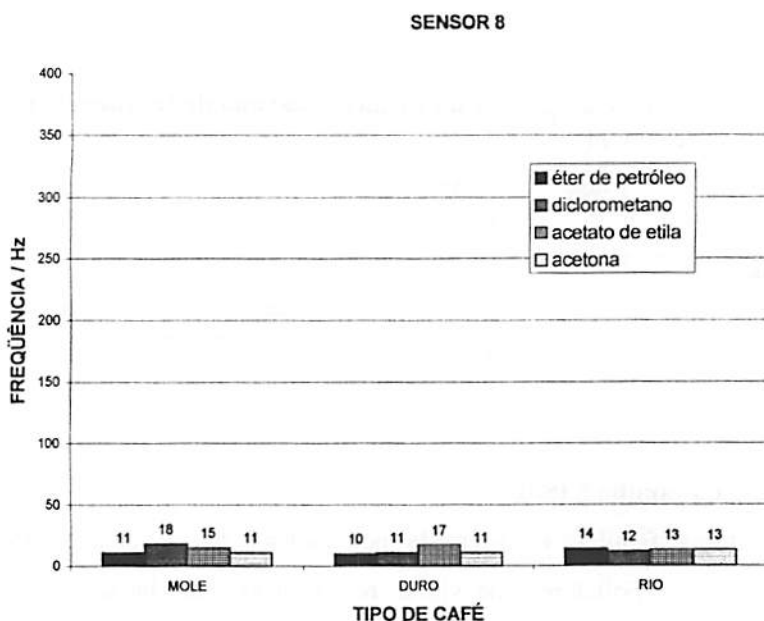


**TABELA 28 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 11**

Sensor 11	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Éter de petróleo	65	±4	60	±1	61	±2
Diclorometano	76	±2	58	±5	59	±5
Acetato de etila	64	±3	80	±3	65	±5
Acetona	59	±5	59	±5	76	±2
Etanol	96	±2	67	±2	100	±1

#### 4.1.5 Análise da família 5 (S8)

A última família, representada pelo sensor S8, e cuja substância sensibilizadora é o policloreto de vinila, registrou as mais baixas interações (figura 17). A tabela 29 mostra a média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 5. Essa menor sensibilidade do sensor S8 justifica-se pelo fato dessa substância sensibilizadora não apresentar possibilidades de interações intermoleculares significativas e, aparentemente, não apresentar, capacidade de enclausuramento de composto em sua estrutura. Com essas baixas interações, a diferenciação dos tipos de café fica bastante dificultada uma vez que as variações relativas foram altas comparadas ao valor médio da variação máxima de frequência observados.



**FIGURA 17 – Respostas do sensor 8 na análise dos extratos**

**TABELA 29 – Média e amplitude da variação máxima de frequência no sensor 8**

Sensor 8	Mole	Ampl.	Duro	Ampl.	Rio	Ampl.
Eter de petróleo	11	±1	10	±1	14	±1
Diclorometano	18	±4	11	±1	12	±1
Acetato de etila	15	±1	17	±1	13	±1
Acetona	11	±1	11	±1	13	±1
Etanol	17	±1	13	±1	22	±4

Percebe-se através dos perfis obtidos para as três qualidades de café analisadas, que somente as análises do pó não foram suficientes na diferenciação dos tipos, em função da complexidade da mistura de compostos carregados e da não otimização das substâncias sensibilizadoras para a análise desejada. Entretanto, este fato não diminui o grande potencial da metodologia para que no

futuro, a diferenciação possa ser efetuada diretamente com a análise do café em pó.

Neste contexto, as análises dos extratos foram de fundamental importância, no sentido de terem proporcionado perfis bastante diferenciados para os três tipos de café, demonstrando, dessa forma, o potencial de seletividade da metodologia. Com apenas o conjunto das famílias de sensores 1 e 3 nas análises dos extratos, foram obtidos parâmetros suficientes para que, através de análise numérica bastante simples, fosse possível a caracterização de cada tipo de bebida em função de seus resultados sensoriais.

#### **4.2 Análise por cromatografia gasosa/espectrometria de massas**

Um dos objetivos da prospeção química executada nesse trabalho, com as três qualidades de café foi a tentativa de isolar substâncias através de extração com solventes de polaridade crescente e posterior fracionamento dos mesmos por cromatografia líquida em coluna, por cromatografia em camada delgada e cromatografia gasosa para posterior identificação e correlação com a qualidade da bebida.

Na extração, foram utilizados cinco solventes em ordem crescente de polaridade com o propósito de obter uma prévia separação dos grupos de substâncias presentes no pó do café.

Como não foi feito nenhum tratamento prévio dos solventes, além da utilização de agentes dessecantes, as frações analisadas mostraram vários picos de impurezas oriundas dos solventes e concentradas ao longo do processo de extração e fracionamento. As análises dos resíduos dos solventes concentrados após as etapas de separação são apresentadas no Anexo.

A seguir, serão apresentados os cromatograma de íons totais, espectros de massas e estruturas para as possíveis substâncias correspondentes às frações analisadas.

#### **4.2.1 Análise das frações da cromatografia em coluna por extrato**

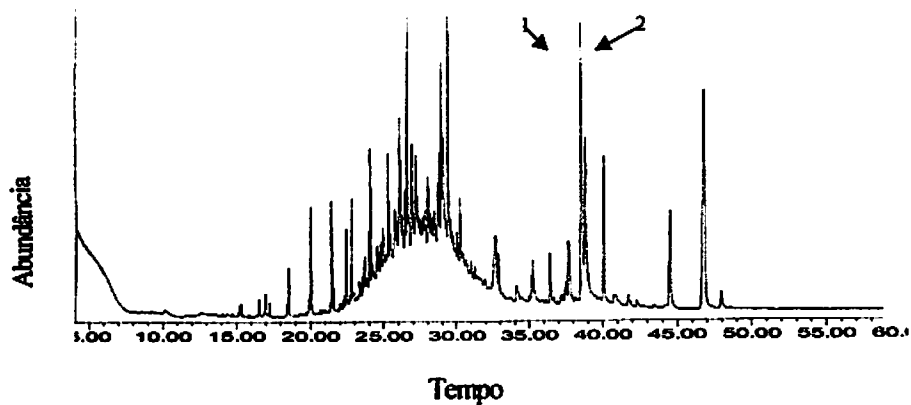
Após a obtenção dos extratos foi realizado o fracionamento em coluna dos mesmos. Nessa seção, serão mostrados os resultados das análises das frações da cromatografia em coluna por extrato de cada um dos três tipos de bebida.

##### **4.2.1.1 Extrato etanólico**

Serão mostrados a seguir os resultados das análises das frações da cromatografia em coluna, do extrato etanólico, para os três tipos de bebida.

##### **A) Fração etanólica**

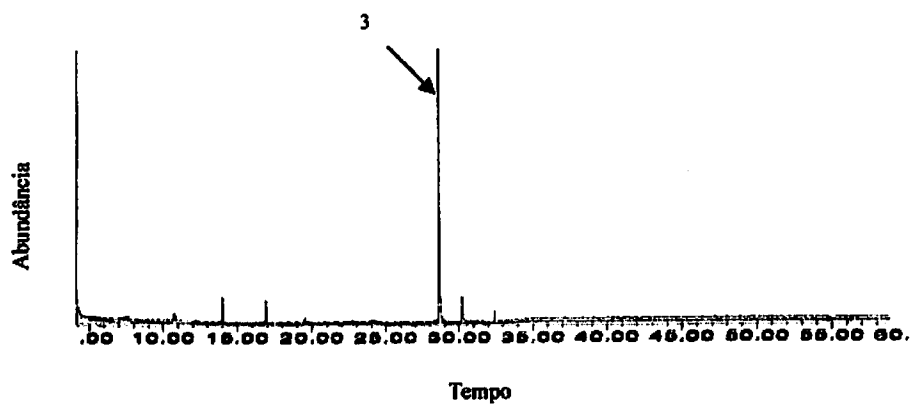
Esta fração foi analisada para os três tipos de bebida. Os cromatogramas de íons totais são mostrados nas figuras 18, 19 e 20. De acordo com os dados da biblioteca utilizada, as substâncias identificadas com os números 1 e 2 nas bebidas mole e rio são respectivamente o estigmast-5,22-dien-3-ol (figura 22) e o estigmast-5-en-3-ol (figura 24). Os espectros das figuras 21, 23 e 25 são referentes a bebida mole. O espectro da figura 26 é referente a bebida mole e o espectro da figura 28 é referente a bebida rio. A substância identificada na bebida dura parece ser o adipato de dioctila (figura 27). Portanto, nesta fração, os perfis cromatográficos das bebidas mole e rio são semelhantes entre si e diferentes da bebida dura.



**FIGURA 18 – Cromatograma de íons totais da Bebida Mole**

**Extrato: etanol – Coluna: etanol 100%**

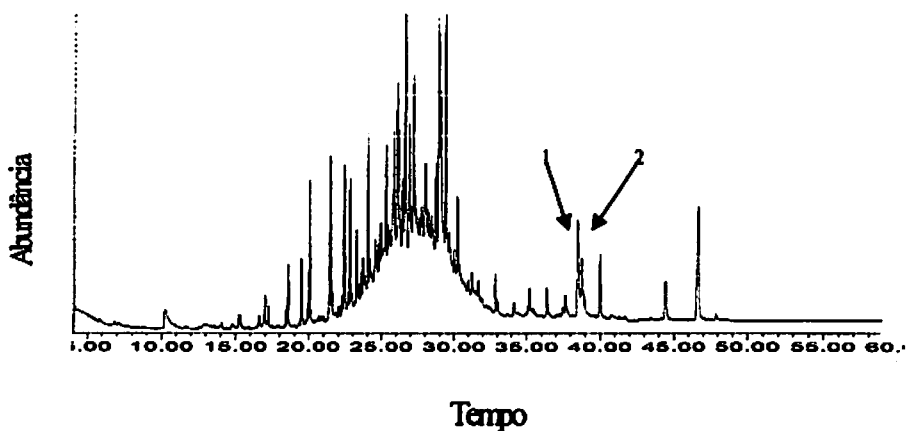
1. estigmat-5,22-dien-3-ol; 2. estigmat-5-en-3-ol;



**FIGURA 19 – Cromatograma de íons totais da Bebida Dura**

**Extrato: etanol – Coluna: etanol 100%**

3. adípato de dioctila



**FIGURA 20 – Cromatograma de íons totais da Bebida Rio**

**Extrato: etanol - Coluna: etanol 100%**

1. estigmat-5,22-dien-3-ol; 2. estigmat-5-en-3-ol;

Os espectros das figuras 21, 23 e 25 são referentes aos picos do cromatograma de íons totais da figura 18 (bebida mole).

a)



**FIGURA 21 - a) Espectro de massas do pico em 37,672 minutos;**

b)

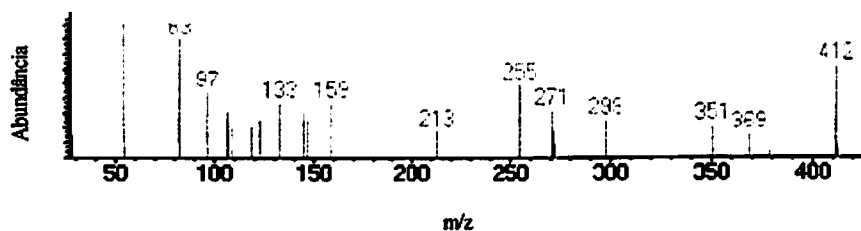


FIGURA 21 - Cont.

b) Espectro de massas do estigmat-5,22-dien-3-ol

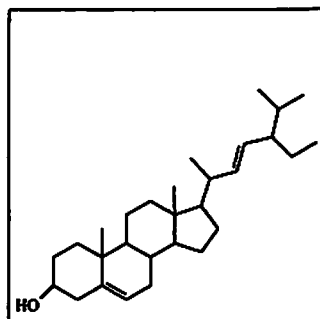


FIGURA 22 – Estrutura química do estigmat-5,22-dien-3-ol

a)

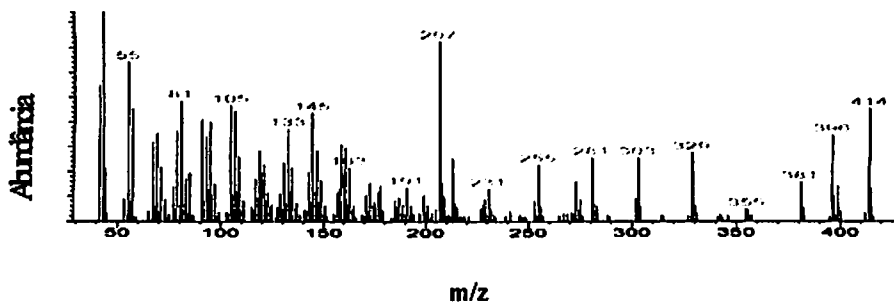


FIGURA 23 - a) Espectro de massas do pico em 38,553 minutos;

b)

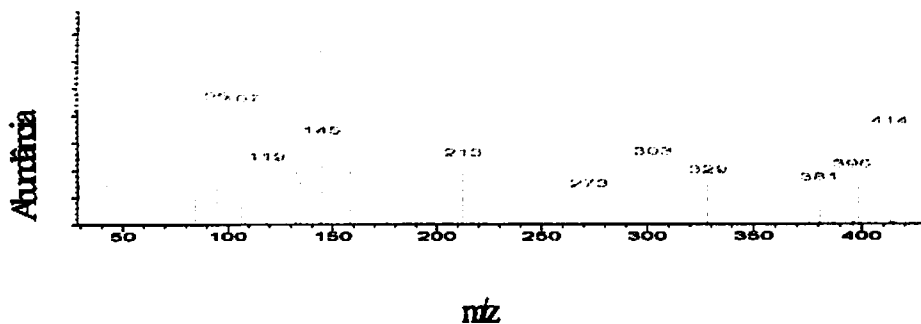


FIGURA 23 - Cont.

b) Espectro de massas do estigmast-5-en-3-ol

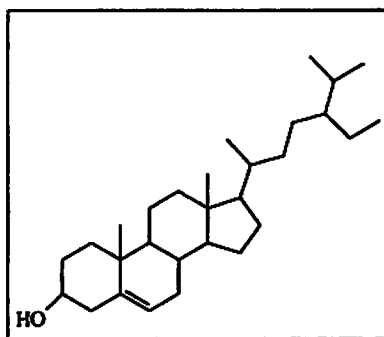
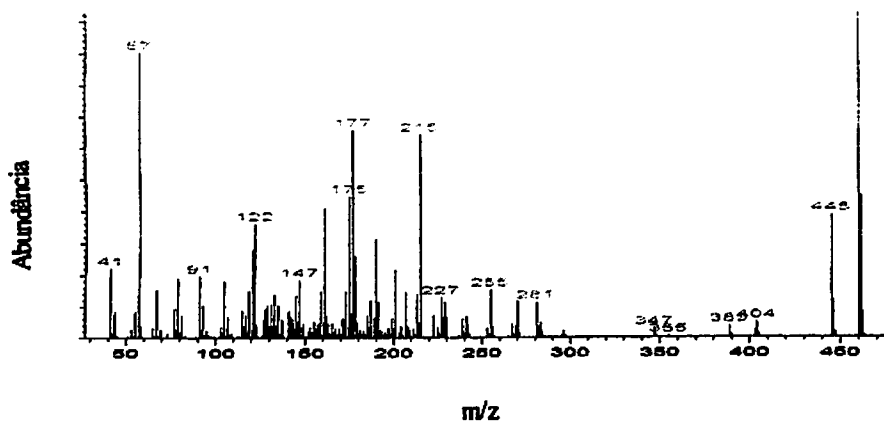


FIGURA 24 - Estrutura química do estigmast-5-en-3-ol





**FIGURA 25 - Espectro de massas dos picos em 40,071, 44,537 e 46,834 minutos**

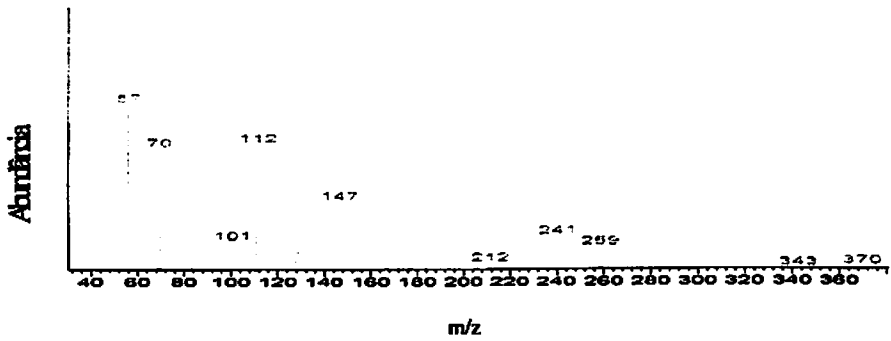
O espectro da figura 26 é referente ao pico do cromatograma de íons totais da figura 19 (bebida dura).

a)



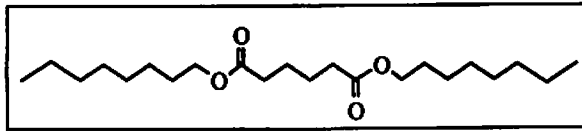
**FIGURA 26 - a) Espectro de massas do pico em 28,606 minutos;**

b)



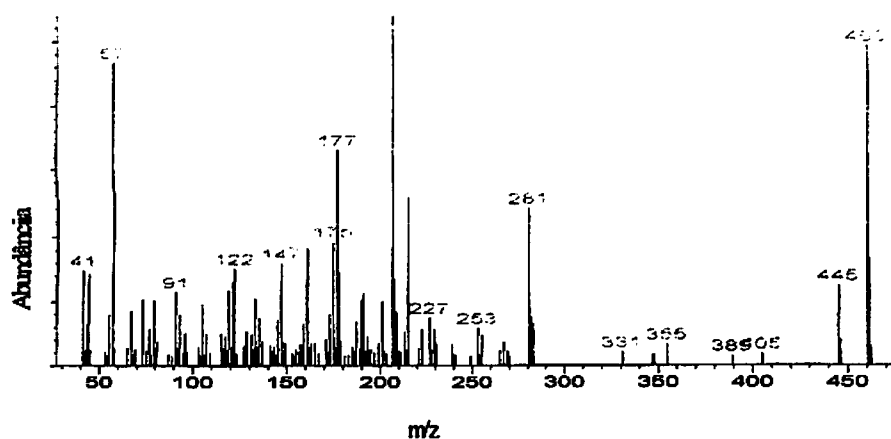
**FIGURA 26 - Cont.**

**b) Espectro de massas do adipato de dioctila**



**FIGURA 27 - Estrutura química do adipato de dioctila**

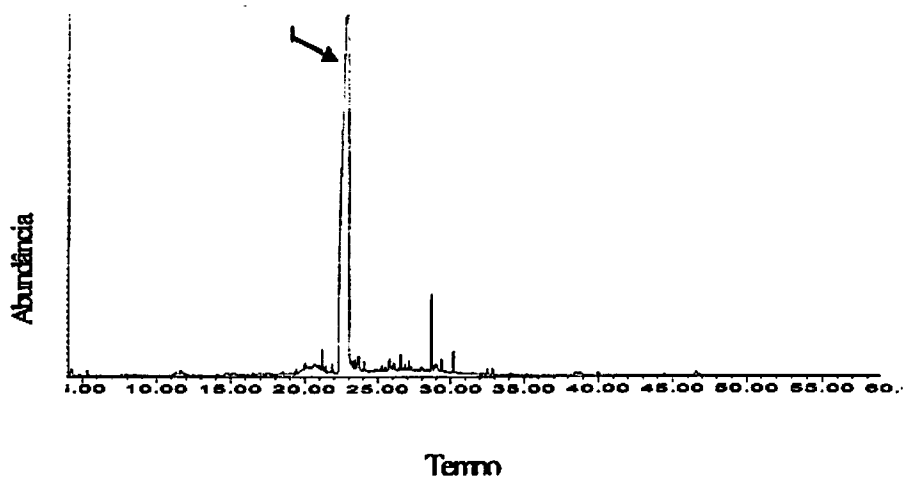
O espectro da figura 28 é referente aos picos do cromatograma de íons totais da figura 20 (bebida rio).



**FIGURA 28 - Espectro de massas do pico em 40,003, 44,444 e 46,625 minutos**

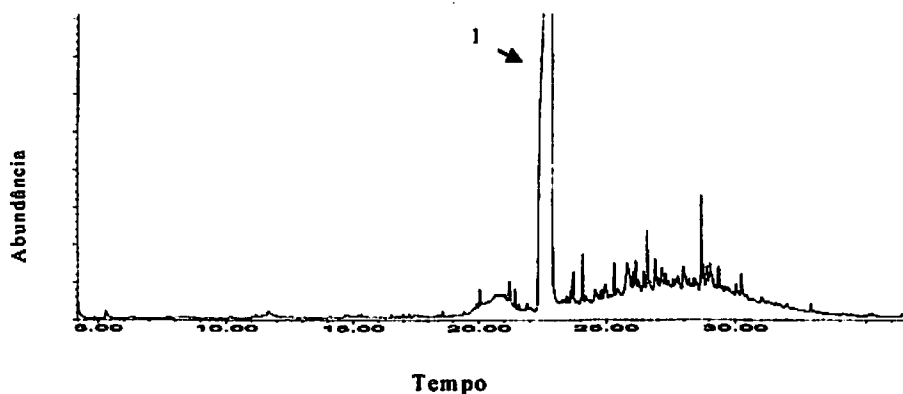
**B) Fração acetato de etila/ etanol (8:2)**

A fração acetato de etila/ etanol (8:2) foi analisada para as bebidas mole e rio. O cromatograma de íons totais da bebida mole é dado na figura 29 e da bebida dura na figura 30. A substância identificada nas duas bebidas foi a cafeína, com espectro de massas na figura 31 e estrutura química na figura 32.



**FIGURA 29 – Cromatograma de íons totais da Bebida Mole**  
**Extrato: etanol – Coluna: acetato de etila/etanol - 8:2**

1. cafeína

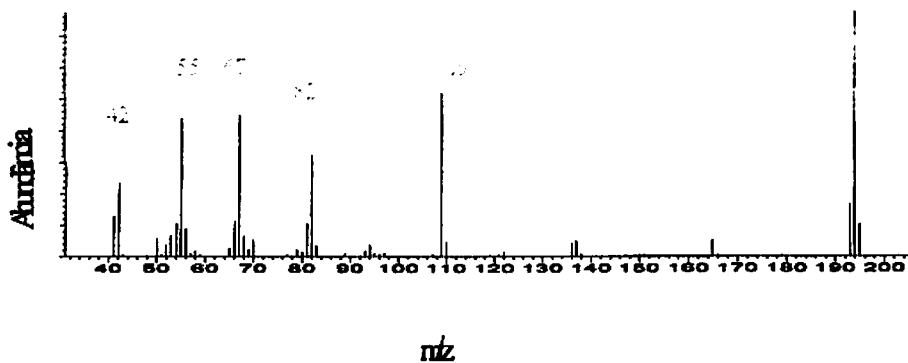


**FIGURA 30 – Cromatograma de íons totais da Bebida Rio**  
**Extrato: etanol – Coluna: acetato de etila/etanol - 8:2**

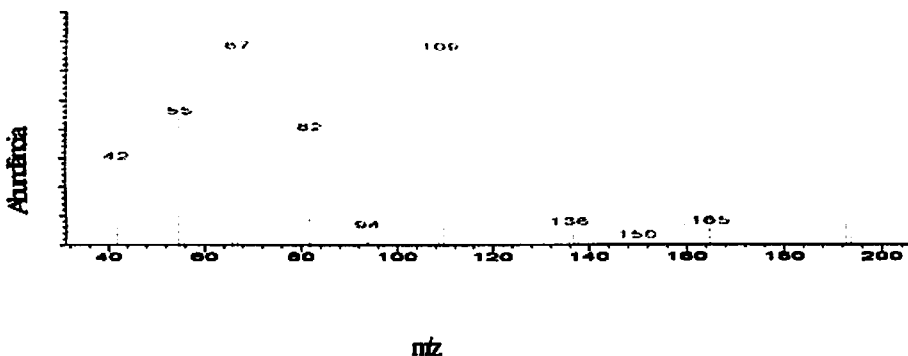
1. cafeína

O espectro da figura 31 é referente ao pico do cromatograma de íons totais da figura 29 (bebida mole).

a)

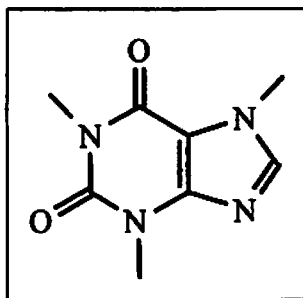


b)



**FIGURA 31 - a) Espectro de massas do pico em 23,011 minutos;**

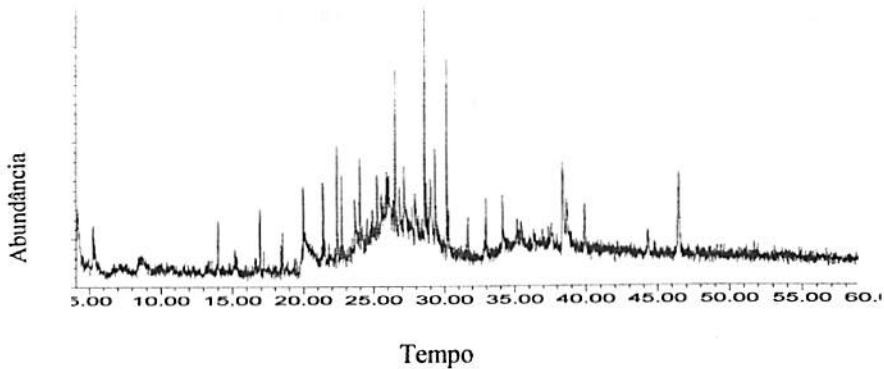
**b) Espectro de massas da cafeína**



**FIGURA 32 – Estrutura química da cafeína**

### C) Fração acetato de etila/etanol (6:4)

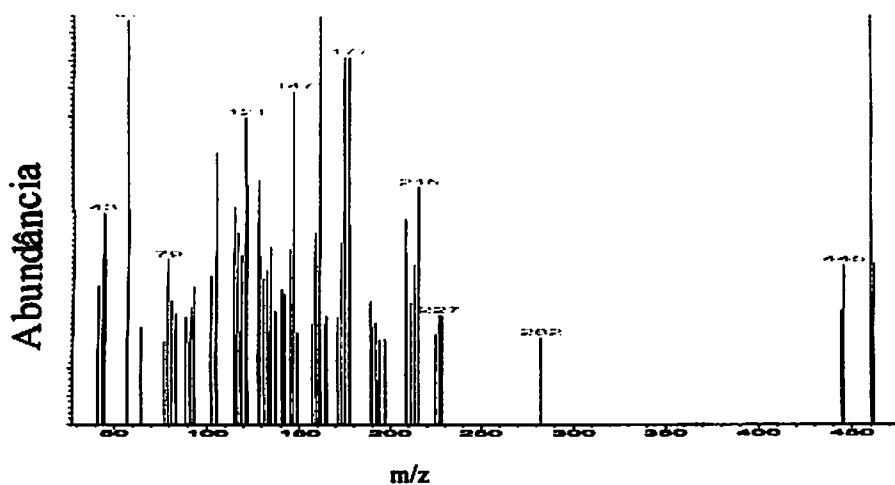
Esta fração foi analisada apenas para a bebida rio. O cromatograma de íons totais da análise é mostrado na **figura 33**. O único pico que parece não ser de impurezas está em 46,437 minutos (**figura 34**). No entanto, por falta de dados da biblioteca utilizada, essa substância, não foi identificada



**FIGURA 33 – Cromatograma de íons totais da Bebida Rio**

**Extrato: etanol – Coluna: acetato de etila/etanol 6:4**

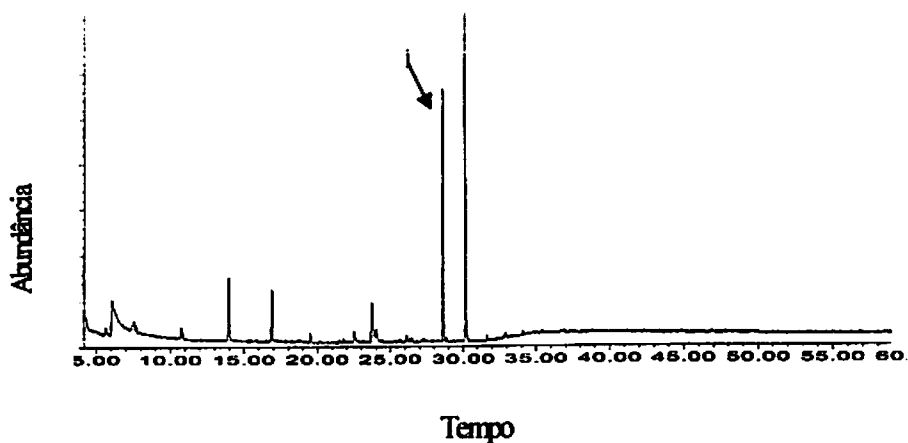
O espectro da **figura 34** é referente ao pico do cromatograma de íons totais da **figura 33**.



**FIGURA 34 - Espectro de massas do pico em 46,437 minutos**

**D) Fração etanol/acetato de etila (8:2)**

A fração etanol/acetato de etila (8:2) foi analisada para bebida dura. O cromatograma de íons totais da análise é mostrado na figura 35. O único pico referente ao café aparece em 28.606 minutos. De acordo com a biblioteca, a substância é o adipato de dioctila. O pico intenso que aparece próximo de 30 minutos é de impureza.



**FIGURA 35 – Cromatograma de ions totais da Bebida Dura**

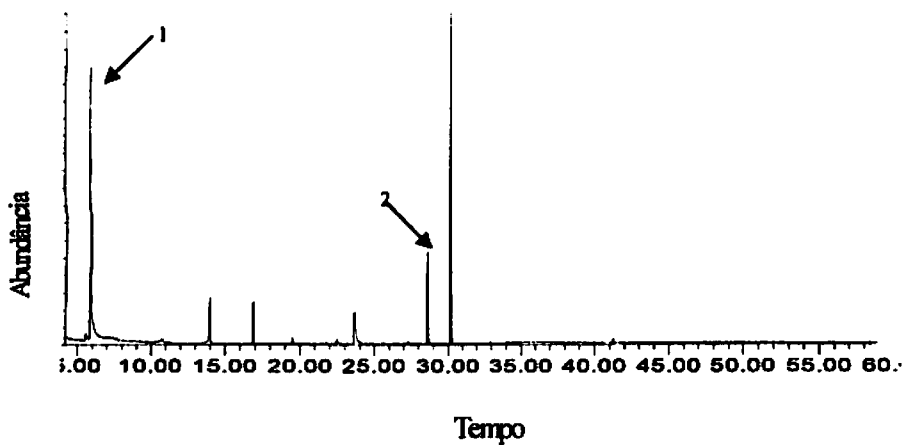
**Extrato: etanol – Coluna – etanol/acetato de etila 8:2**

1. adipato de dioctila

#### **E) Fração etanol/acetato de etila (6:4)**

Da mesma forma que a fração anterior, esta fração foi analisada apenas para bebida dura. Além do adipato de dioctila, presente na fração etanol/acetato de etila (8:2) aparece uma outra substância a 5.839 minutos. Segundo dados da biblioteca, esta substância é o acetato de 2-etoxietila. O cromatograma de ions totais da fração é mostrado na figura 36, os espectros, na figura 37 e a estrutura química do 2-etoxietila na figura 38.



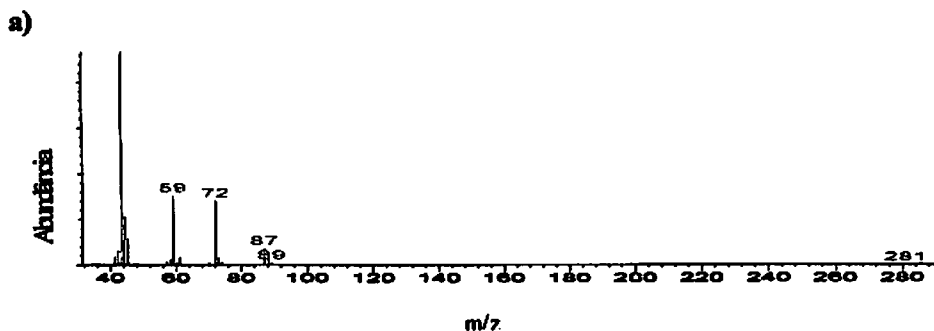


**FIGURA 36 – Cromatograma de ions totais da Bebida Dura**

**Extrato: etanol – Coluna: etanol/acetato de etila 6:4**

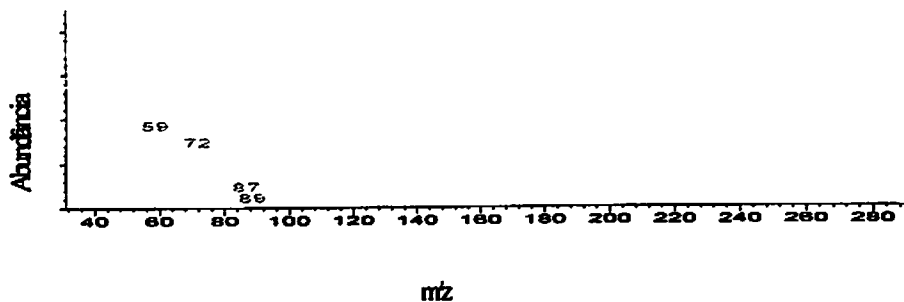
1. acetato de 2-etoxietila;      2. adipato de dioctila

O espectro da figura 37 é referente ao pico do cromatograma de ions totais da figura 36.



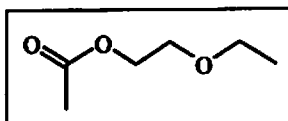
**FIGURA 37 - a) Espectro de massas do pico em 5,839 minutos;**

b)



**FIGURA 37 - Cont.**

**b) Espectro de massas do acetato de 2-etoxietila**



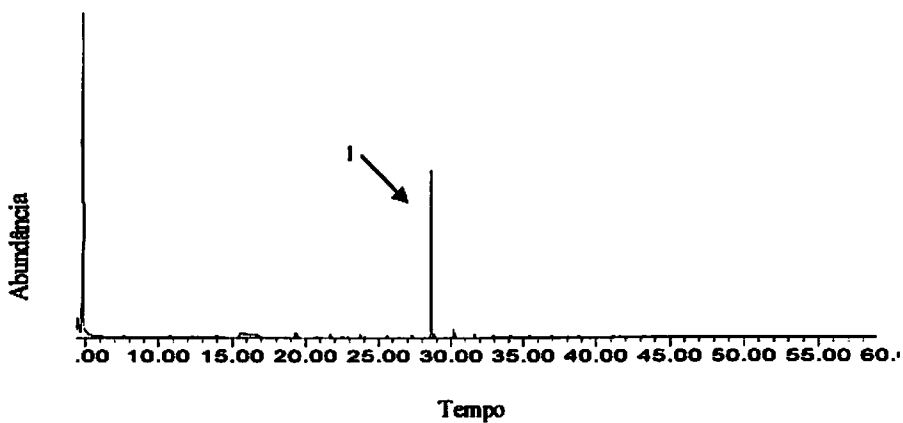
**FIGURA 38 – Estrutura química do acetato de 2-etoxietila**

#### **4.2.1.2 Extrato de acetato de etila**

O extrato de acetato de etila foi analisado na fração etanólica para as três bebidas.

##### **A) Fração etanólica**

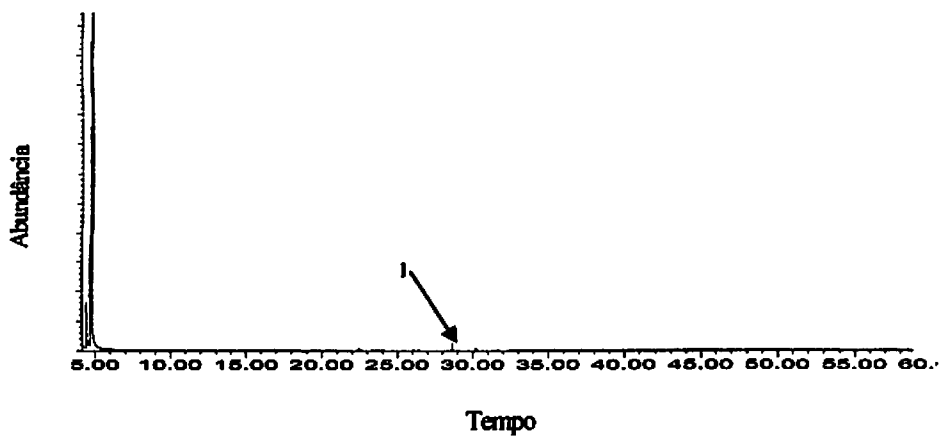
Apenas uma substância foi identificada nas três bebidas. Segundo dados da biblioteca a substância é o adipato de dioctila. Os cromatogramas de íons totais das bebidas são dados nas figuras 39, 40 e 41.



**FIGURA 39 – Cromatograma de ions totais da Bebida Mole**

**Extrato: acetato de etila - Coluna: etanol 100%**

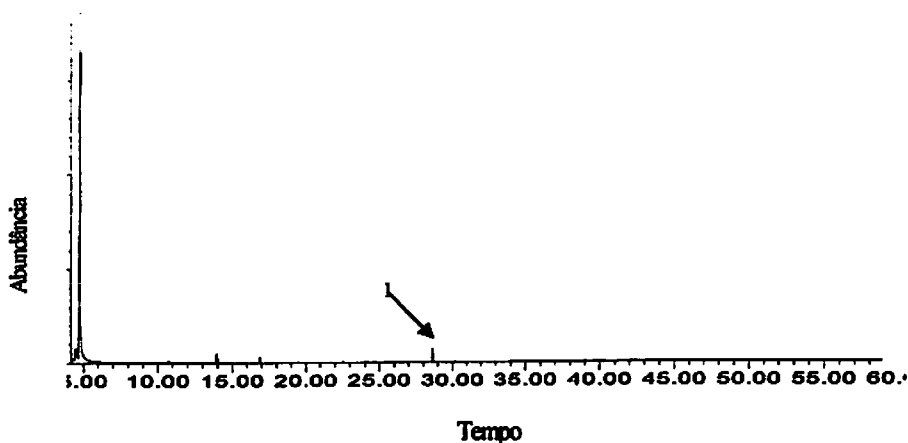
1. adipato de dioctila



**FIGURA 40 – Cromatograma de ions totais da Bebida Dura**

**Extrato: acetato de etila - Coluna: etanol 100%**

1. adipato de dioctila



**FIGURA 41 – Cromatograma de ions totais da Bebida Rio**  
**Extrato: acetato de etila – Coluna: etanol 100%**

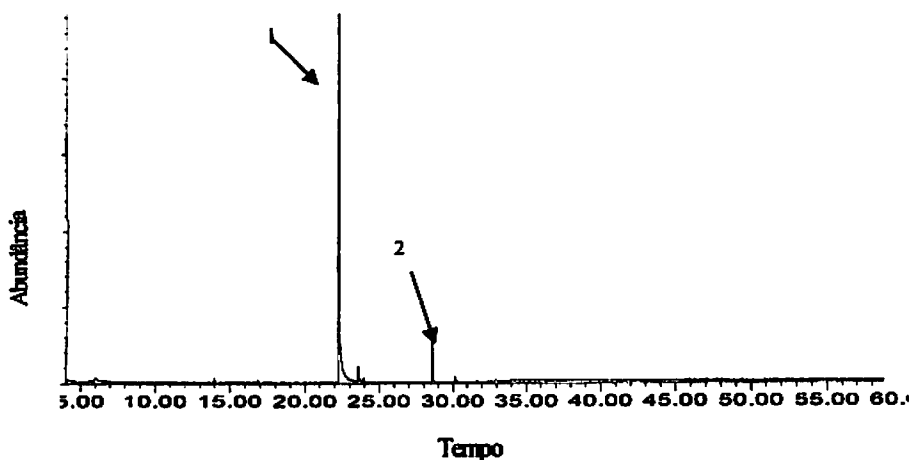
1. adipato de dioctila

#### 4.2.13 Extrato de diclorometano

O extrato de diclorometano foi analisado na fração etanólica das bebidas dura e rio e na fração de acetato de etila pra bebida rio.

##### A) Fração etanólica

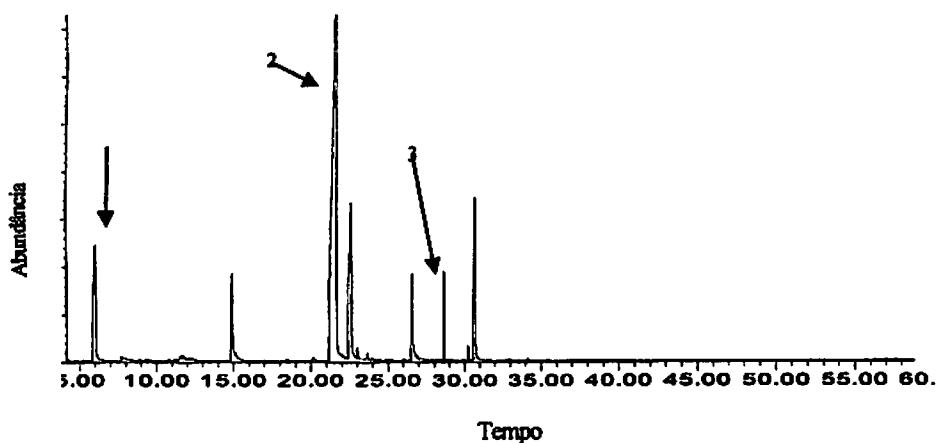
A fração etanólica foi analisada para as bebidas dura e rio. O cromatograma de ions totais da bebida dura é dado na figura 42 e da bebida rio na figura 43. Na bebida dura foram identificadas cafeína e adipato de dioctila. Na bebida rio, aparecem as substâncias cafeína, adipato de dioctila e 2-butoxietanol, com espectro na figura 44 e estrutura química na figura 45 além de outras substâncias não identificadas pela biblioteca utilizada. Os espectros mostrados nas figuras 46, 47, 48 e 49 são referentes a bebida rio.



**FIGURA 42 – Cromatograma de fons totais da Bebida Dura**

**Extrato: DCM – Coluna: etanol -100%**

1. cafeína; 2. adípato de dioctila

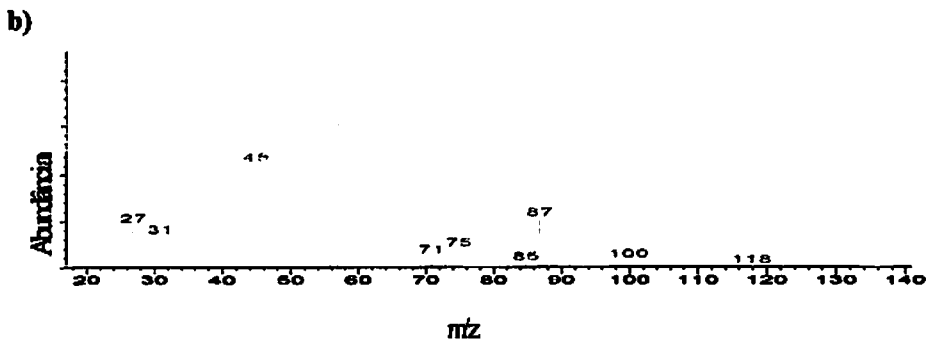
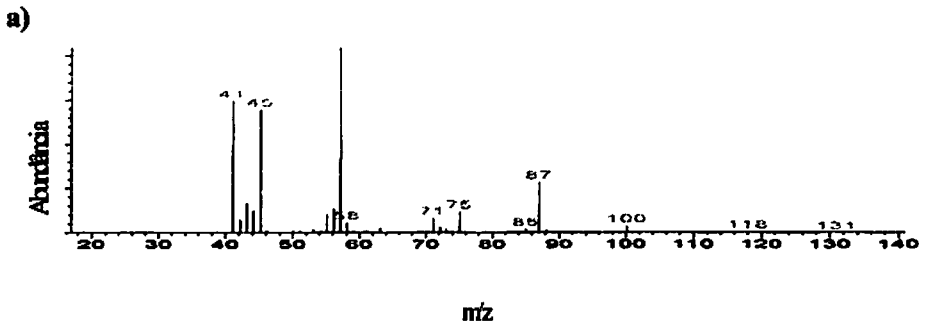


**FIGURA 43 – Cromatograma de fons totais da Bebida Rio**

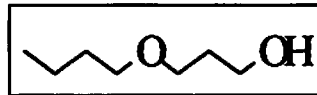
**Extrato: DCM – Coluna: etanol 100%**

1. 2-butocetanol; 2. cafeína 3. adípato de dioctila

O espectro da figura 44 é referente ao pico do cromatograma de fons totais da figura 43 (bebida rio).

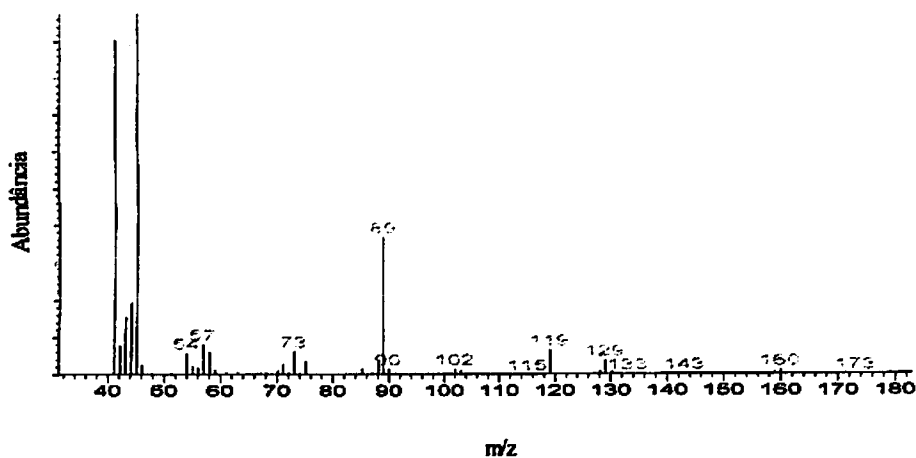


**FIGURA 44 - a) Espectro de massas do pico em 6,047 minutos;  
b) Espectro de massas do 2-butoxietanol**

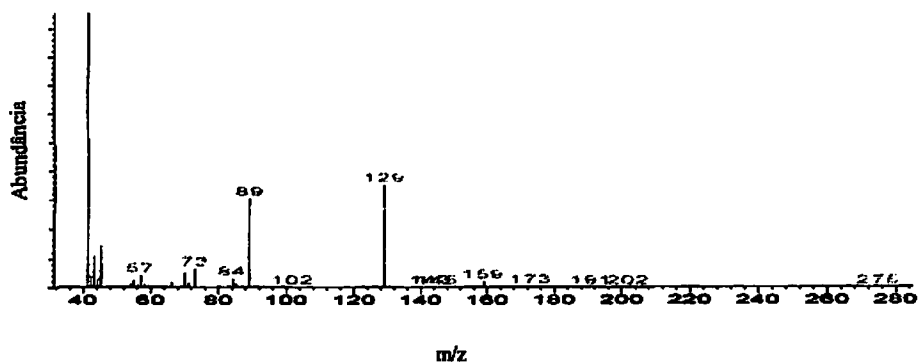


**FIGURA 45 – Estrutura química do 2-butoxietanol**

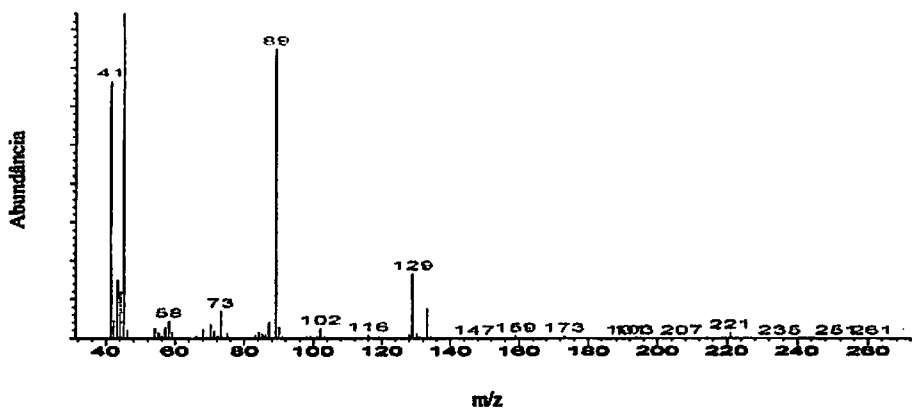
Os espectros das figuras 46, 47, 48 e 49 são referentes aos picos do cromatograma de íons totais da figura 43 (bebida rio).



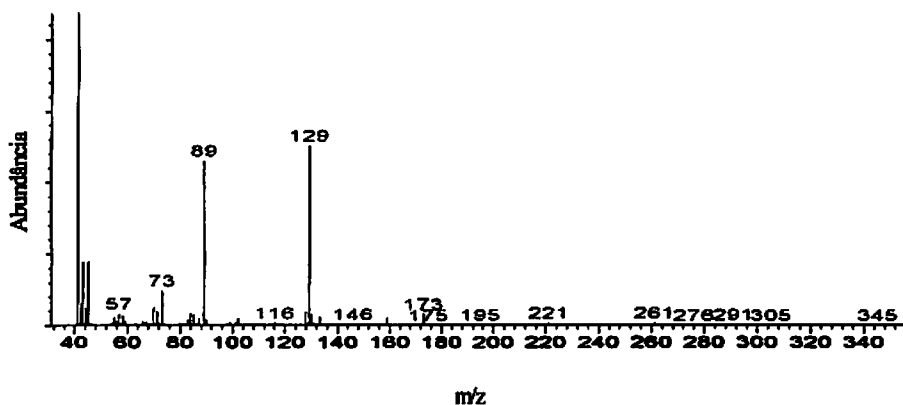
**FIGURA 46 - Espectro de massas do pico em 14,903 minutos**



**FIGURA 47 - Espectro de massas do pico em 21,654 minutos**



**FIGURA 48 - Espectro de massas do pico em 26,542 minutos**

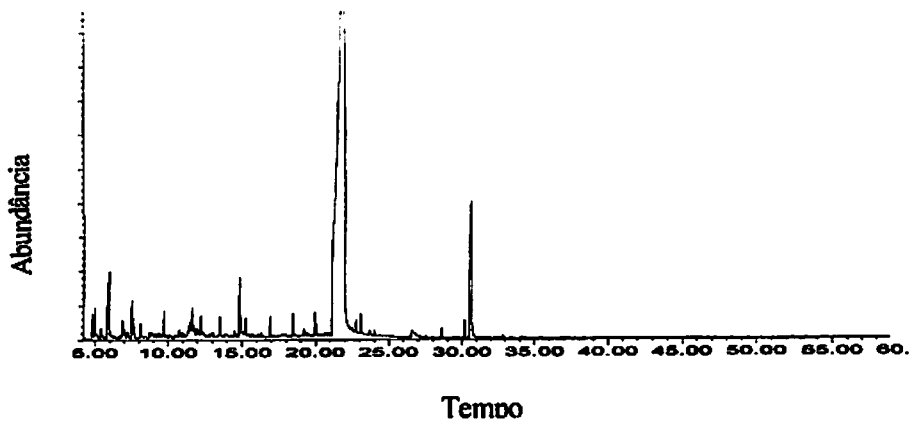


**FIGURA 49 - Espectro de massas do pico em 30,639 minutos**

**B) Fração de acetato de etila**

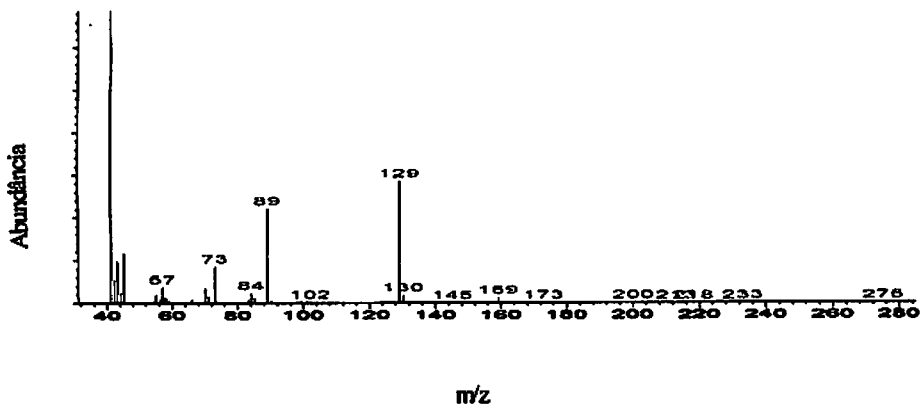
Esta fração foi analisada somente para a bebida rio. O cromatograma de íons totais é mostrado na figura 50. A substância encontrada, com espectro na figura 51 não foi identificada pela biblioteca utilizada.





**FIGURA 50 – Cromatograma de íons totais da Bebida Rio  
 Extrato: DCM – Coluna: acetato de etila 100%**

O espectro da figura 51 é referente ao pico do cromatograma de íons totais da figura 50.



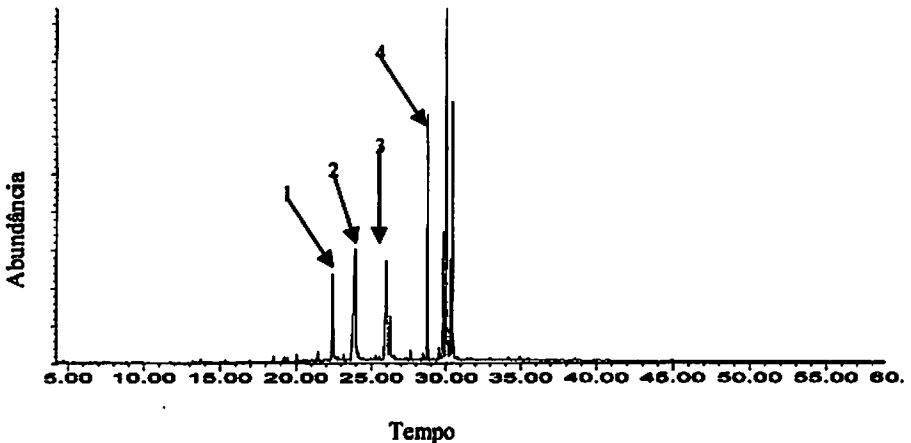
**FIGURA 51 - Espectro de massas dos picos em 22,009 e 30,700 minutos**

#### 4.2.1.4 Extrato de éter de petróleo

O extrato de éter de petróleo foi analisado na fração etanólica para as três qualidades de bebida.

##### A) Fração etanólica

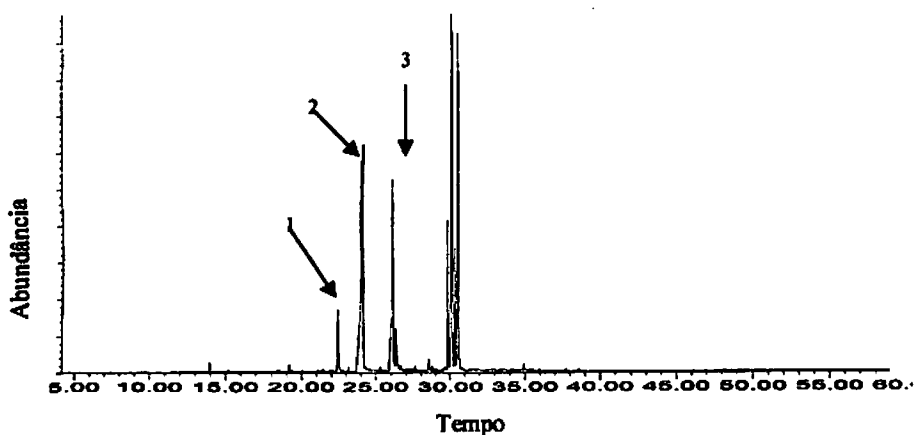
A fração etanólica foi analisada para os três tipos de café. Os cromatogramas de íons totais para as bebidas mole, dura e rio são dados nas figuras 52, 53 e 54, respectivamente. Os perfis cromatográficos das três bebidas são semelhantes, no entanto o adipato de dioctila aparece nas bebidas mole e rio e não aparece na bebida dura. Foram identificadas nas três bebidas as substâncias: ácido hexanodióico (figura 56) e ácido 9,12-octadecadienóico (figura 58). Os espectros mostrados nas figuras 55, 57, 59 e 60 são referentes a bebida mole. O espectro da figura 61 é referente a bebida dura e os espectros das figuras 62 e 63 são referentes a bebida rio.



**FIGURA 52 – Cromatograma de íons totais da Bebida Mole**

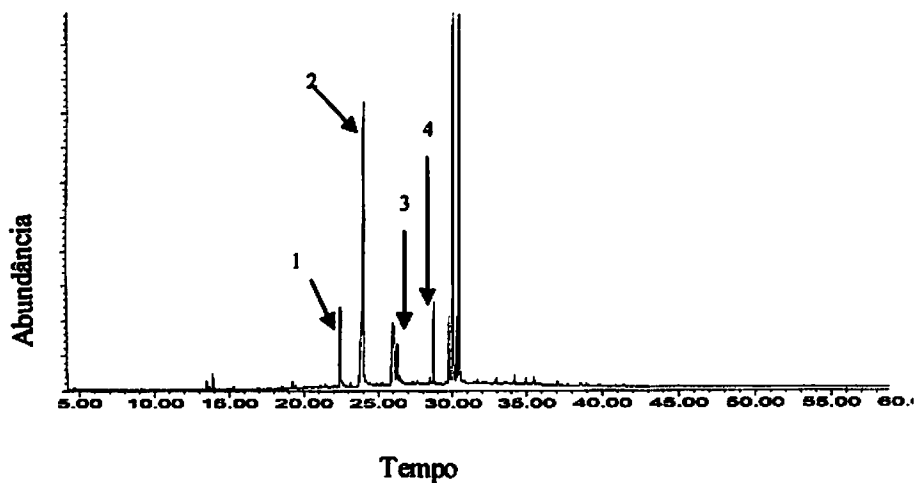
**Extrato: éter de petróleo – Coluna: etanol 100%**

1. caféina; 2. ac. hexanodióico; 3. ac. 9,12-octadecadienóico; 4. adipato de dioctila



**FIGURA 53 – Cromatograma de ions totais da Bebida Dura**  
**Extrato: éter de petróleo – Coluna: etanol 100%**

1. cafeína; 2. ac. hexanoico; 3. ac. 9,12-octadecadienoico

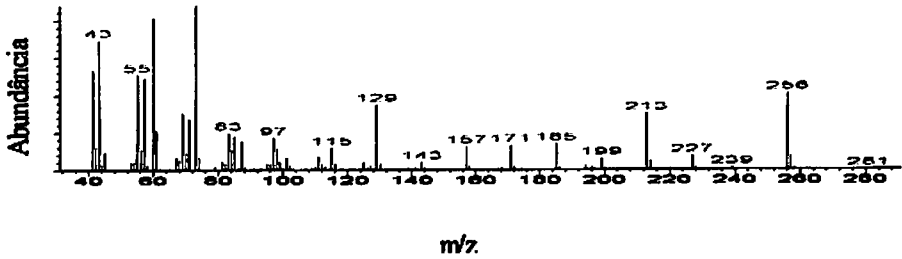


**FIGURA 54 - Cromatograma de ions totais da Bebida Rio**  
**Extrato: éter de petróleo – Coluna: etanol 100%**

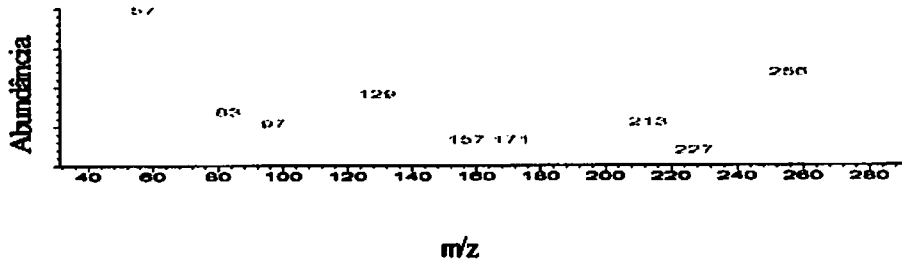
1. cafeína; 2. ac. hexanoico; 3. ac. 9,12-octadecadienoico; 4. adipato de dioctila

Os espectros das figuras de 55, 57, 59 e 60 são referentes ao cromatograma de íons totais da figura 52 (bebida mole).

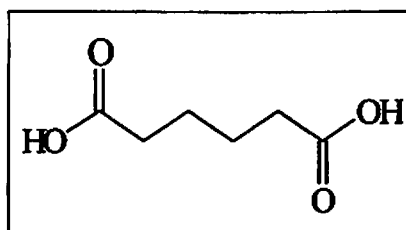
a)



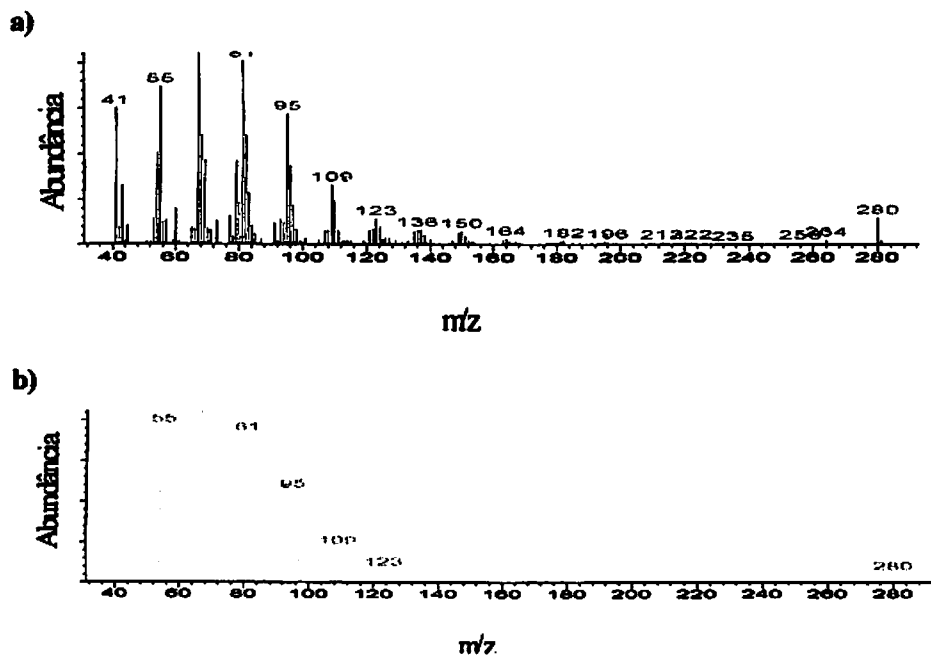
b)



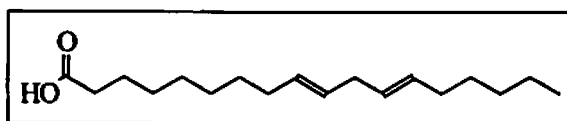
**FIGURA 55 - a) Espectro de massas do pico em 23,959 minutos;  
b) Espectro de massas do ácido hexanoicó**



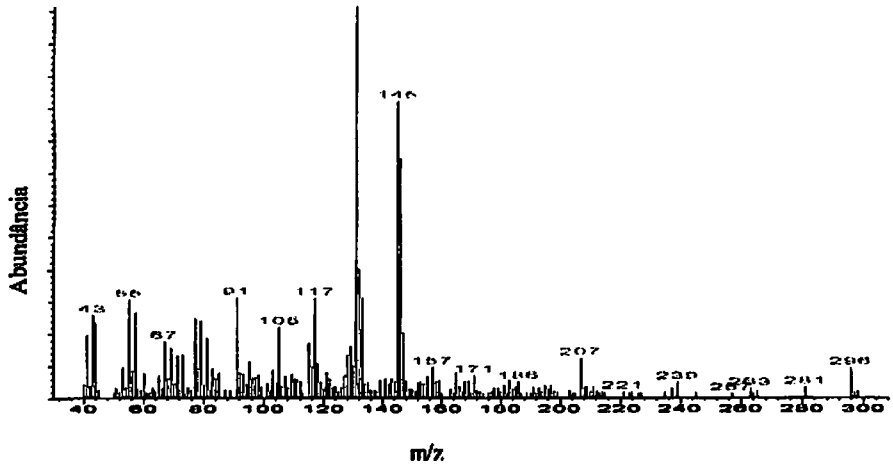
**FIGURA 56 – Estrutura química do ácido hexanodióico**



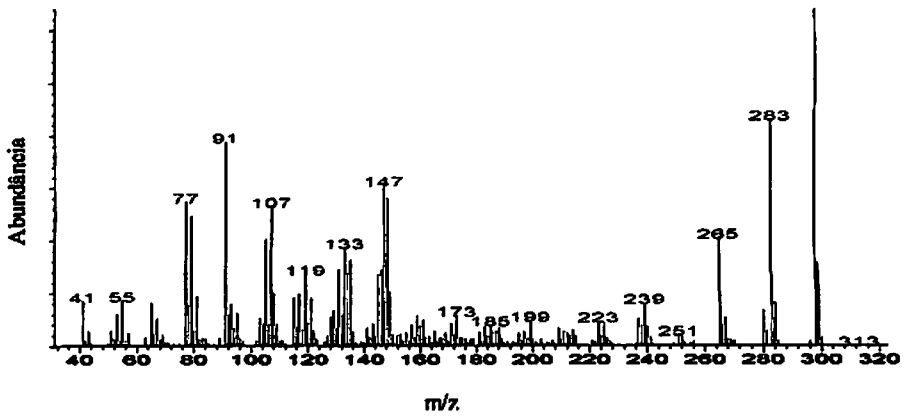
**FIGURA 57 - a) Espectro de massas do pico em 26,013 minutos;  
b) Espectro de massas do ácido 9,12-octadecadienoico  
( ácido linoleico)**



**FIGURA 58 – Estrutura química do ácido 9,12-octadecadienóico**

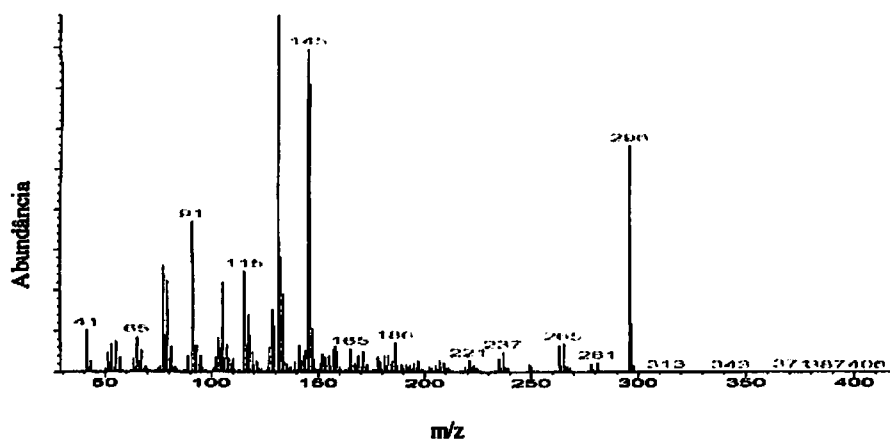


**FIGURA 59 - Espectro de massas do pico em 30,083 minutos**



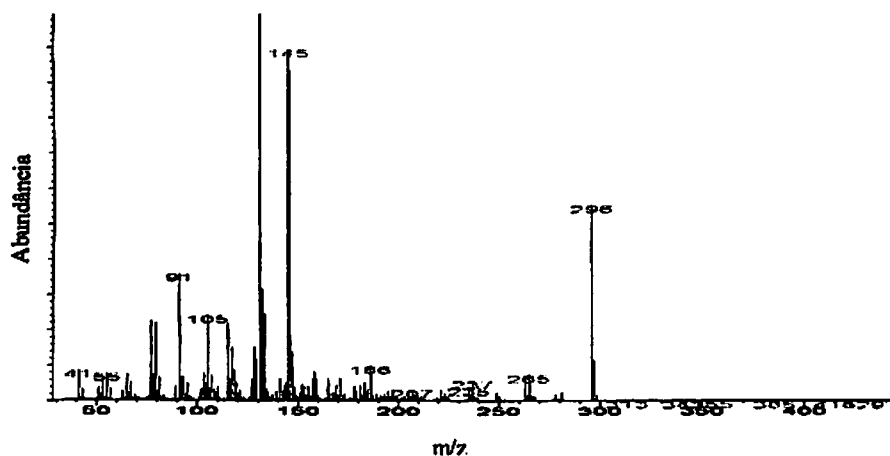
**FIGURA 60 - Espectro de massas do pico em 30,491 minutos**

O espectro da figura 61 é referente ao cromatograma de ions totais da figura 53 (bebida dura).

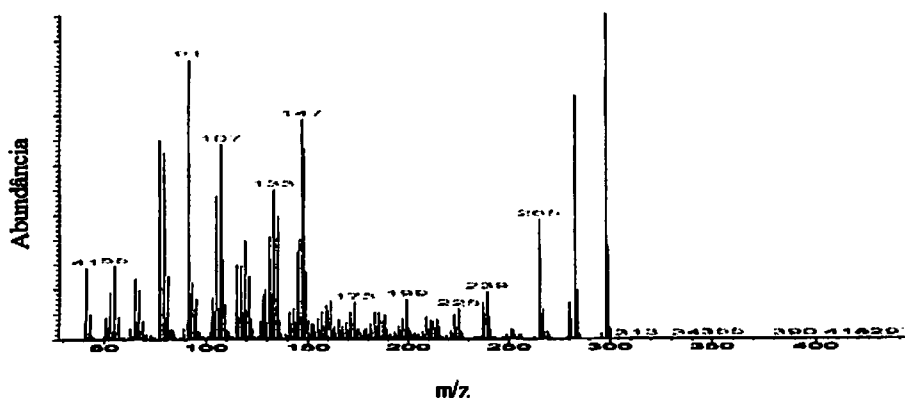


**FIGURA 61 - Espectro de massas dos picos em 30,146 e 30,554 minutos**

Os espectros das figuras de 62 e 63 são referentes ao cromatograma de ions totais da figura 54 (bebida rio).



**FIGURA 62 - Espectro de massas do pico em 30,092 minutos**



**FIGURA 63 - Espectro de massas do pico em 30,500 minutos**

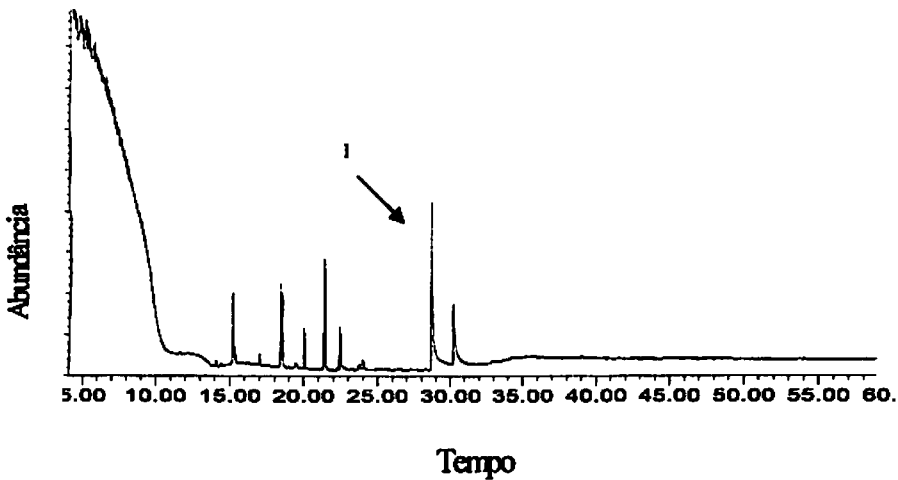
#### **4.2.2 Análise das frações da cromatografia em camada delgada**

As frações da cromatografia em coluna, subfracionadas por cromatografia em camada delgada, em placas preparativas foram também analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. A placa preparativa foi utilizada na tentativa de isolar algum componente para posterior identificação. Em virtude do grande número de frações obtidas na cromatografia líquida em coluna e da limitação de tempo para execução das análises, foram escolhidas apenas algumas frações das bebidas mole e rio.

##### **A) Bebida mole (extrato etanólico)**

A figura 64 apresenta o cromatograma de íons totais da região da cromatografia em camada delgada de  $R_f = 0,37$ , da fração etanol/acetato de etila (6:4) da cromatografia em líquida em coluna, eluída com Hexano/Acetato de Etila - 8:2 .





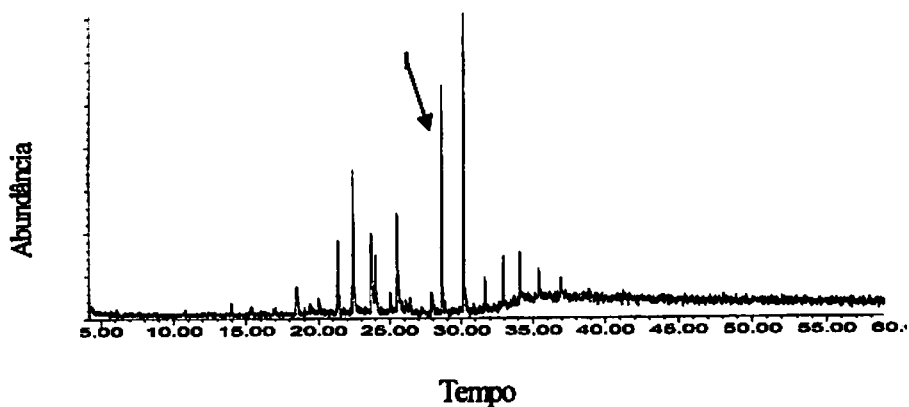
**FIGURA 64 – Cromatograma de íons totais da Bebida Mole**

**Extrato:Etanol – Coluna: etanol/acetato de etila 6:4**

**CCD: hexano/acetato de etila - 8:2 - R<sub>f</sub>: 0,37.**

1. adípato de dioctila

A figura 65 apresenta o cromatograma de íons totais da região da cromatografia em camada delgada de  $R_f = 0,68$ , da fração etanol/acetato de etila (6:4) da cromatografia em líquida em coluna, eluída com Hexano/Acetato de Etila - 8:2. A substância, cujo espectro é mostrado na figura 66 não foi identificada.



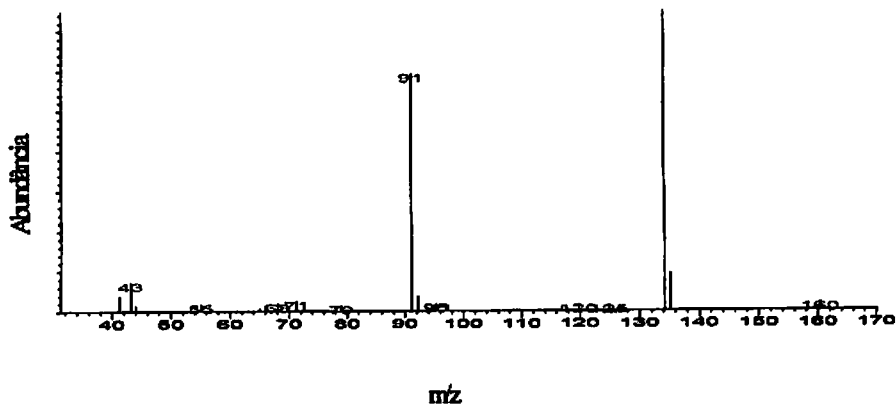
**FIGURA 65 – Cromatograma de ions totais da Bebida Mole -**

**Extrato: Etanol – Coluna: etanol/acetato de etila 6:4**

**CCD: hexano/acetato de etila 8:2- R<sub>f</sub>: 0,68**

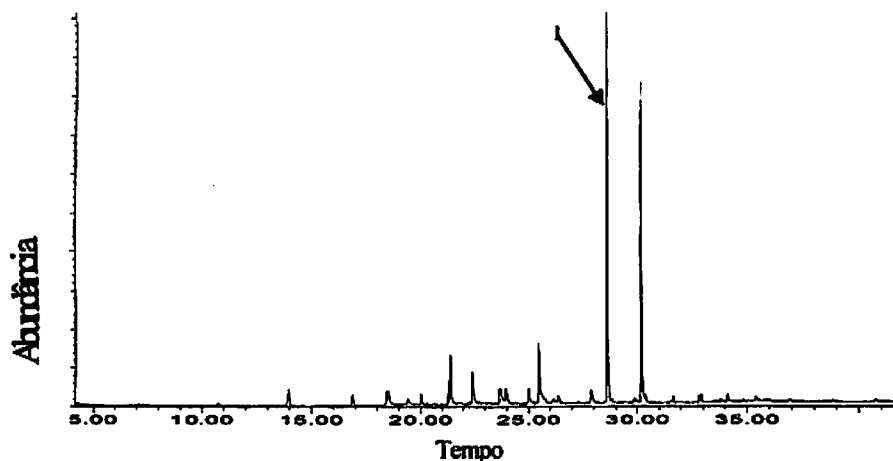
**1. adipato de dioctila**

O espectro da figura 66 é referente ao pico do cromatograma de ions totais da figura 65.



**FIGURA 66 - Espectro de massas do pico em 25,50 minutos**

A figura 67 apresenta o cromatograma de íons totais da região da cromatografia em camada delgada de  $R_f = 0,75$ , da fração etanol/acetato de etila (6:4) da cromatografia em líquida em coluna, eluída com hexano/acetato de etila - 8:2.



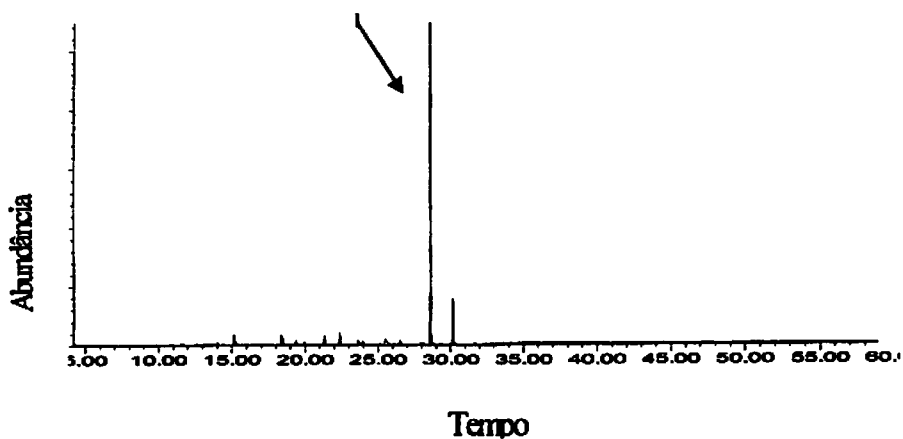
**FIGURA 67 – Cromatograma de íons totais da Bebida Mole**

**Extrato: Etanol – Coluna: etanol/acetato de etila 6:4**

**CCD: hexano/acetato de etila 8:2 -  $R_f$ : 0,75**

**1. adípato de dioctila**

A figura 68 apresenta o cromatograma de íons totais da região da cromatografia em camada delgada de  $R_f = 0,84$ , da fração etanol/acetato de etila (6:4) da cromatografia em líquida em coluna, eluída com hexano/acetato de etila - 8:2.



**FIGURA 68 – Cromatograma de íons totais da Bebida Mole**

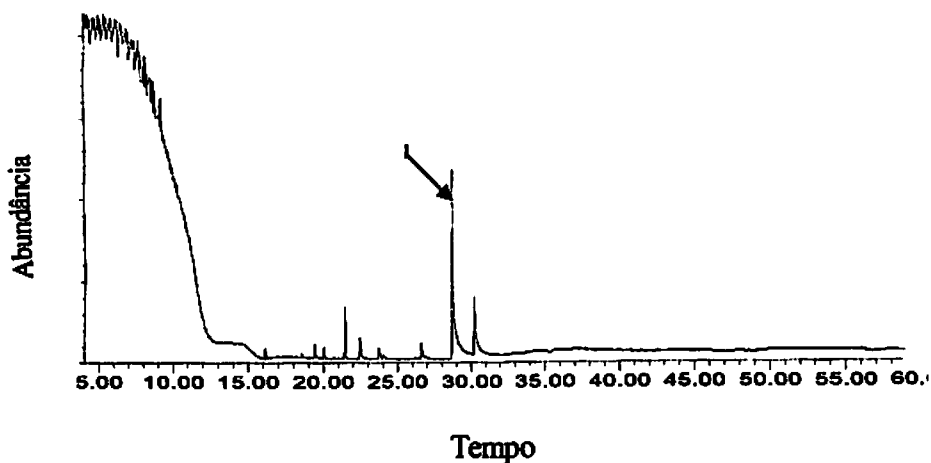
**Extrato: Etanol – Coluna: etanol/acetato de etila 6:4**

**CCD: hexano/acetato de etila 8:2- R<sub>f</sub>: 0,84**

1. adipato de dioctila

#### **B) Bebida rio (extrato etanólico)**

A figura 69 apresenta o cromatograma de íons totais da região da cromatografia em camada delgada de  $R_f = 0,65$ , da fração etanol/acetato de etila (6:4) da cromatografia em líquida em coluna, eluída com hexano/acetato de etila - 8:2. Nessa fração foi identificada a substância adipato de mono-2-etilhexila com espectro na figura 70 e estrutura química na figura 71.



**FIGURA 69 – Cromatograma de ions totais da Bebida Rio -**

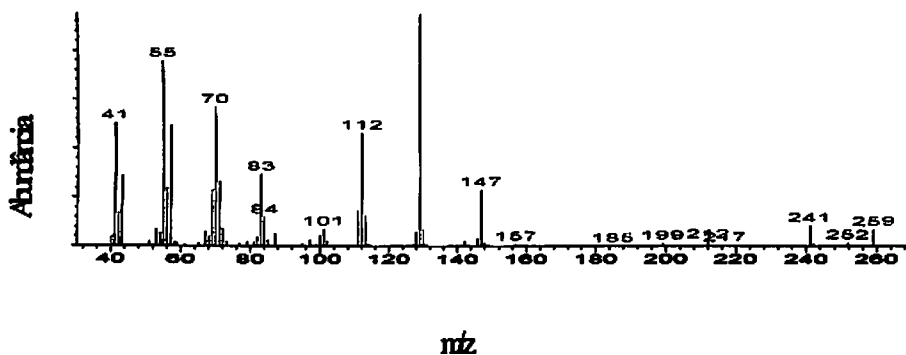
**Extrato: Etanol - Coluna: etanol/acetato de etila 6:4**

**CCD: Hexano/Acetato de Etila - 8:2 - R f: 0,65**

1. adipato de mono-2-etilhexila

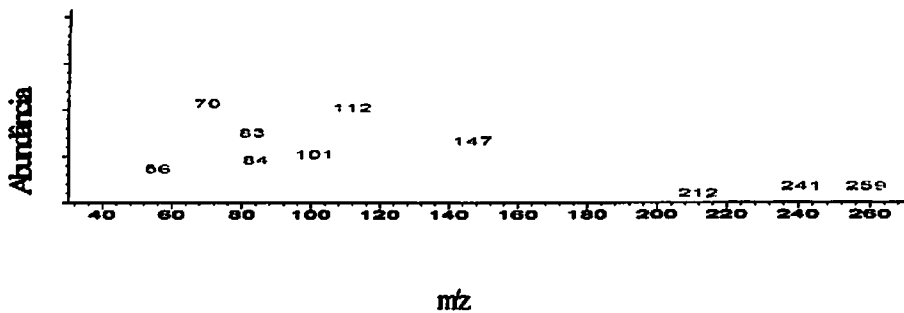
O espectro da figura 70 é referente ao pico do cromatograma de ions totais da figura 69.

a)



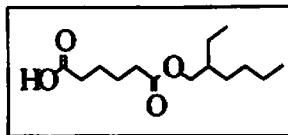
**FIGURA 70 – a) Espectro de massas do pico em 28.709 minutos;**

b)



**FIGURA 70 – Cont.**

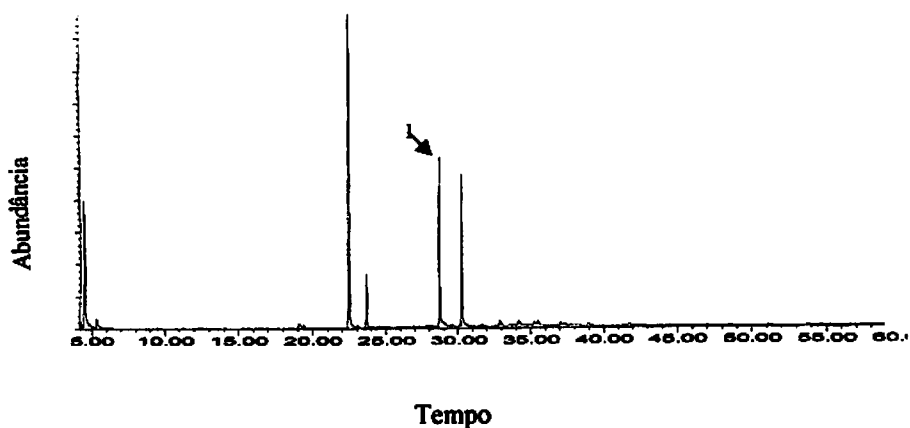
**b) Espectro de massas do adipato de mono-2-etilhexila**



**FIGURA 71 – Estrutura química do adipato de mono-2-etilhexila**

**C) Bebida mole (extrato de acetona)**

A figura 72 apresenta o cromatograma de íons totais da região da cromatografia em camada delgada de  $R_f = 0,35$ , da fração acetona/etanol (1:1) da cromatografia em líquida em coluna, eluída com hexano/diclorometano - 1:1.



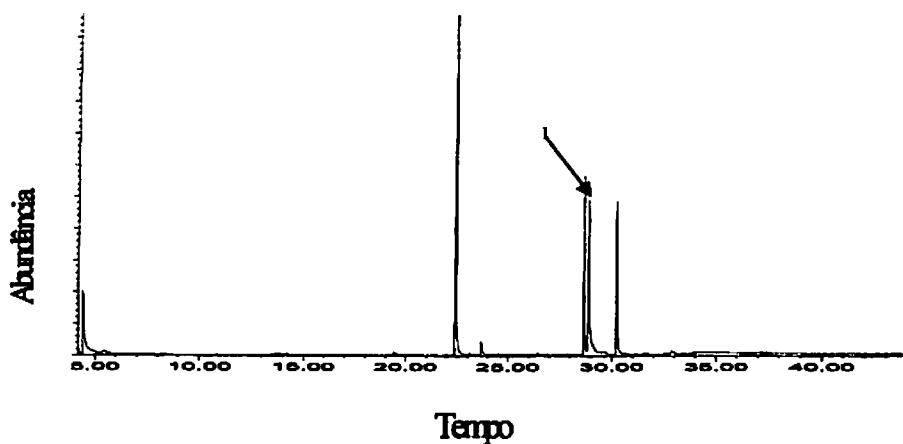
**FIGURA 72 – Cromatograma de íons totais da Bebida Mole**

**Extrato: Acetona – Coluna: acetona/etanol-1:1**

**CCD: hexano/diclorometano – 1:1 – R<sub>f</sub>: 0,35**

1. adipato de diocila

A figura 73 apresenta o cromatograma de íons totais da região da cromatografia em camada delgada de R<sub>f</sub> = 0,32, da fração acetona/etanol (1:1) da cromatografia em líquida em coluna, eluída com hexano/diclorometano – 1:1. A substância com espectro na figura 74 não foi identificada.



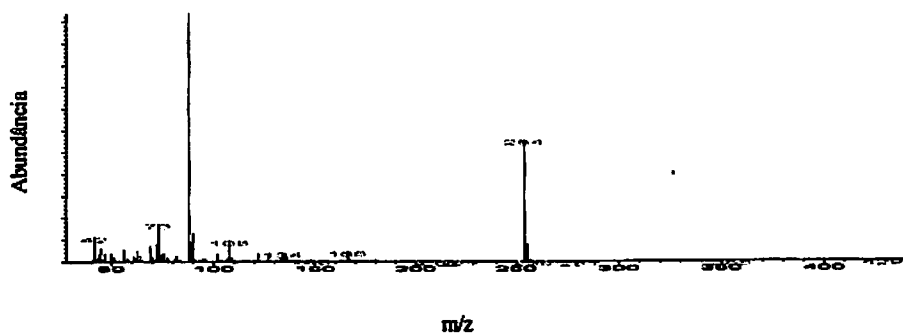
**FIGURA 73 – Cromatograma de ions totais da Bebida Mole**

**Extrato: Acetona – Coluna: acetona/etanol-1:1**

**CCD: hexano/diclorometano - 1:1- R<sub>f</sub>: 0,32**

**l. adipato de dioctila**

O espectro da figura 74 é referente ao pico do cromatograma de ions totais da figura 73.

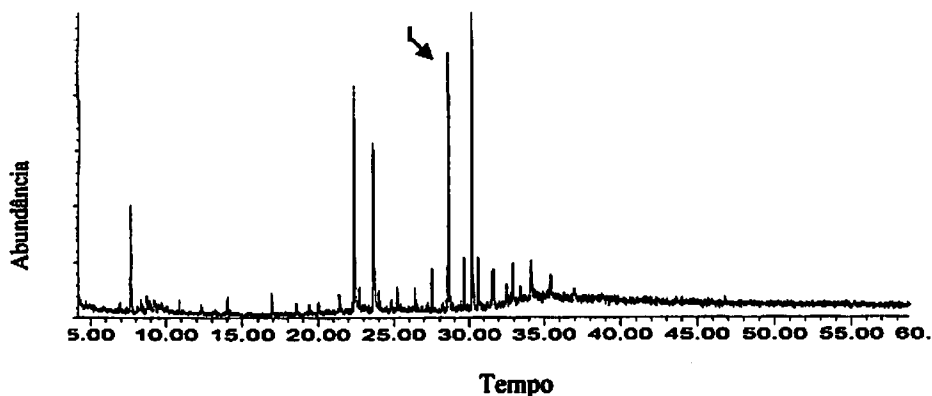


**FIGURA 74 - Espectro de massas do pico em 28,919 minutos**



#### D) Bebida mole (extrato de diclorometano)

A figura 75 apresenta o cromatograma de íons totais da região da cromatografia em camada delgada de  $R_f = 0,1$  da fração acetato de etila da cromatografia em líquida em coluna, eluída com hexano/diclorometano - 8:2.



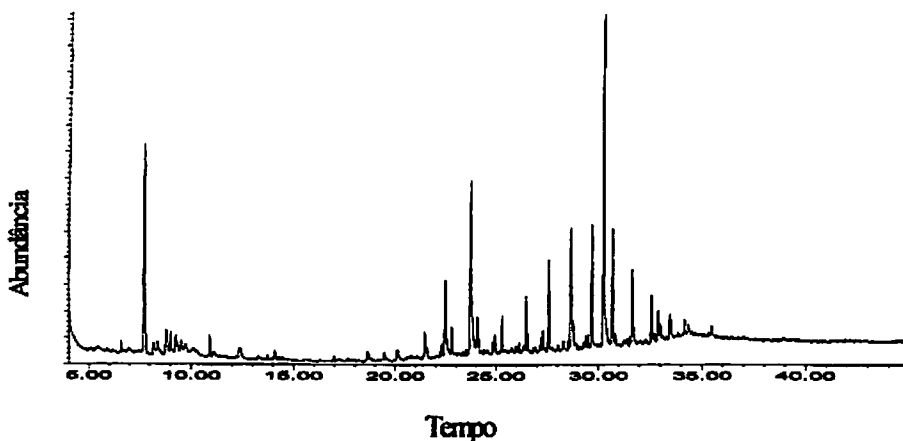
**FIGURA 75 – Cromatograma de íons totais da Bebida Mole**

**Extrato: DCM – Coluna: acetato de etila 100%**

**CCD: hexano/diclorometano - 8:2 -  $R_f$ : 0,1**

1. adípato de diocila

A figura 76 apresenta o cromatograma de íons totais da região da cromatografia em camada delgada de  $R_f = 0,67$ , da fração acetato de etila da cromatografia em líquida em coluna, eluída com Hexano/Diclorometano - 1:1



**FIGURA 76 – Cromatograma de ions totais da Bebida Mole**  
**Extrato: DCM – Coluna: acetato de etila 100%**  
**CCD: hexano/diclorometano - 8:2 - R<sub>f</sub>: 0,67**

De acordo com a biblioteca utilizada, com exceção do adipato de mono-2-etilexila (figura 71), não aparece nenhuma substância diferente daquelas identificadas nas frações da cromatografia líquida em coluna. E algumas das frações analisadas, com fatores de retenção (R<sub>f</sub>s) distintos, foi encontrada a mesma substância, como é o caso dos espectros das figuras 64, 65, 67 e 68, na fração etanólica, bebida mole eos espectros das figuras 72 e 73 , fração de acetona, bebida mole.

As tabelas 30, 31 e 32 trazem a relação das substâncias identificadas, de acordo com a biblioteca utilizada, nas três qualidades de café.

**TABELA 30 – Substâncias identificadas na bebida mole**

EXTRATO	CLC	CCD	COMPOSTO
etanol	etanol		estigmast-5,22-dien-3-ol e estigmast-5-en-3-ol
etanol	ac. etila/etanol (8:2)		cafeína
acetato de etila	etanol		adipato de dioctila
etanol	etanol/ac. etila (6:4)	hexano/ac. etila (8:2)	adipato de dioctila
acetona	acetona/etanol (1:1)	hexano/diclorometano (1:1)	adipato de dioctila
eter de petróleo	etanol		cafeína, ác. hexanodióico, ác. 9,12-octadecadienóico, adipato de dioctila

**TABELA 31 – Substâncias identificadas na bebida dura**

EXTRATO	CLC	CCD	COMPOSTO
etanol	etanol		adipato de dioctila
etanol	etanol/ac. etila (8:2)		adipato de dioctila
etanol	etanol/ac. etila (6:4)		acetato de 2-etoxietila e adipato de dioctila
diclorometano	etanol		cafeína
eter de petróleo	etanol		cafeína, ác. hexanodióico, ác. 9,12-octadecadienóico

**TABELA 32 – Substâncias identificadas na bebida rio**

EXTRATO	CLC	CCD	COMPOSTO
etanol	etanol		estigmast-5,22-dien-3-ol e estigmast-5-en-3-ol
etanol	ac. etila/etanol (8:2)		cafeína
diclorometano	etanol		2-butoxietanol, cafeína, adipato de dioctila
etanol	etanol/ac. etila (6:4)	hexano/ac. etila (8:2)	adipato de mono-2-etilexila
eter de petróleo	etanol		cafeína, ác. hexanodióico, ác. 9,12-octadecadienóico, adipato de dioctila

Podemos observar que o estigmast-5,22-dien-3-ol e o estigmast-5-en-3-ol aparece apenas nas bebidas mole e rio. Os compostos, 2-butoxietanol e o adipato de mono-2-etilexila presentes na bebida rio (tabela 32) também não aparecem nas demais bebidas.

## 5. CONCLUSÕES

A utilização da microbalança de quartzo mostrou-se viável para a diferenciação das três qualidades de café, mesmo considerando-se o fato de que as substâncias utilizadas no revestimento dos sensores químicos não foram otimizadas para a análise de café.

A análise do pó do café através da microbalança de quartzo revelou a importância da seleção adequada das substâncias sensibilizadoras. Mesmo assim, a diferenciação das qualidades de bebida pela análise do pó confirmou o potencial da técnica. Ajustes nas condições experimentais e tratamento de dados específicos certamente possibilitarão a utilização direta do pó de café para análise.

A análise dos extratos foi mais eficiente, sendo possível a diferenciação dos três tipos de bebida. O conjunto de sensores da família 1 e 3 possibilitou a diferenciação das qualidades de café. As respostas analíticas de variação máxima de frequência, observadas nos sensores resultou em perfis diferenciados para as três qualidades, destacando-se nesse conjunto o sensor 3, que apresentou maior sensibilidade aos compostos do café.

Na prospecção química executada através das técnicas cromatográficas, os quinze extratos foram fracionados por cromatografia líquida em coluna, obtendo-se um total de cento e setenta e quatro frações. Dessas frações foram escolhidas quatro para análise em cromatografia em camada delgada, resultando em mais onze subfrações.

As onze subfrações obtidas na cromatografia em camada delgada juntamente com dezessete frações da cromatografia líquida em coluna foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. As substâncias identificadas foram as seguintes: cafeína, adipato de dioctila, adipato

de monoetilexila, ácido hexanodióico, ácido 9,12-octadecadienóico, estigmast-5,22-dien-3-ol, estigmast-5-en-3-ol e 2-butoxietanol. Pelos resultados observados e através de otimização da metodologia de prospecção aqui utilizada, será possível, em continuidade a este trabalho, a identificação de substâncias que possam ser representativas de cada qualidade de café.

Além disso, considerando-se o fato de que concentrações diferentes de um composto podem implicar em diferenças na qualidade do café, a metodologia deverá contemplar também a possibilidade de uma análise quantitativa das substâncias identificadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM, H. V.; JOSEPHSON, R. V. Water-soluble protein and nonprotein components of Brazilian green coffee beans. **Journal Food Science**, Chicago, v. 40, p. 1179-1184, 1975.
- AMSTALDEN, L. C.; LEITE, F.; MENEZES, H. C. Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução e espectrometria de massas empregando um amostrador automático de "headspace". **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 123-128, jan./abr. 2001.
- BELITZ, H. D. Geschmacksaltive substanzen in kaffé. In: PROCEEDINGS OF THE 7 TH INTERNATIONAL SCIENTIFIC COLLOQUIUM ON COFFEE. HAMBURG, 7, 1976, Bremen, Proceedings of the 7 th international scientific colloquium on coffee. hamburg, Bremen, **Association Scientique Internationale du café**, 1976, p. 243-252.
- BLANK, I.; SEN, A.; GROSCH, W. Potent odorants of the roasted powder and brew of arabica coffee. **Zeitschrift fuer Lebensmittel-Untersuchung und Forshung**, Berlim, v. 195, p. 239-245, 1992.
- CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S. J. R.; CHALFOUN, S. M. Fatores que afetam a qualidade do café. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.18, n.187, 1997.
- CID, C.; SANZ, C.; ANSORENA, D.; BELLO, J. Optimizing headspace temperature and time sampling for identification of volatile compounds in ground roasted arabica coffee, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 49, p. 1364-1369, 2001.
- CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee**. Essex: Elsevier Science Publishers, U.K., v. 1, 1985.
- CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee: technology**. Londres: Elsevier Applied Science, v. 2, 1987.
- CLIFFORD, M. N.; WILLSON, K. C. **Coffee: botany, biochemistry and production of beans and beverage**. Wesport: Publishing Company, p. 457, 1985.
- COIMBRA, M. A.; NUNES, F.M. Chemical characterization of the high molecular weight material extracted with hot water from green and roasted arabica coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 49, p. 1773-1782, 2001.
- CORTEZ, J. G. Aplicação da espectroscopia fotoacústica na determinação da qualidade do café. **Cafeicultura Moderna**, Campinas, v.1 n. 2, p. 31-33, jul./ago., 1988.

DART, S. K.; NURSTEN, H. E. **Coffee Chemistry**. Elsevier Applied Science Publishers, London, v.1, p. 250, 1985.

ENGELHARDT, U. H.; GINZ, M. Identification of proline-based diketopiperazines in roasted coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 48, p. 3528-3532, 2000.

FERIA-MORALES, A. M. **Changes in cup quality when using innovative field practices**, Londres: International Coffee Organization, p. 2-8, 1990.

FLEISCHER, M.; SIMON, E.; RUMPEL, E.; ULMER, H.; HARBECK, M.; WANDEL, M.; FIETZEK, C.; WEIMAR, U.; MEIXNER, H. Detection of volatile compounds correlated to human diseases through breath analysis with chemical sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, Lausanne, v. 83, p. 245-449, 2002.

FOBÉ, L. A.; NERY, J. P.; TANGO, J. S. Influência do grau de torração sobre a composição química do café. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 2, p. 251-268, 1968.

GUADAGNI, D.G.; BUTERRRY, R.G.; HARRIS, J. **Coffee Chemistry**. Londres: Elsevier Applied Science Publishers, v. 1 p. 262, 1985.

GONZÁLES, A. G.; MARTÍN, M. J. PABLOS, F.; VALDENEBRO, M.S.; LEÓN-CAMACHO.M. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation. **Talanta**, Amsterdam, v. 54, p. 291-297, 2001.

GONZÁLES, A. G.; MARTÍN, M. J.; PABLOS, F. Characterization of arabica and robusta roasted coffee varieties and mixture resolution according to their metal content. **Food Chemistry**, Oxford, v. 66, p. 365-370, 1999.

GROSCH, W. Instrumental and sensory analysis of coffee volatiles. In: **INTERNATIONAL SCIENTIFIC COLLOQUIUM ON COFFEE**, 16, 1995, Kioto, 16th international scientific colloquium on coffee. Kioto: editora [s.n.], 1995.

HE, X.; WANG, C.; CHEN, F. Kinetic detection of benzene/chloroform and toluene/chloroform vapors using a single quartz piezoelectric crystal coated with calyx[6]arene, **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 22064, p. 1-8, 2002.

HOLSCHER, W.; VITZTHUM, O. G.; STEINHART, H. Identification and sensorial evaluation of aroma-impact compounds in roasted colombian coffee. **Café Cacao Thé**, Paris, v. 34, p. 205-212, 1990.



HOLSCHER, W., VITZTHUM, O. G.; STEINHART, H. Investigation of roasted coffee freshness with an improved headspace technique. **Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung**, Berlin v. 195, p. 33-38, 1992.

MAGA, J. A. Pyridines in Foods. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. Washington, v. 29, p. 895-898, 1981.

MARTIN, M. J.; GONZÁLES, A. G.; PABLOS, F.; LEON-CAMACHO, M.; VALDENEBRO, M. S. HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters, **Food Chemistry**, Oxford, v. 73, p. 93-101, 2001.

MORIIZUMI, T.; NAKAMOTO, T.; SAKUBA, Y. **Sensor and Sensory Systems for an Electronic Nose**. London: Gardner, p. 217, 1992.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Organic Chemistry**. New Jersey: Prentice Hall International, p. 657, 1992.

NIKOLOVA-DAMYAKOVA, B.; VELIKOVA, R.; JHAM, G. N. Lipid classes, fatty acid composition and triacylglycerol molecular species in crude coffee beans harvested in Brazil. **Food Research International**, Amsterdam, v. 31, p. 479-486, 1998.

RAMOS, W. O mercado interno e a qualidade do café. **EPAMIG- Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 18, n.187, p 73-76, 1997. Entrevista.

SANTOS, T. A. P. R.; DUARTE, A. C.; OLIVEIRA, J. A. B. P. A gas chromatography quartz crystal microbalance for speciation of nitroaromatic compounds in landfill gas. **Talanta**, Amsterdam, v. 54, p. 383-388, 2001.

SARRAZIN, C.; LE QUERE, JEAN-LUC.; GRETSCH, C.; LIARDON, R.; Representativeness of coffee aroma extracts: a comparison of different extraction methods. **Food Chemistry**, Oxford, v. 70, p. 99-106, 2000.

SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Analysis of roasted coffee powders and brews by gas chromatography- olfactometry of headspace samples, **Lebensmittel Wissenschaft und Technology**, London, v.28, p. 310-313, 1995.

SHIMODA, M.; SHIBAMOTO, T. Isolation and identification of "headspace" volatiles from brewed coffee with an on-column GC/MS method. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 38, p. 802-804, 1990.

SAUERBREY, G. Verwendung von schwingquarzen wägun dünner schichten und zur mikrowägun. **Zeitschrift für Physik**, v. 155, n. 2, p. 206, 1959.

SILWAR, R.; BENDIG, G.; KAMPERSCHESER, H.; TRESSL, R.  
Gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersuchungen des rostkaffeearomas,  
**Chemie, Microbiologie der Lebensmittel**, Berlin, v. 10, p. 176-187, 1987.

SIVETZ, M.; DESROSIER, N. W. **Coffee tecnology**. Westport: AVI, 1979.

TOLEDO, J. L. B.; BARBOSA, A. T. **Classificação e degustação do café**. Rio de Janeiro: Sebrae, 1998.

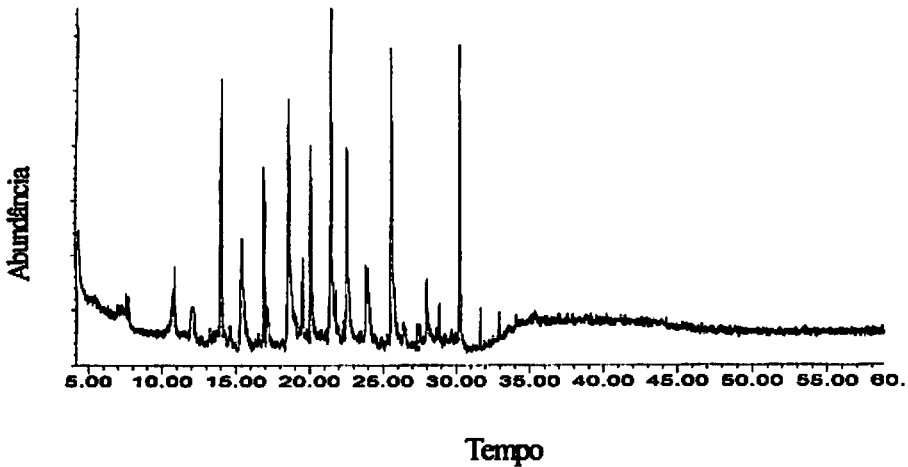
VARNAM, A. H.; SUTHERLAND, J. P. **Bebidas, Tecnologia, Química y Microbiología**., Zaragoza:Acibia, 1997.

ZILBERMAN, G. The adsorption of t-butanol on gold – an electrochemical and electrochemical quartz microbalance study. **Jr. Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 502, p. 100-108, 2001.

WEI, H. M.; WANG, L. S.; XING, W. L.; ZHANG, B. G.; LIU, C. J.; FENG, J. X. An application of artificial neural networks simultaneous determination of the concentration of sulfur dioxide and relative humidity with a single coated piezoelectric crystal. **Anal. Chem.**, Whashington, v. 69, p. 699-702, 1997.

## ANEXO

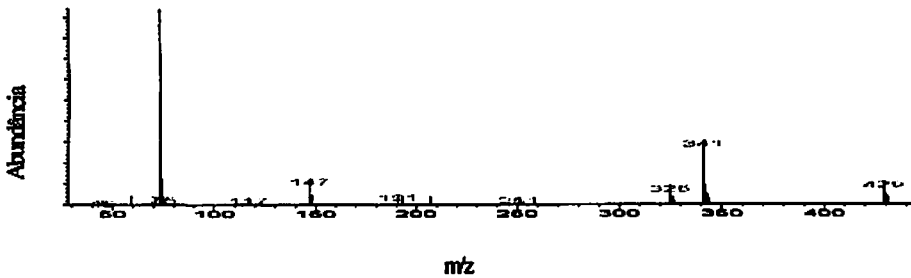
### 1. Resíduo do etanol (solvente concentrado do extrator)



**FIGURA A1 – Cromatograma de íons totais do resíduo do etanol**

Os espectros das figuras de A2 a A7 são referentes aos picos do cromatograma de íons totais da figura A1.

a)



**FIGURA A2 - a) Espectro de massas do pico em 14.035 minutos;**

b)

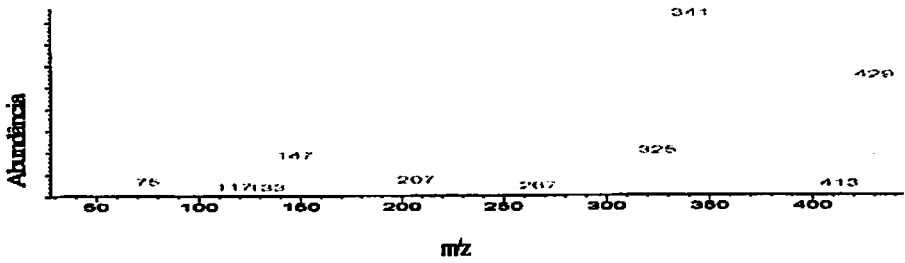


FIGURA A2 - Cont.

b) Espectro de massas do dodecametil-ciclohexasiloxano

a)

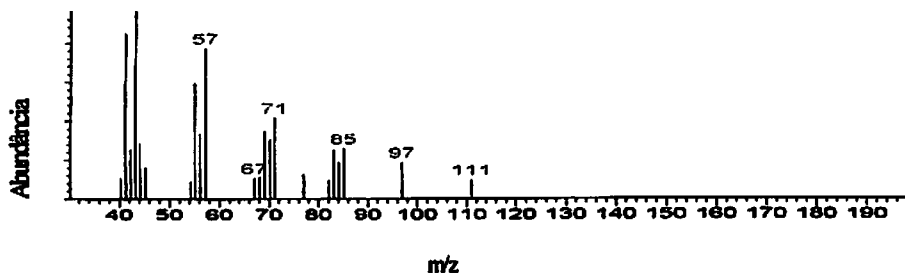
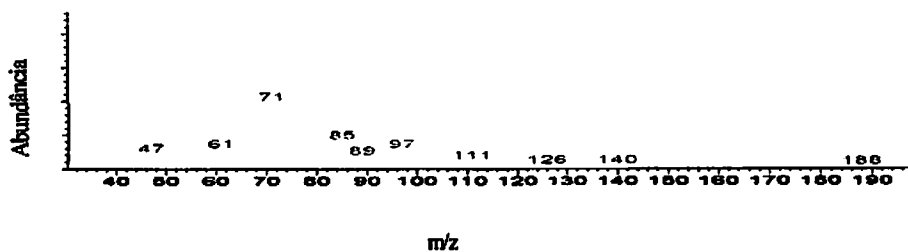


FIGURA A3 - a) Espectro de massas do pico em 15,387 minutos

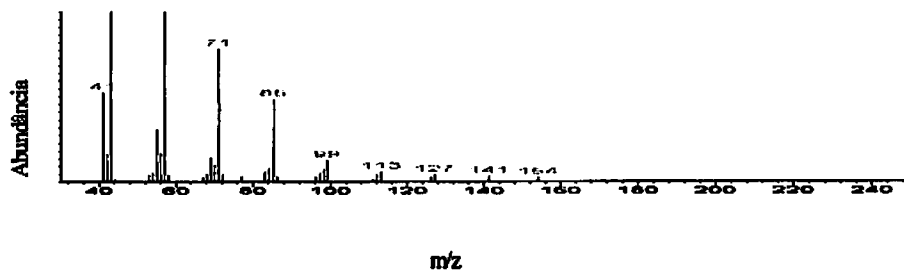
b)



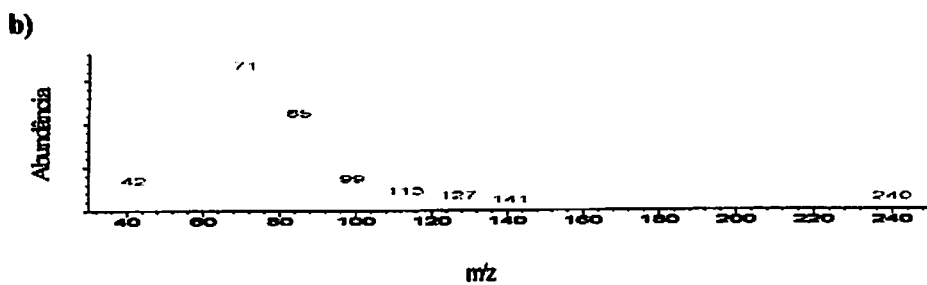
**FIGURA A3 - Cont.**

**b) Espectro de massas do 1-fluór-dodecano**

a)

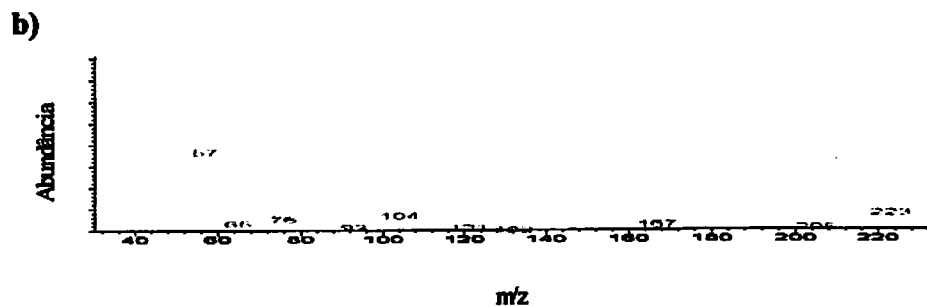
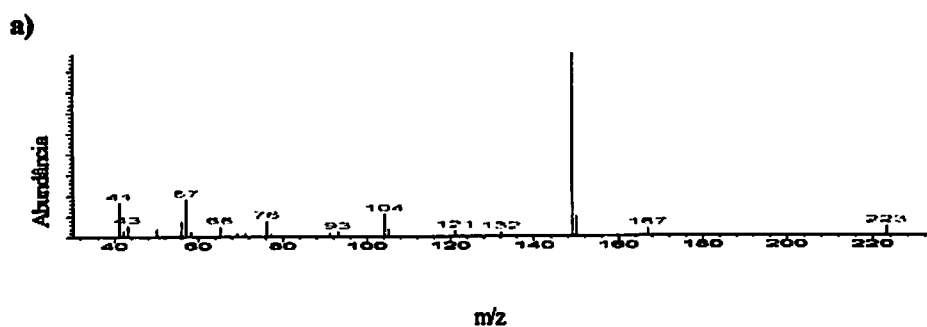


**FIGURA A4 – a) Espectro de massas do pico em 21,411 minutos;**



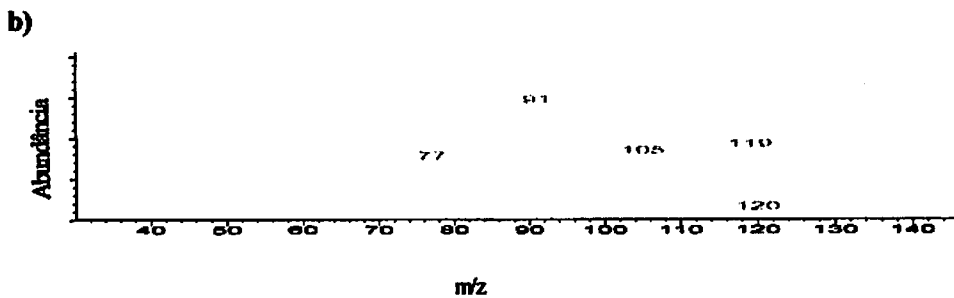
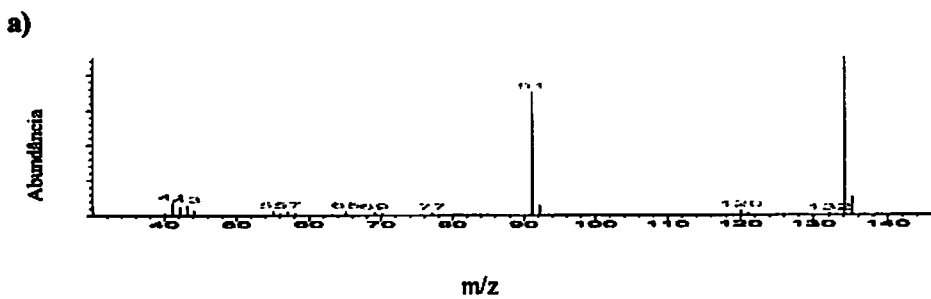
**FIGURA A4 – Cont.**

**b) Espectro de massas do heptadecano**

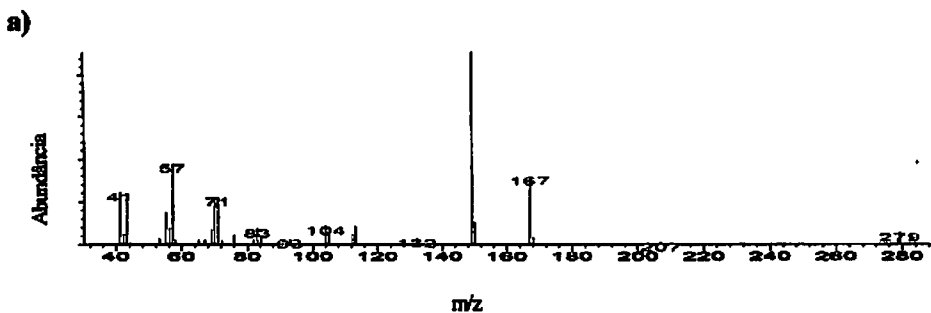


**FIGURA A5 - a) Espectro de massas do pico em 22,470 minutos;**

**b) Espectro de massas do ftalato de di-2-metipropila**

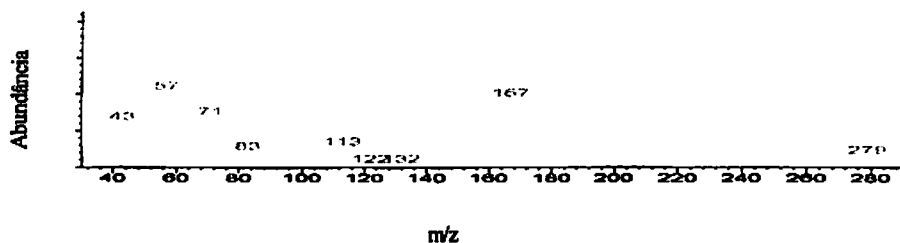


**FIGURA A6 - a) Espectro de massas do pico em 25,520 minutos;  
b) Espectro de massas do 2,7-dimetil-2,6-octadien-4-ino**



**FIGURA A7 - a) Espectro de massas do pico em 30,216 minutos;**

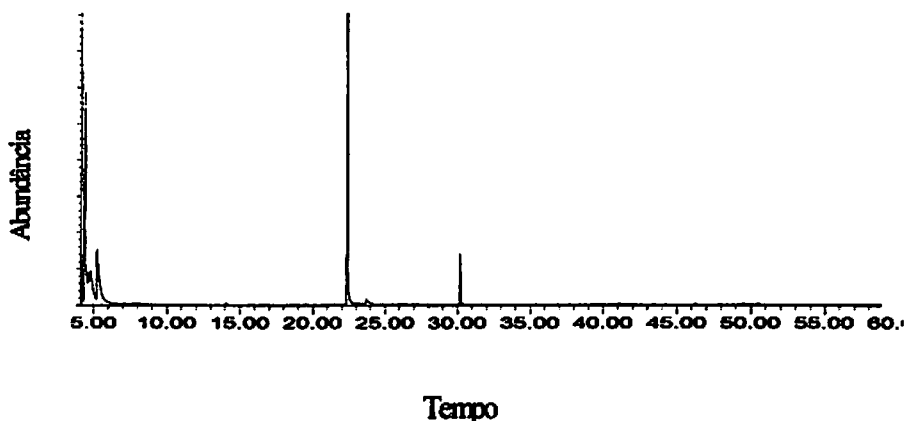
b)



**FIGURA A7 - Cont.**

**b) Espectro de massas do ftalato de di-2-etilexila**

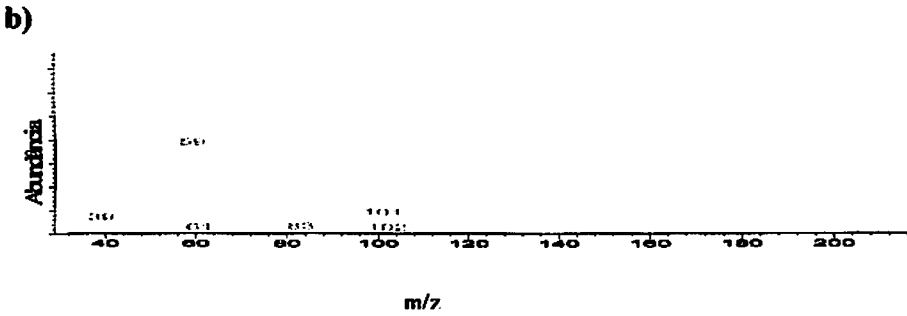
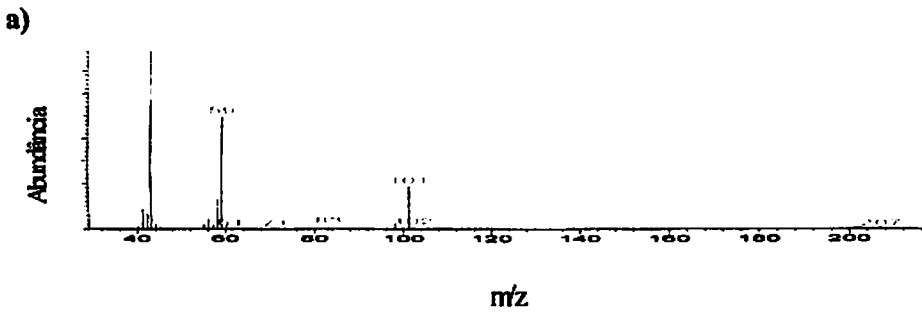
**2. Resíduo do solvente acetona (solvente concentrado do extrator)**



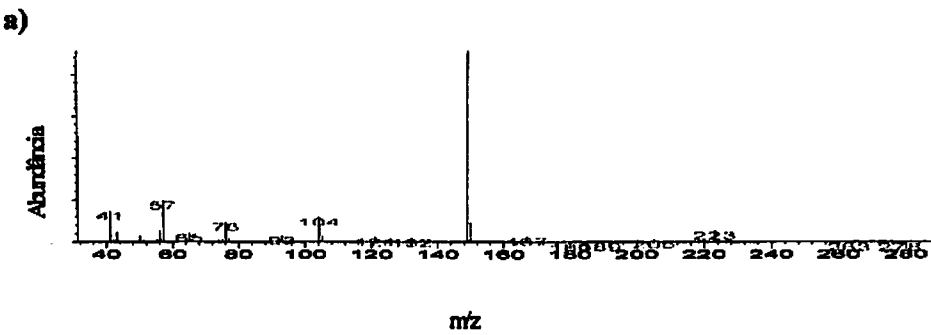
**FIGURA A8 – Cromatograma de ions totais do resíduo da acetona**

Os espectros das figuras A9 e A10 são referentes aos picos do cromatograma de ions totais da figura A8.



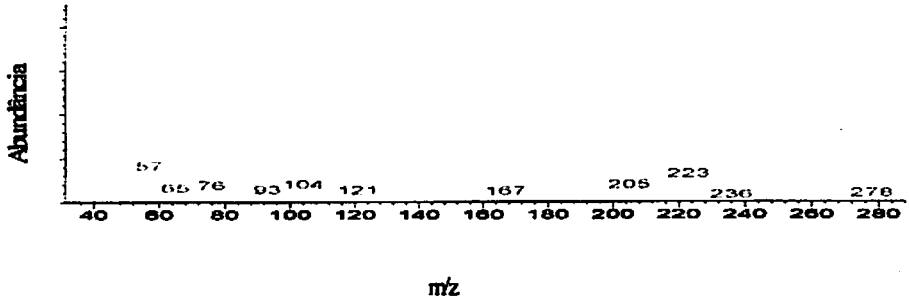


**FIGURA A9 – a) Espectro de massas do pico em 4,388 minutos;  
b) Espectro de massas do 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona**



**FIGURA A10 – a) Espectro de massas do pico em 22,382 minutos;**

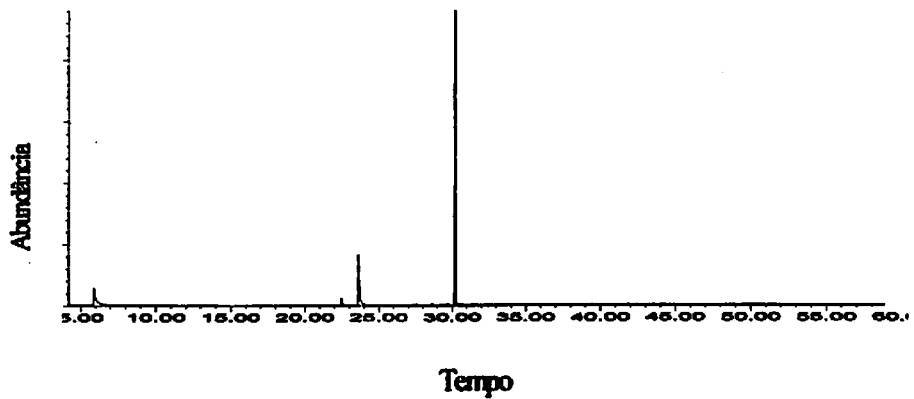
b)



**FIGURA A10 – Cont.**

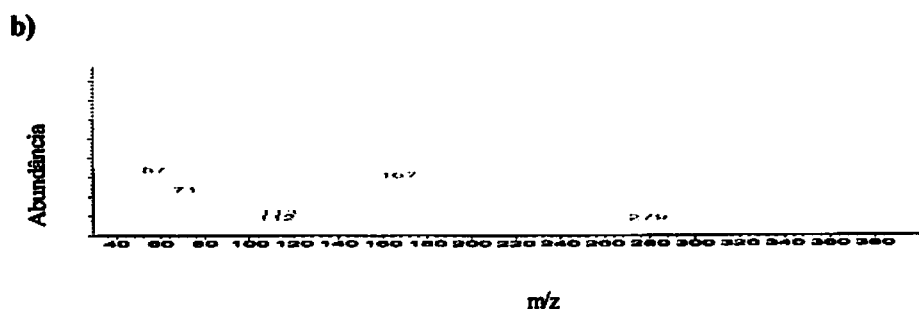
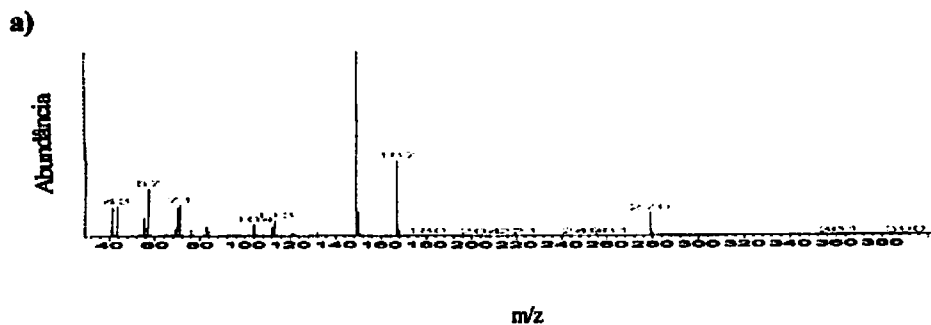
**b) Espectro de massas do ftalato de di-2-metilpropila**

**3. Resíduo do solvente acetato de etila (solvente concentrado do extrator)**



**FIGURA 11A – Cromatograma de íons totais do resíduo do acetato de etila**

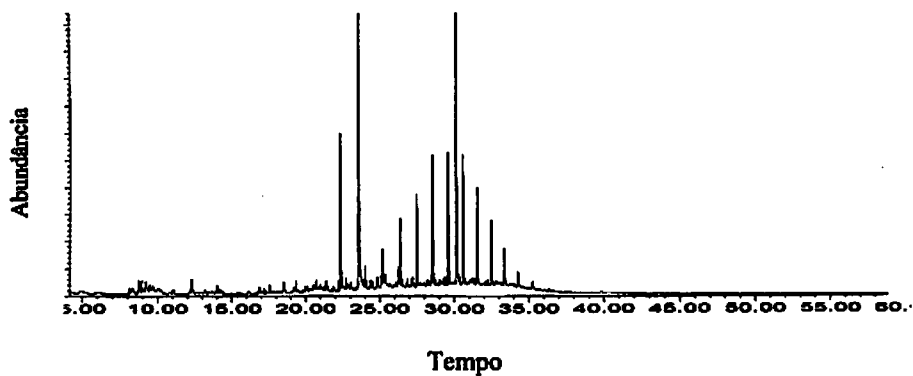
O espectro da figura A12 é referente ao pico do cromatograma de íons totais da figura A11.



**FIGURA A12 – a) Espectro de massas do pico em 30,225 minutos;**

**b) Espectro de massas do ftalato de di-2-etilexila**

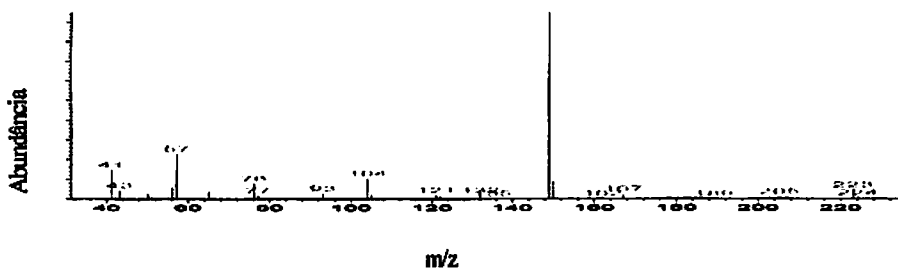
#### **4. Resíduo do solvente diclorometano (solvente concentrado do extrator)**



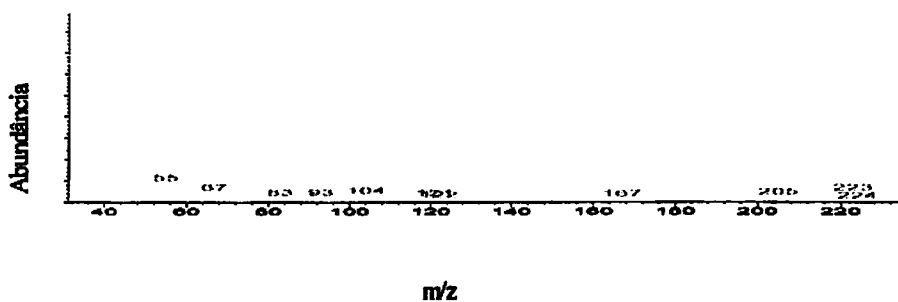
**FIGURA A13 – Cromatograma de íons totais do resíduo do diclorometano**

Os espectros das figuras de A14 a A22 são referentes aos picos do cromatograma de íons totais da figura A13.

a)

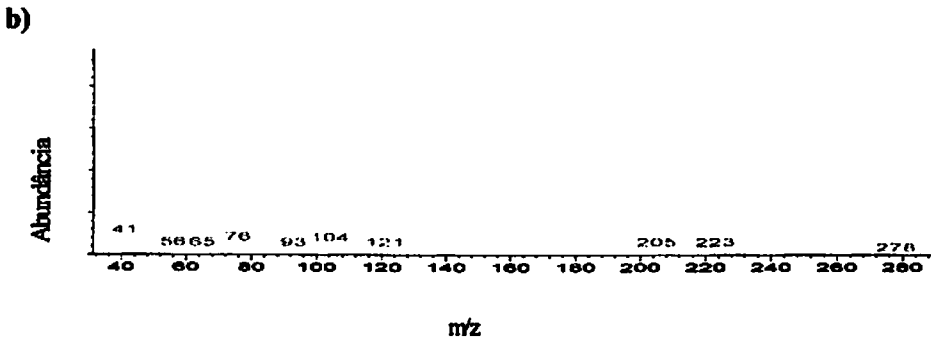
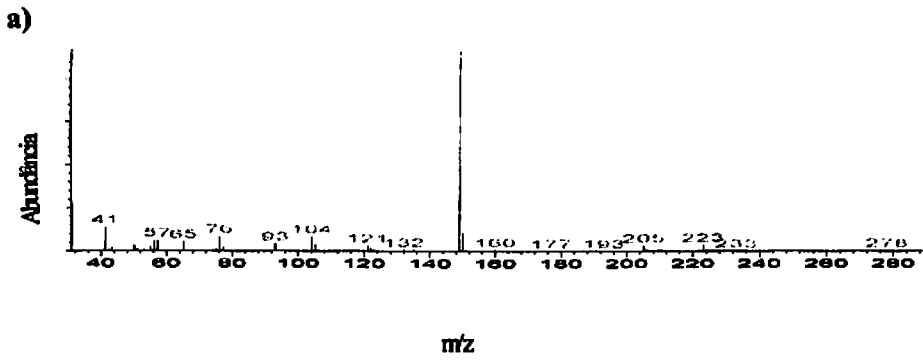


b)

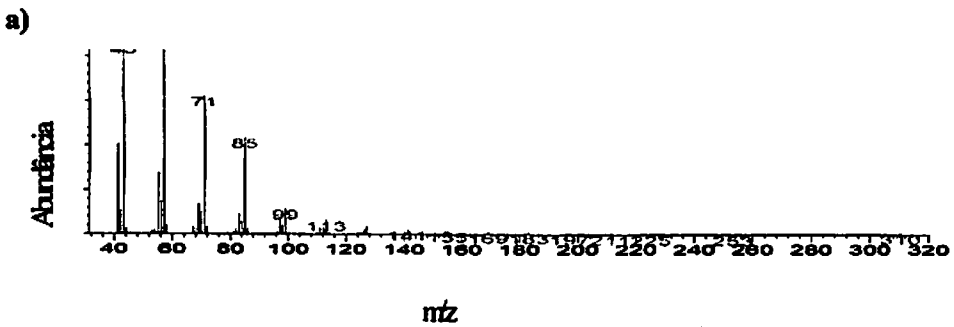


**FIGURA A14 – a) Espectro de massas do pico em 22,356 minutos;**

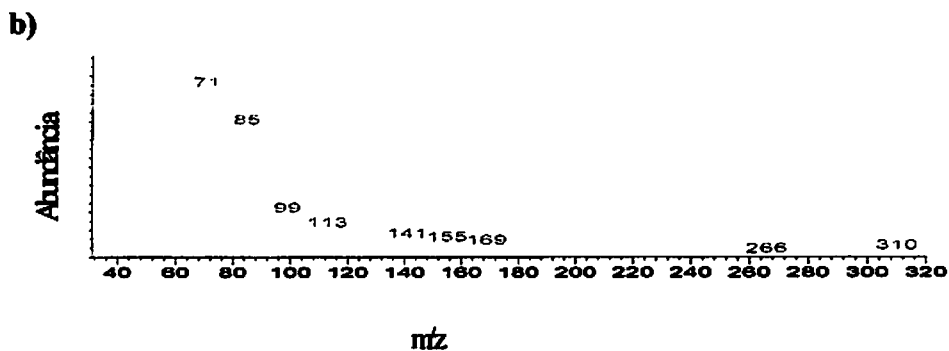
**b) Espectro de massas ftalato de butilcicloexila**



**FIGURA A15 - a) Espectro de massas do pico em 23,594 minutos;  
b) Espectro de massas do ftalato de dibutila**

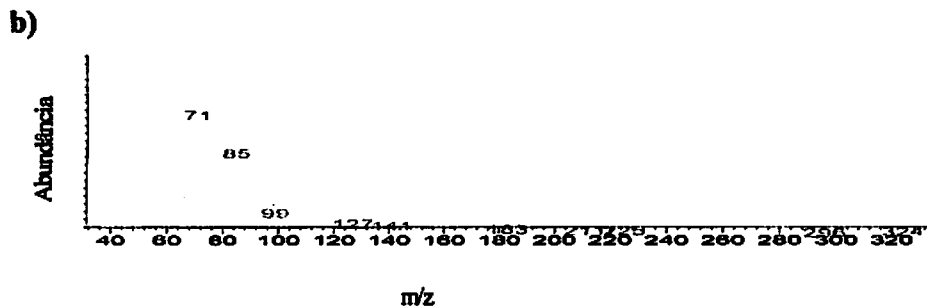
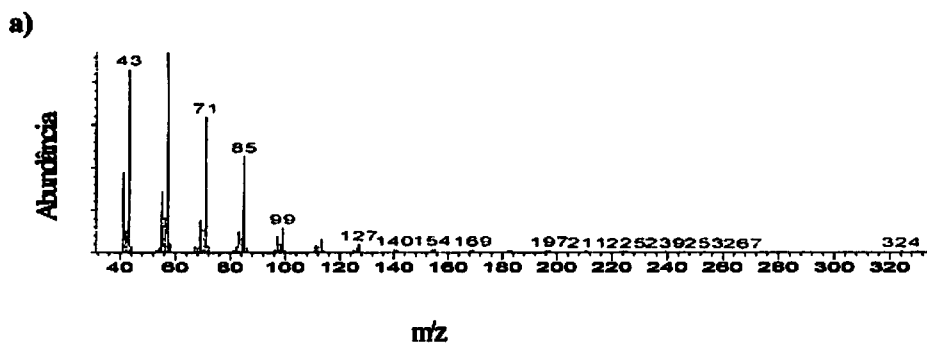


**FIGURA A16 - a) Espectro de massas do pico em 26,376 minutos**



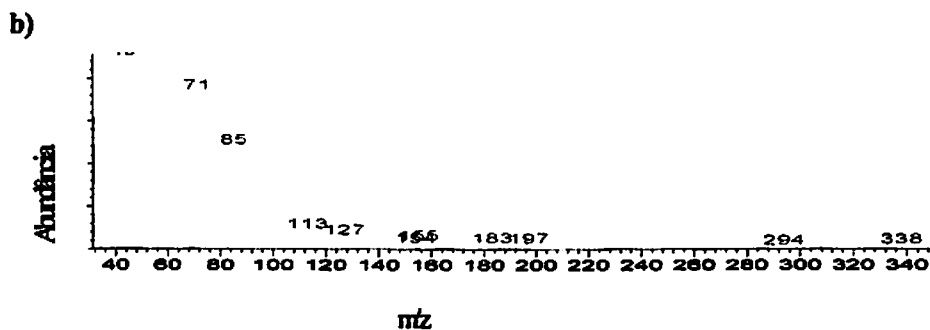
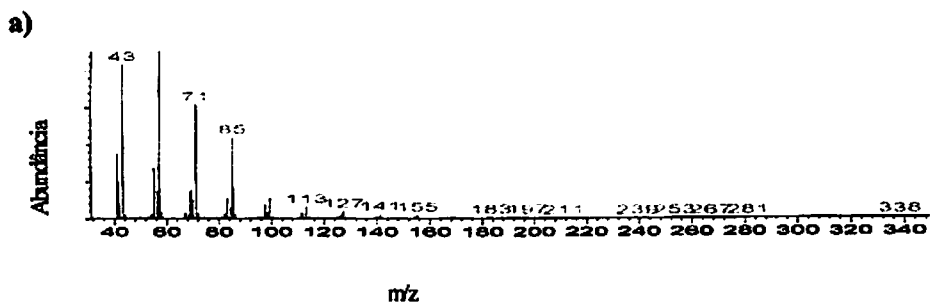
**FIGURA A16 - Cont.**

**b) Espectro de massas do docosano**



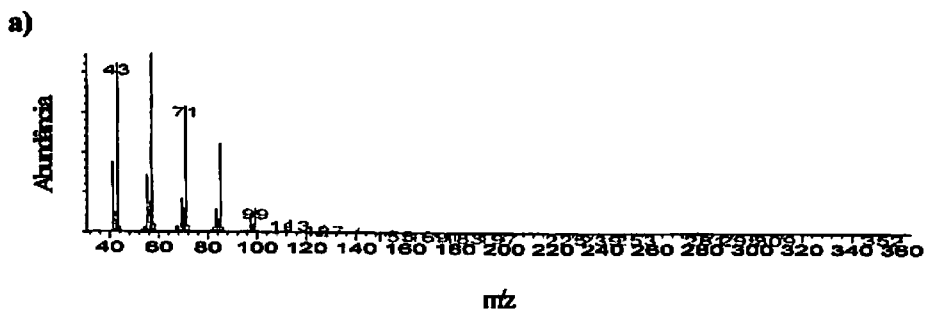
**FIGURA A17 – a) Espectro de massas do pico em 27,499 minutos;**

**b) Espectro de massas do tricosano**



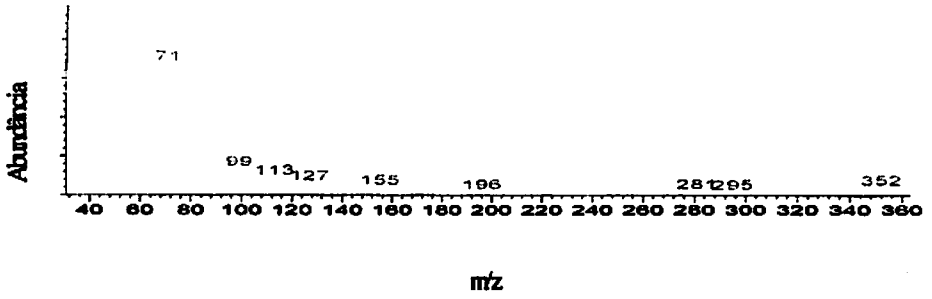
**FIGURA A18 - a) Espectro de massas do pico em 28,584 minutos;**

**b) Espectro de massas do tetracosano**



**FIGURA A19 - a) Espectro de massas do pico em 29,617 minutos;**

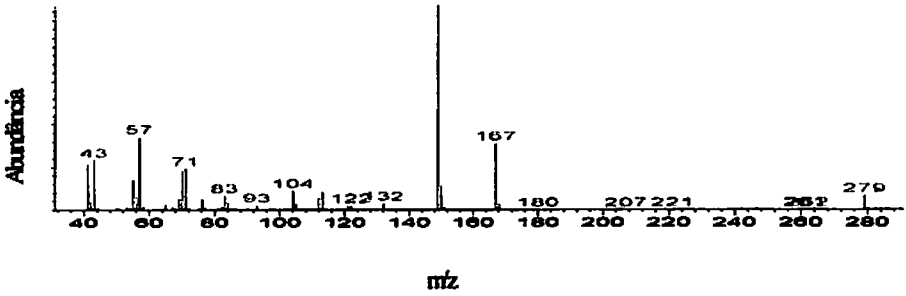
b)



**FIGURA A19 – Cont.**

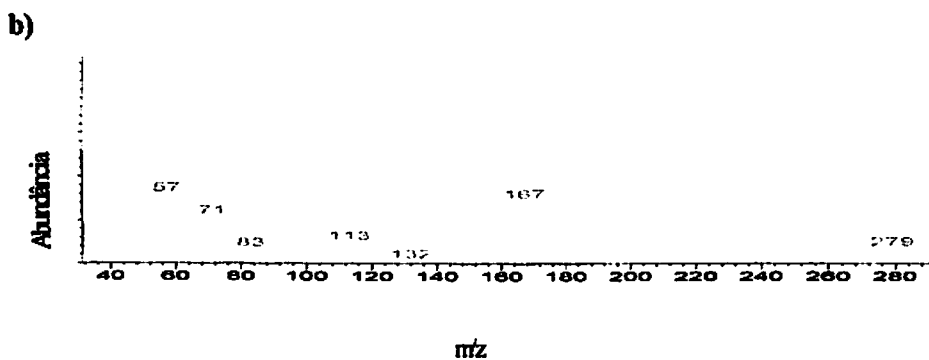
**b) Espectro de massas do pentacosano**

a)



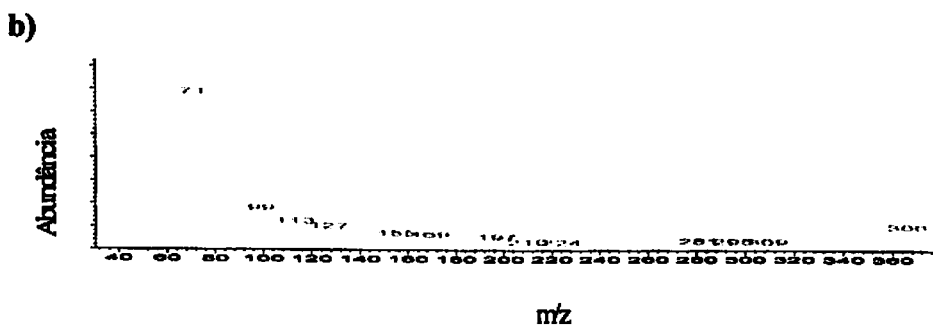
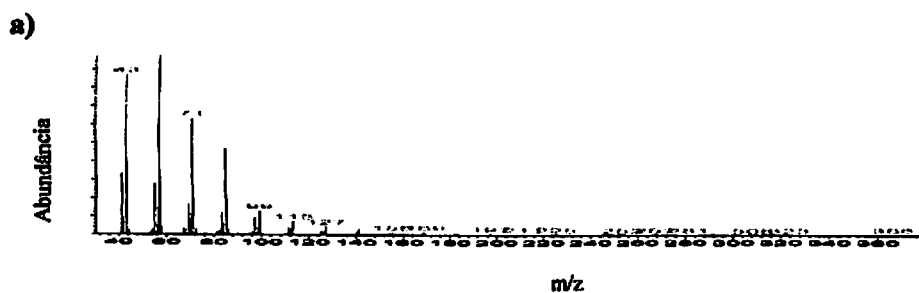
**FIGURA A20 – a) Espectro de massas do pico em 30,179 minutos;**





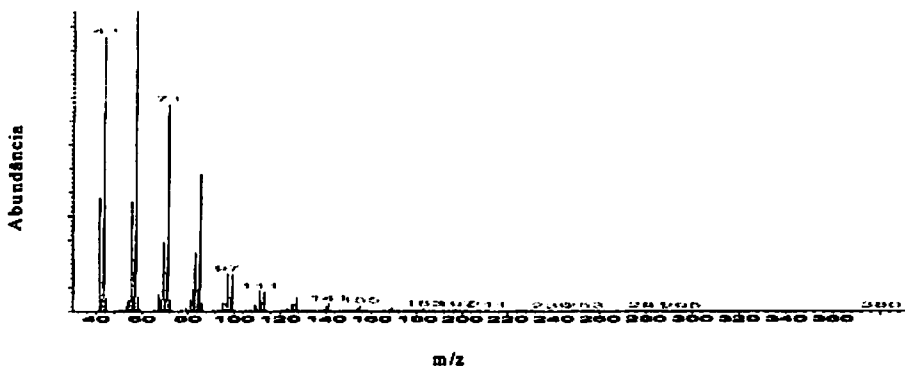
**FIGURA A20 – Cont.**

**b) Espectro de massas do ftalato de di-2-etilexila**



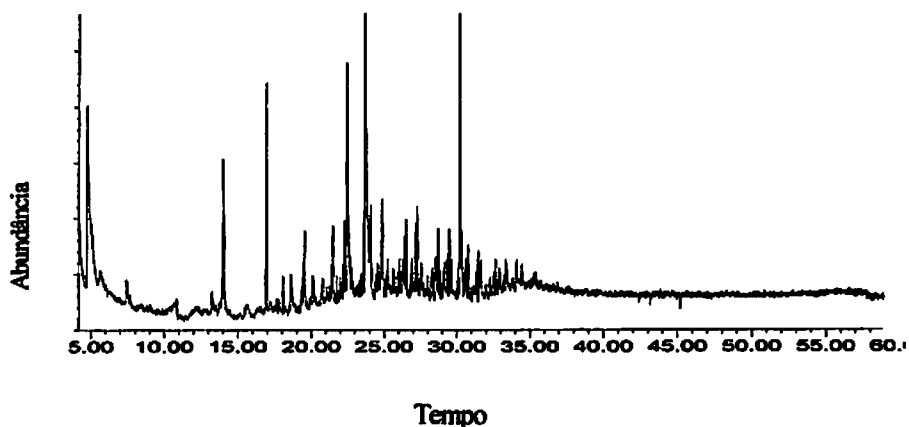
**FIGURA A21 – a) Espectro de massas do pico em 30,613 minutos**

**b) Espectro de massas do hexacosano**



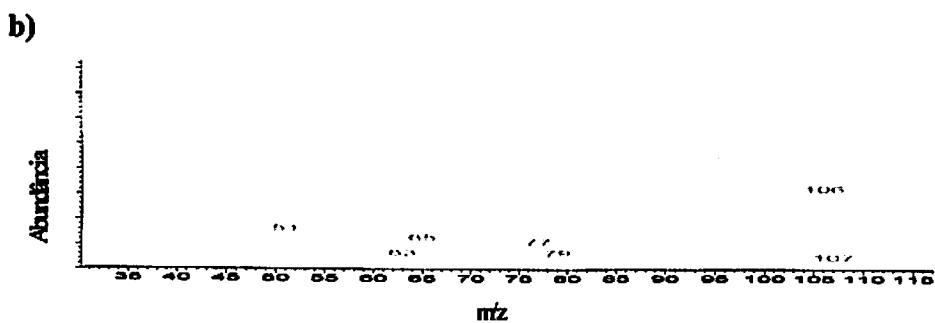
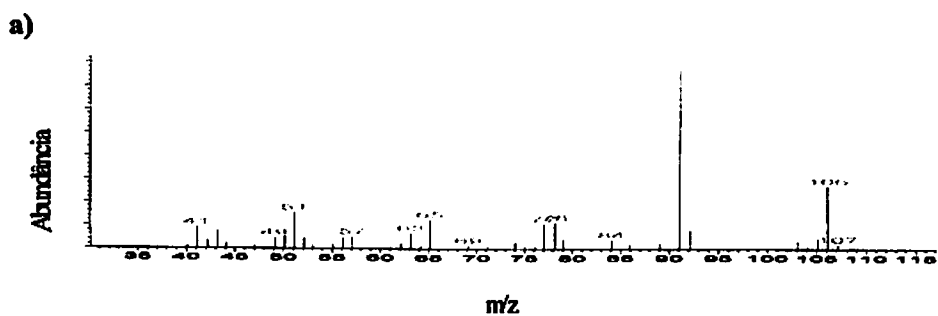
**FIGURA A22 – Espectro de massas do pico em 31,570 minutos**

**5. Resíduo do solvente éter de petróleo (solvente concentrado do extrator)**

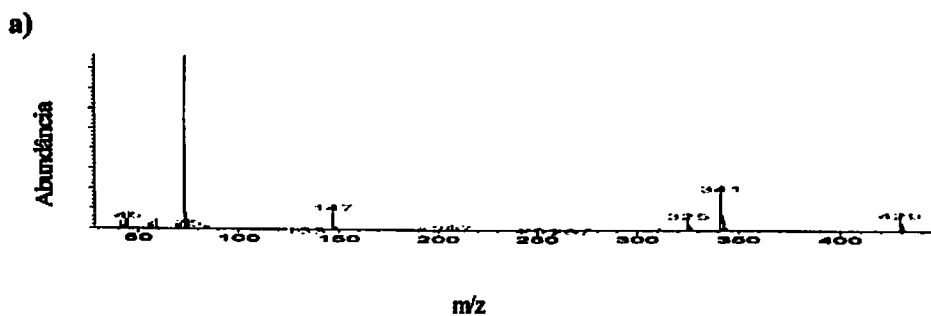


**FIGURA A23 – Cromatograma de íons totais do resíduo do éter de petróleo**

Os espectros das figuras de A24 a A29 são referentes aos picos do cromatograma de íons totais da figura A23.

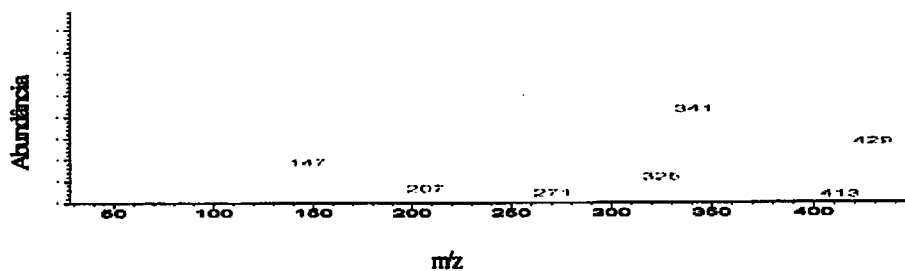


**FIGURA A24 – a) Espectro de massas do pico em 31,570 minutos;  
b) Espectro de massas do metillaurato**



**FIGURA A25 - a) Espectro de massas do pico em 14,008 minutos;**

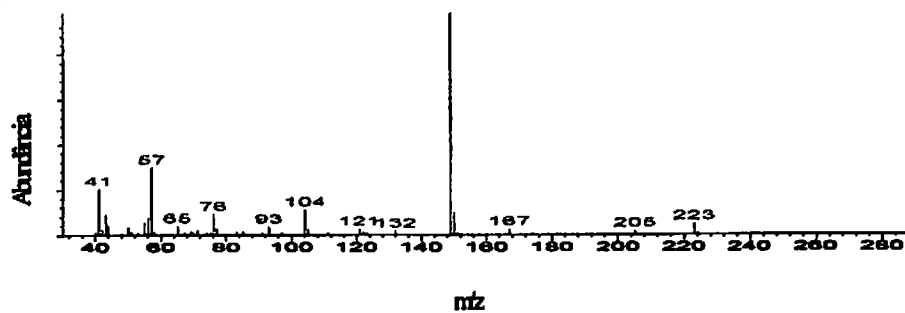
b)



**FIGURA A25 - Cont.**

**b) Espectro de massas do dodecametil-ciclohexasiloxano**

a)



**FIGURA A26 – a) Espectro de massas do pico em 22,430 minutos;**

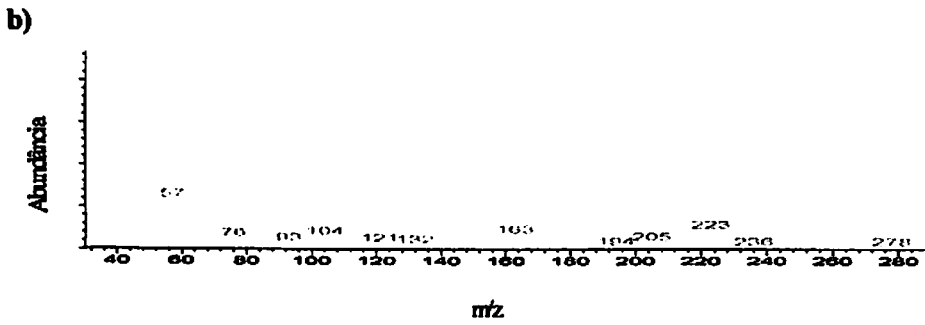


FIGURA A26 – Cont.

b) Espectro de massas do ftalato de di-2-metilexila

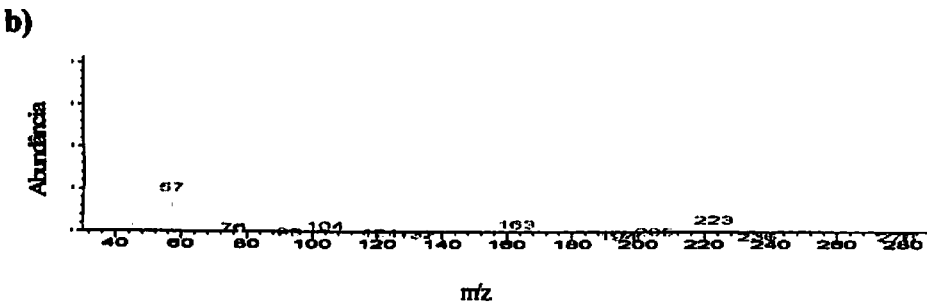
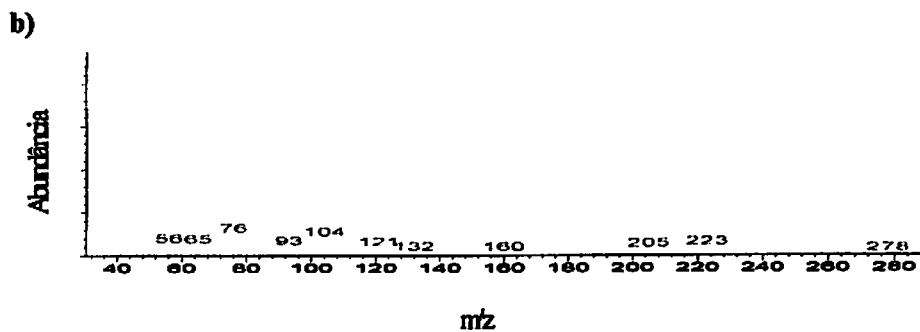
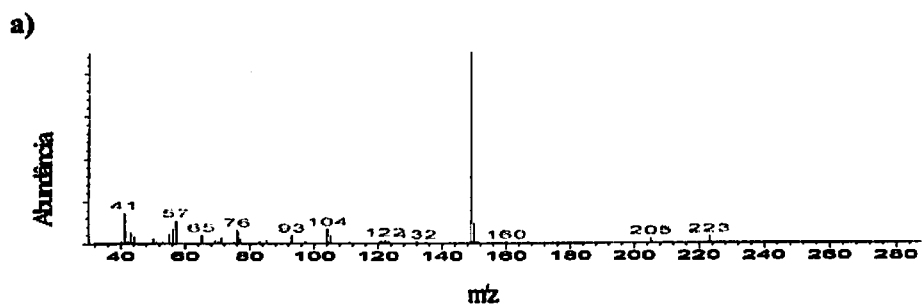
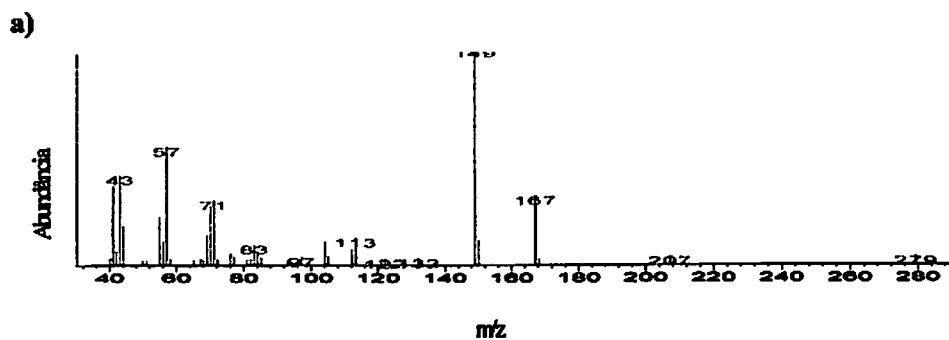


FIGURA A27 - a) Espectro de massas do pico em 22,430 minutos

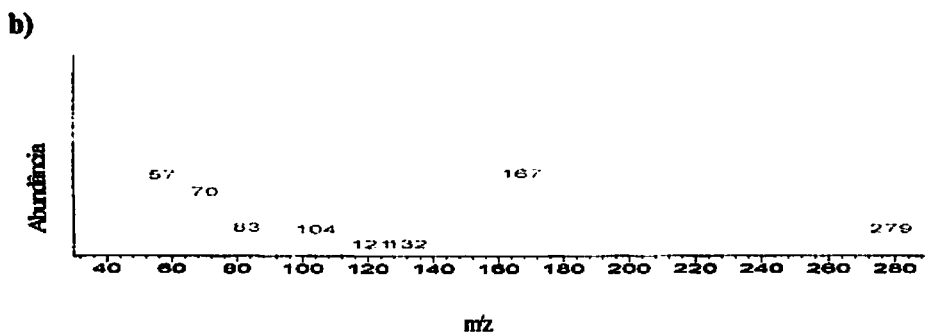
b) Espectro de massas do ftalato de di-2-metilexila



**FIGURA A28 – a) Espectro de massas do pico em 23,668 minutos;  
b) Espectro de massas do ácido ftalato de butil-2-etilhexila**



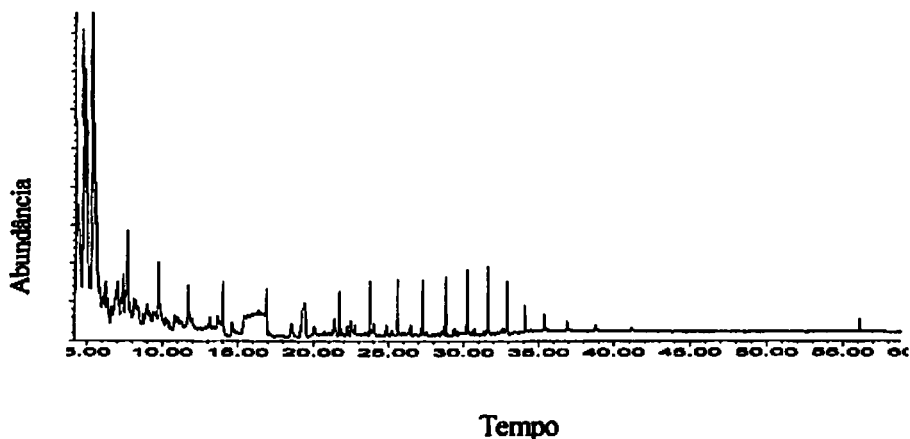
**FIGURA A29 – a) Espectro de massas do pico em 30,177 minutos;**



**FIGURA A29 – Cont.**

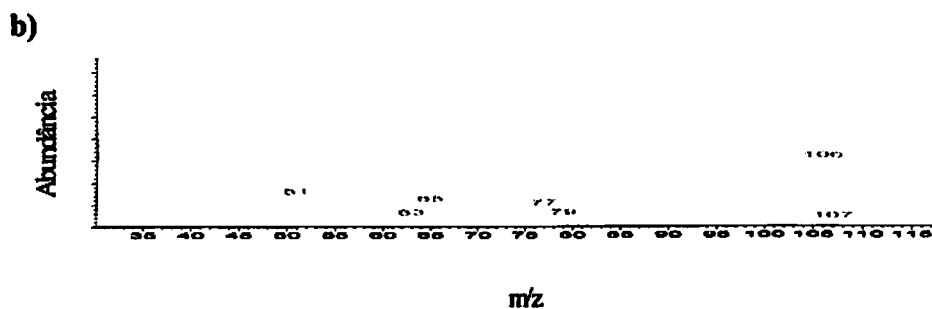
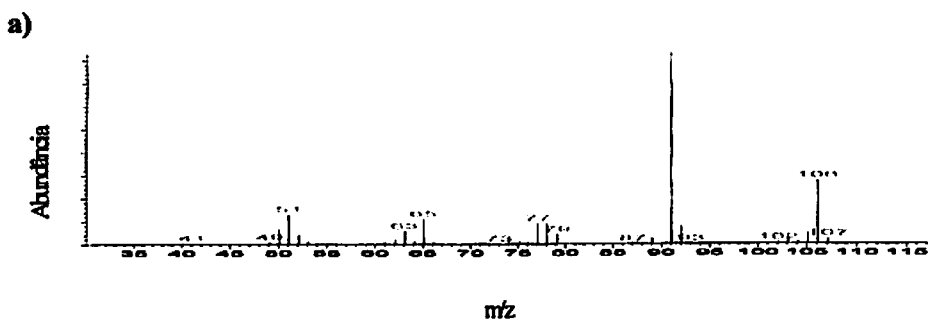
**b) Espectro de massas do ftalato de diisooctila**

**6. Resíduo do solvente hexano (solvente concentrado da coluna)**

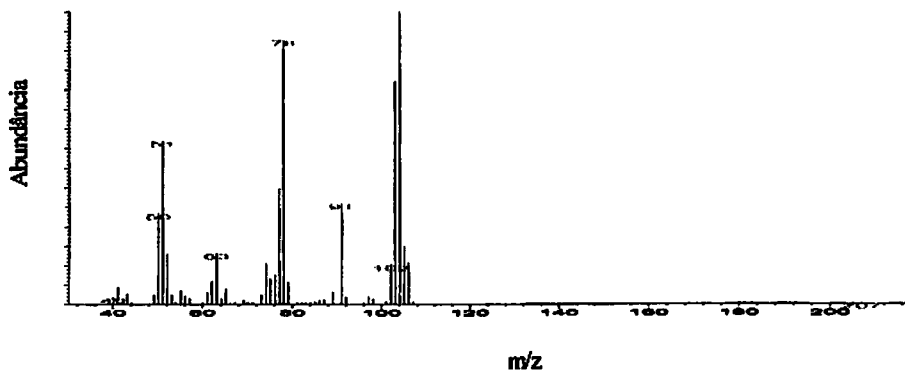


**FIGURA A30 – Cromatograma de íons totais do resíduo do hexano**

Os espectros das figuras A31 e A32 são referentes aos picos do cromatograma de íons totais da figura A30.



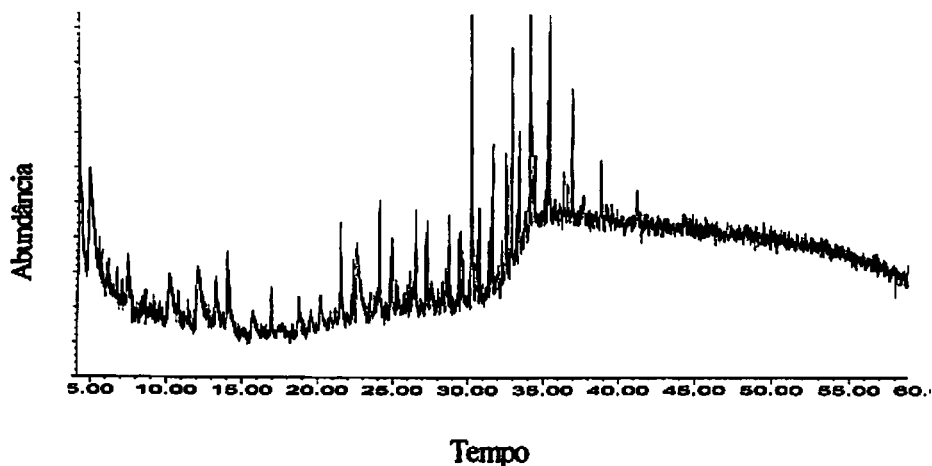
**FIGURA A31 – a) Espectro de massas do pico em 4,668 minutos;  
b) Espectro de massas do metillaurato**



**FIGURA A32 - Espectro de massas do pico em 5,280 minutos**

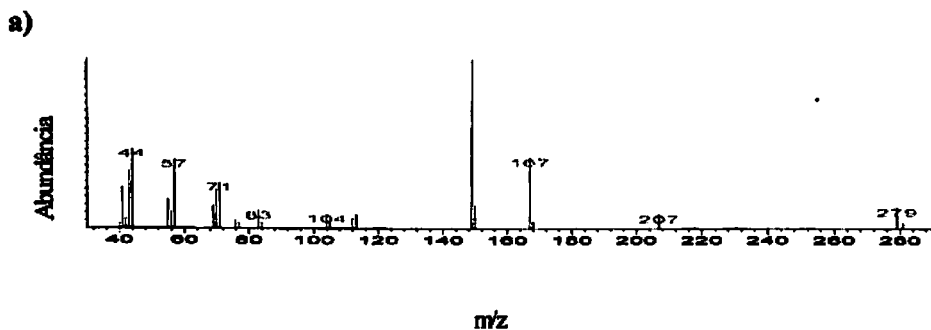


## 7. Resíduo do solvente éter de petróleo (solvente concentrado da coluna)



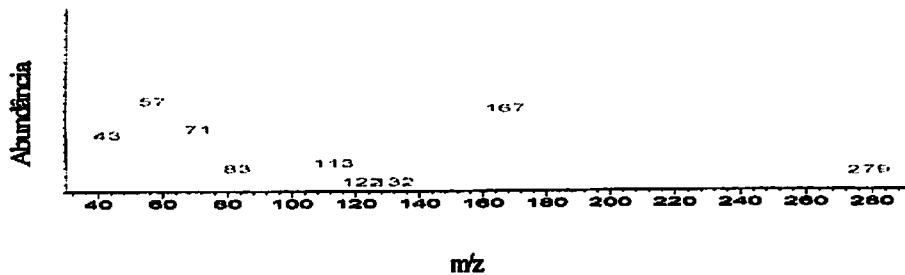
**FIGURA A33 – Cromatograma de íons totais do resíduo do éter de petróleo**

Os espectros das figuras de A34 a A37 são referentes aos picos do cromatograma de íons totais da figura A33.



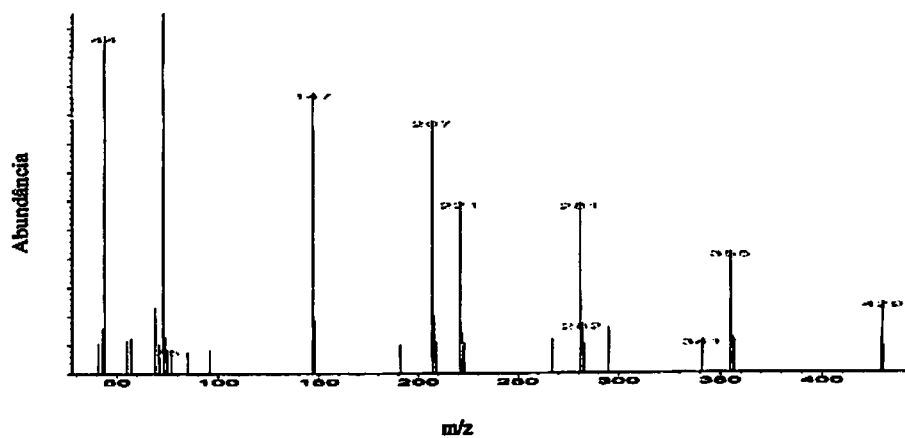
**FIGURA A34 – a) Espectro de massas do pico em 30,238 minutos;**

b)

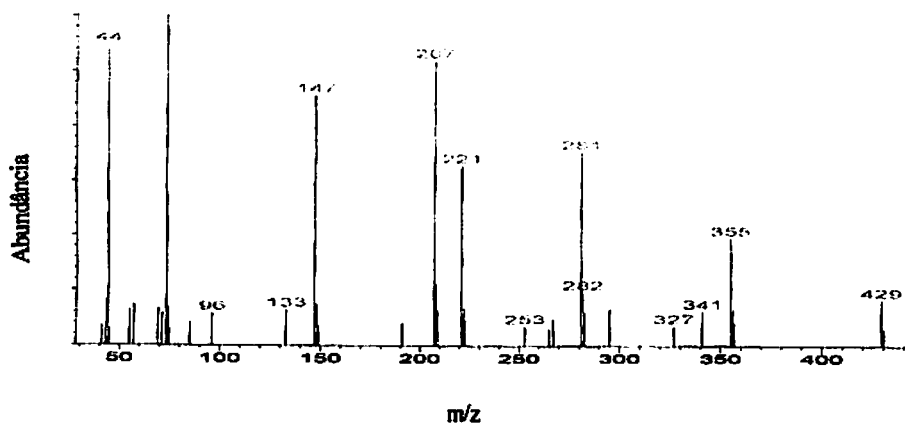


**FIGURA A34 – Cont.**

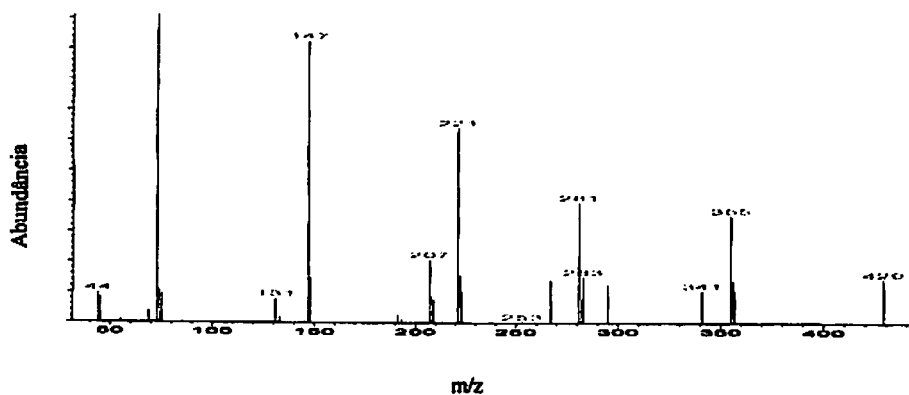
**b) Espectro de massas do ftalato de di-2-etilhexila**



**FIGURA A35 - Espectro de massas do pico em 32,944 minutos**

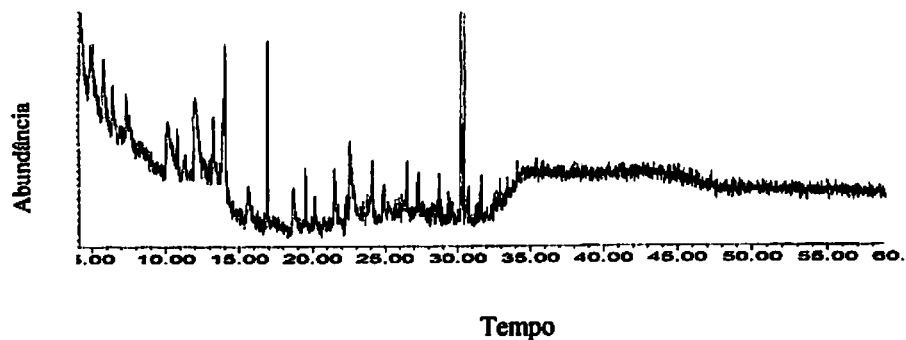


**FIGURA A36 - Espectro de massas do pico em 34,130 minutos**



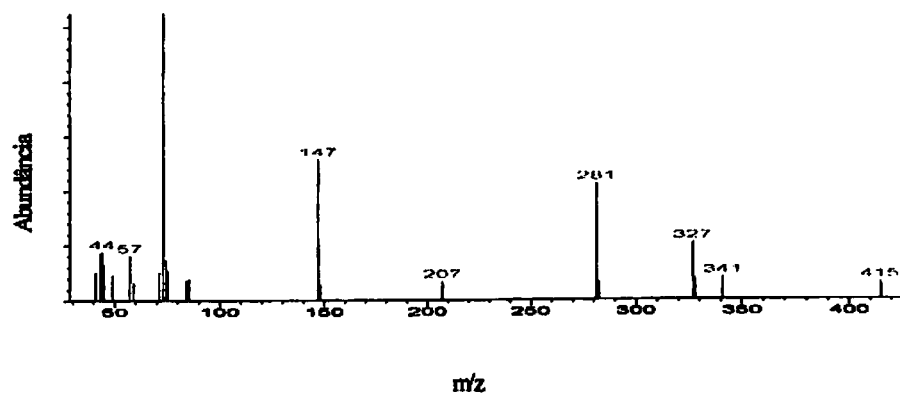
**FIGURA A37 - Espectro de massas do pico em 35,407 minutos**

## 8. Resíduo do solvente diclorometano (solvente concentrado da coluna)

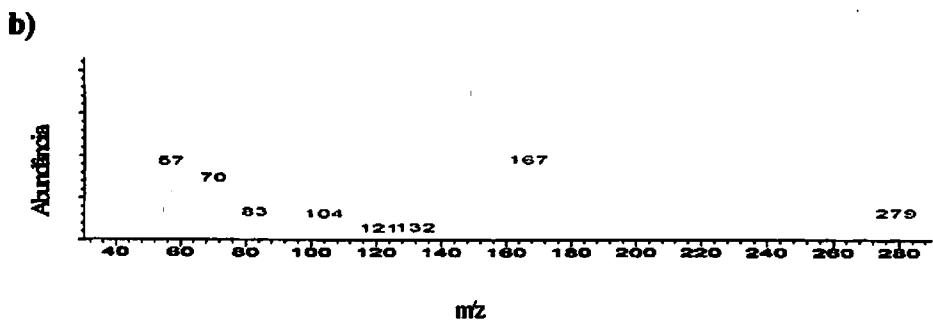
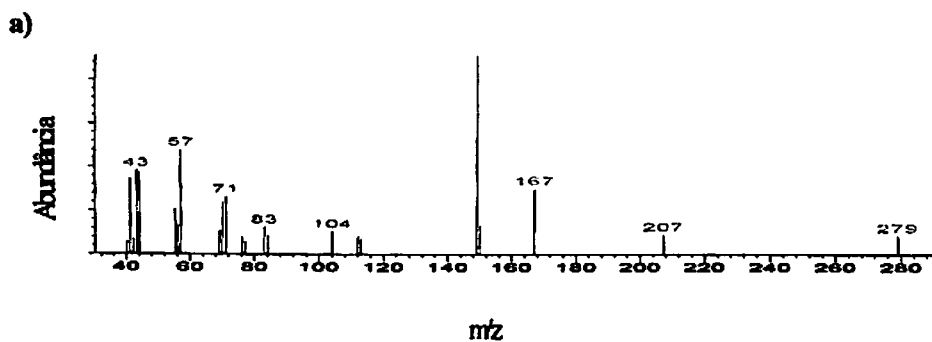


**FIGURA A38 – Cromatograma de íons totais do resíduo diclorometano**

Os espectros das figuras A39 e A40 são referentes aos picos do cromatograma de íons totais da figura A38.



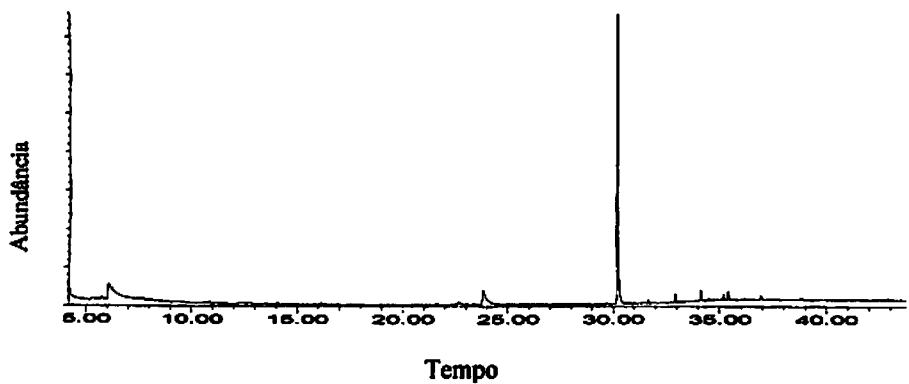
**FIGURA A39 - Espectro de massas do pico em 16,917 minutos**



**FIGURA A40 – a) Espectro de massas do pico em 30,202 minutos;**

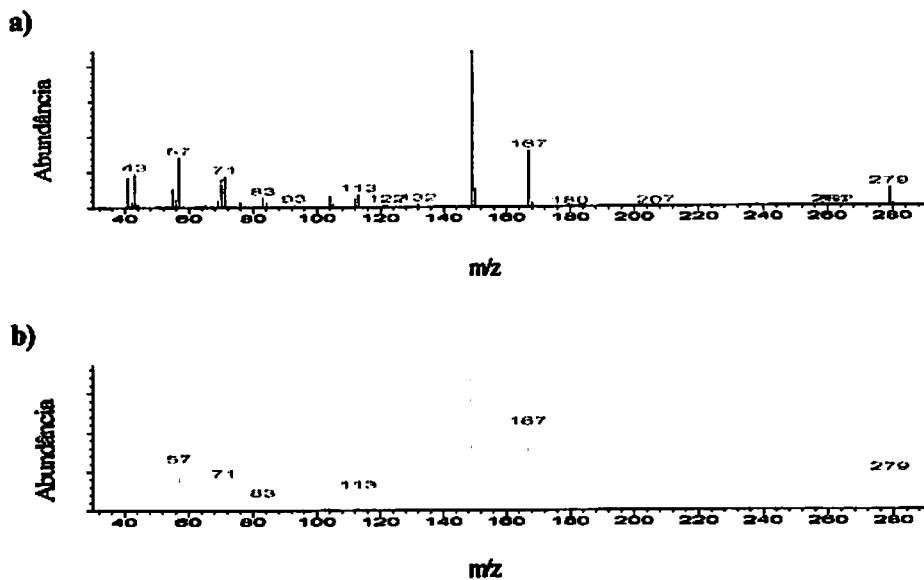
**b) Espectro de massas do ftalato de diisooctila**

**9. Resíduo do solvente acetato de etila (solvente concentrado da coluna)**



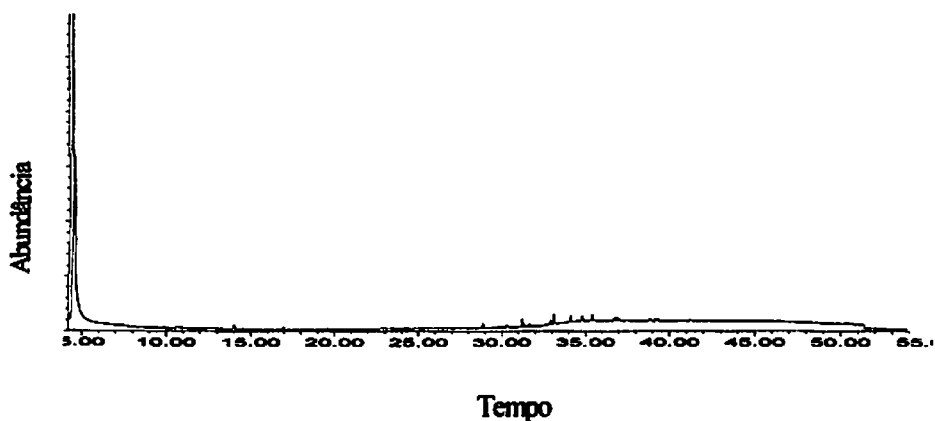
**FIGURA A41 – Cromatograma de íons totais do resíduo do acetato de etila**

O espectro da figura A42 é referente ao pico do cromatograma de íons totais da figura A41.



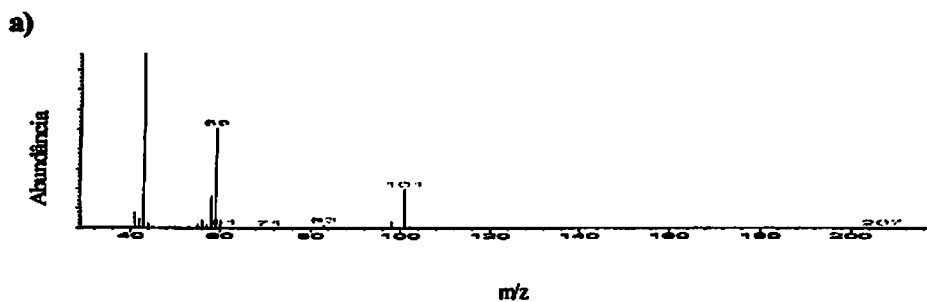
**FIGURA A42 – a) Espectro de massas do pico em 30,191 minutos;  
b) Espectro de massas do ftalato de di-2-etilexila**

## 10. Resíduo do solvente acetona (solvente concentrado da coluna)



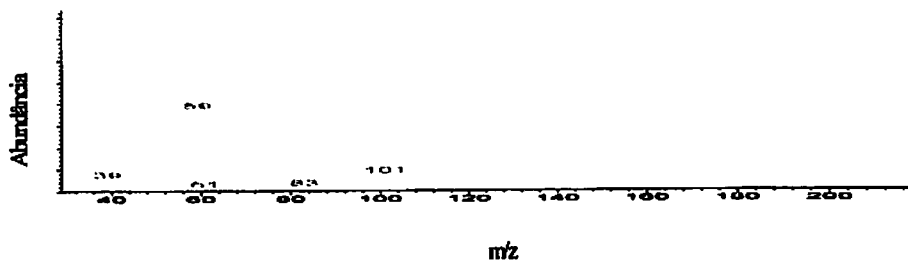
**FIGURA A43 – Cromatograma de íons totais do resíduo da acetona**

O espectro da figura A44 é referente ao pico do cromatograma de íons totais da figura A43.



**FIGURA A44 – a) Espectro de massas do pico em 4,409 minutos;**

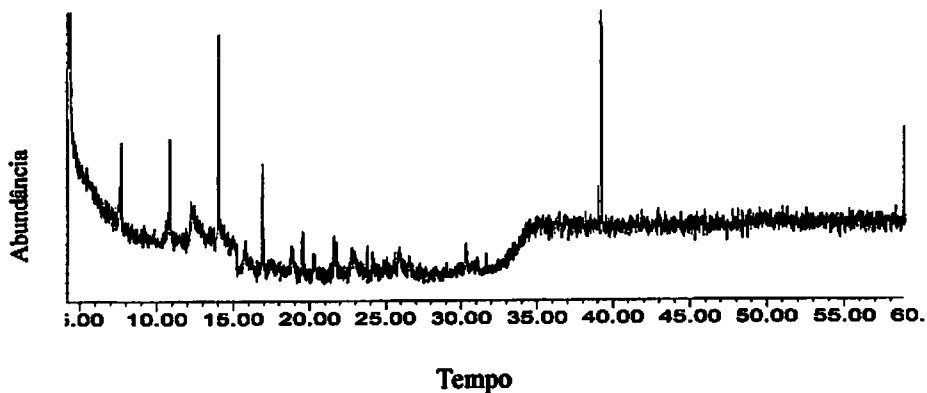
b)



**FIGURA A44 – Cont.**

**b) Espectro de massas 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona**

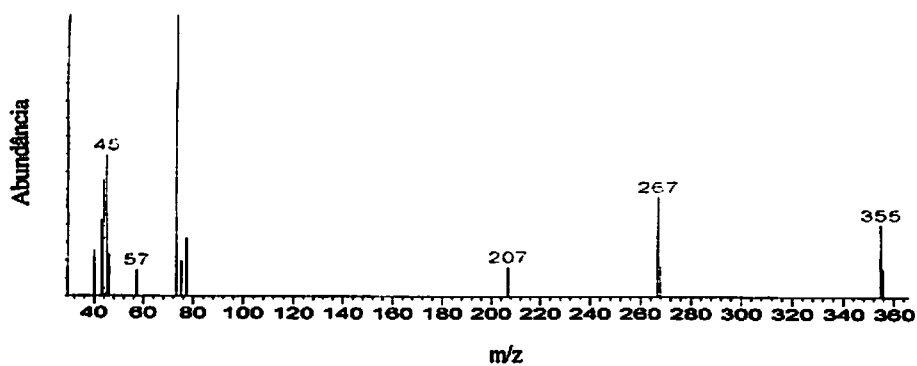
**11. Resíduo do solvente etanol (solvente concentrado da coluna)**



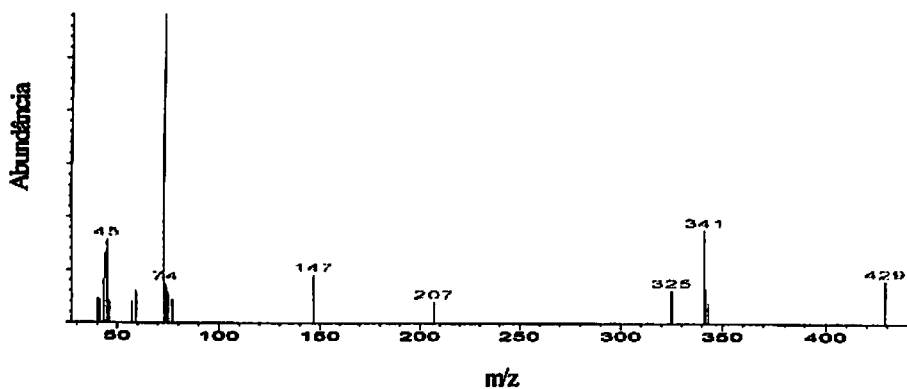
**FIGURA A45 – Cromatograma de íons totais do resíduo do etanol**

Os espectros das figuras de A46 a A49 são referentes aos picos do cromatograma de íons totais da figura A45.

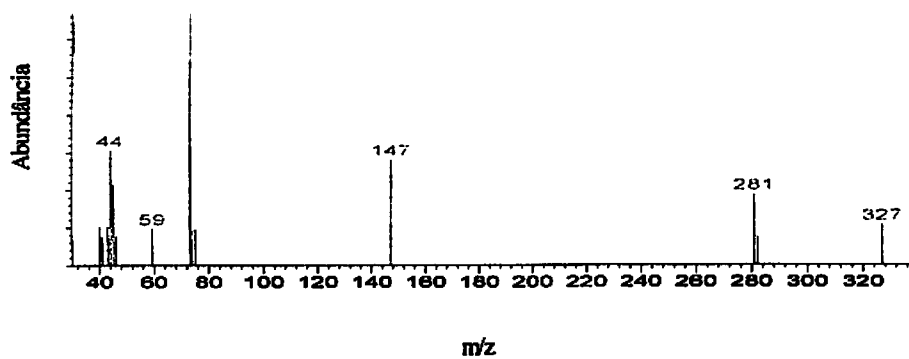




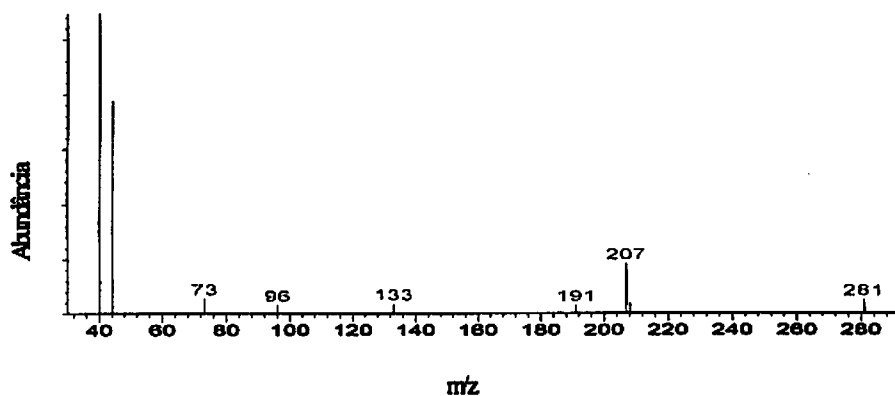
**FIGURA A46 - Espectro de massas do pico em 10,845 minutos**



**FIGURA A47 - Espectro de massas do pico em 14,035 minutos**



**FIGURA A48 - Espectro de massas do pico em 16,919 minutos**



**FIGURA A49 - Espectro de massas do pico em 39,25 minutos**