

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIA EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
DISSERTAÇÃO DO CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

Camila Nunes Pinotti

**ANÁLISES TÉRMICAS E ESPECTROSCÓPICAS PARA A AVALIAÇÃO DO
PERFIL FÍSICO-QUÍMICO DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE *Paullinia cupana*
*Kunth***

Juiz de Fora
Julho de 2019

CAMILA NUNES PINOTTI

**ANÁLISES TÉRMICAS E ESPECTROSCÓPICAS PARA A AVALIAÇÃO DO
PERFIL FÍSICO-QUÍMICO DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE *Paullinia cupana*
*Kunth***

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Física, da
Universidade Federal de Juiz de Fora como
requisito parcial a obtenção do grau de Mestre.

Orientadora: Profa. Dr^a. Zélia Maria Da Costa Ludwig

Juiz de Fora
Julho de 2019

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado saúde para enfrentar com sabedoria mais um desafio em minha vida. Sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais Alonso e Maria Eriene, que são minha fortaleza, e ao meu irmão Diego, que mesmo a distância sempre me apoiaram com muito amor e carinho, e sempre me incentivaram a nunca desistir dos meus objetivos.

A minha orientadora Zélia por aceitar a missão de me orientar e por ter me acolhido tão bem no laboratório. Obrigada pelos ensinamentos, dedicação e paciência ao longo desses anos.

Ao meu amigo Celio que esteve comigo praticamente todos os dias ao longo desses dois anos, estudando e compartilhando momentos bons e ruins. A sua amizade foi uma peça fundamental nessa conquista.

Ao Gabriel por tornar essa jornada mais leve com todo amor e compreensão, aceitando minha ausência.

Aos colegas Tiago, Victor Hugo, Victor Rocha e Bruno pela ajuda no laboratório e na instrução durante o desenvolvimento do trabalho. E aos demais colegas do CEPEN, Larissa e Diogo, pela convivência.

Aos colegas da pós-graduação em física, Leisa, Jana, Anne, Josi, Delvany e Patrick, pelos momentos de aprendizado vividos, pelas brincadeiras e conversas no café.

Ao professor Sukarno Ferreira do departamento de física da UFV por ter realizado as medidas de difração de raios-x. E ao aluno Hugo do departamento de química da UFJF pela ajuda nas medidas de FT-Raman.

A FINEP pelo Calorímetro Diferencial de Varredura de alta Temperatura (Júpiter/Netzsch) com FT-IR (Tensor 27 da Bruker): Equipamento adquirido por meio do convênio FINEP CT-Infra nº 01.14.0015.00, referência 0633/13, com vigência entre 04/02/2014 e 03/02/2017 através do subprojeto 5-CIENMAT. Projeto: Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação da UFJF.

Agradeço o apoio financeiro concedido pela CAPES, a UFJF pelo espaço físico e também ao CNPq, FAPEMIG, Netzsch e Bruker.

Muito obrigada a todos.

RESUMO

Paullinia cupana Kunth, mais conhecida como guaraná, é uma planta originária da Amazônia muito conhecida no Brasil. Seu grande consumo e a busca no mercado deve-se principalmente pela facilidade ao acesso, pelo baixo custo de aquisição e por ser muito apreciado devido às suas propriedades energéticas. Sua composição é rica em cafeína, teobromina, e teofilina, o que faz do guaraná um excelente estimulante. Tendo em vista a relevância econômica do guaraná para o país e por ser um produto muito consumido no Brasil, é de suma importância avaliar as propriedades físico-químicas do produto que chega ao consumidor. As técnicas termoanalíticas e as espectroscopias vibracionais têm se mostrado ferramentas potenciais para a caracterização de diversos materiais inclusive os alimentos. Desse modo, esse trabalho teve como objetivo realizar análises térmicas e espectroscópicas em amostras comerciais de pó de guaraná afim de avaliar o seu comportamento físico-químico utilizando as técnicas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), termogravimetria derivada (DTG) e a análise dos gases envolvidos por meio da combinação da técnica TG e da espectroscópica no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Também é importante destacar que foram feitas caracterizações das estruturas cristalinas por meio da difração de raios-X e o estudo dos modos vibracionais dos compostos usando a espectroscopia Raman. Os resultados obtidos pela análise TG/DTG mostram que a perda de massa ocorre em duas etapas em todas as amostras e pela técnica DTA, foram observados três eventos endotérmicos. As amostras apresentaram perfis termoanalíticos semelhantes nos intervalos de perda de massa e nos eventos endotérmicos, o que sugere que todas elas apresentam composição muito parecidas. Pelo acoplamento TG/FT-IR foi possível fazer uma análise dos gases despreendidos durante o processo de decomposição, permitindo verificar a liberação de água, de dióxido de carbono e de outros dois gases não identificados. Pela análise dos resultados obtidos usando a espectroscopia Raman foi possível verificar os modos vibracionais da celulose, da lignina, da cafeína e da teobromina, confirmando assim a presença de fibras vegetais e das metilxantinas nas amostras. Os resultados obtidos pela difração de raios-X mostraram as estruturas cristalinas presente no material correspondente aos planos cristalinos da celulose. Em síntese, pode-se dizer que as técnicas utilizadas foram eficazes para realizar o estudo proposto das amostras comerciais de pó de guaraná.

Palavras-Chave: Análise térmica, Guaraná, *Paullinia cupana Kunth*, Espectroscopia vibracional.

ABSTRACT

Paullinia cupana Kunth, better known as Guarana, is a plant that originated in the Amazon, which is very well known in Brazil. The great consumption and the search for this product in the national market are mainly characterized by the ease of access, the low cost of acquisition and being highly appreciated due to its energy properties. Its composition is rich in caffeine, theobromine, and theophylline, which makes guarana an excellent stimulant. Given the economic relevance of guarana to the country and because it is a very consumed product in Brazil, it is extremely important to evaluate the physical and chemical properties of the product that reaches the consumer. The thermoanalytical techniques and the vibrational spectroscopies have been shown potential tools for the characterization of diverse materials and foods. Thus, the objective of this work is to perform thermal and spectroscopic analysis on commercial samples of guarana powder in order to evaluate its physicochemical behavior using thermogravimetric (TG), differential thermal analysis (DTA), derivative thermogravimetry (DTG) and the analysis of the evolved gases by means of the coupling of the thermogravimetry and the spectroscopic in the infrared with Fourier transform (FT-IR). In addition to characterizing the crystal structures by means of X-ray diffraction and a study of the vibrational modes of the compounds by Raman spectroscopy. The results obtained by the TG / DTG analysis show that the mass loss occurs in two stages in all samples, the first corresponding to dehydration and the second due to the thermal decomposition of carbohydrates and other organic compounds. By the DTA technique, three endothermic events were observed, one due to the release of water and the others corresponding to the decomposition of the material. The analyzed samples present similar thermoanalytical profiles in the mass loss intervals and the endothermic events. This similarity suggests that all of them feature characteristically the same composition. The release of water, carbon dioxide and two other unidentified volatile compounds were verified by the TG / FT-IR coupling for the analysis of the released gases. By means of Raman spectroscopy it was possible to verify the vibrational modes of cellulose, lignin, caffeine and theobromine, confirming the presence of plant fibers and methylxanthines in the samples. The X-ray diffraction showed the crystalline structures present in the material corresponding to the crystalline planes of the cellulose. In general, the techniques used were effective to carry out the proposed study of commercial samples of guarana powder.

Keywords: Thermal analysis, Guaraná, *Paullinia cupana Kunth*, Vibrational spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fruto do guaraná.....	14
Figura 3.2 – Produtos comercializados obtidos a partir do guaraná (A) bastão, (B) rama, (C) pó e (D) xarope.....	15
Figura 3.3 – Representação das estruturas químicas das derivadas de xantinas construídas usando o programa ChemSketch.....	16
Figura 3.4 – Representação das estruturas químicas da (a) celulose e (b) da lignina.....	18
Figura 3.5 – Esquema de funcionamento da técnica de termogravimetria.....	20
Figura 3.6 – Exemplo de uma curva TG mostrando a temperatura final e a inicial, a variação de massa e as temperaturas onset e endset.....	21
Figura 3.7 – Exemplo de curvas TG e DTG com três etapas de perda de massa.....	22
Figura 3.8 – Esquema de funcionamento da técnica de DTA.....	23
Figura 3.9 – Exemplo da curva DTA.....	24
Figura 3.10 – Graus de liberdade de uma molécula composta por quatro átomos.....	26
Figura 3.11 – Representação esquemática dos 3N graus de liberdade de uma molécula diatômica.....	27
Figura 3.12 – Estiramento simétrico e anti-simétrico.....	28
Figura 3.13 – Vibrações do tipo deformação angular.....	28
Figura 3.14 – Representação da lei de Lambert-Beer.....	29
Figura 3.15 – Esquema de funcionamento de um equipamento FT-IR.....	32
Figura 3.16 – Esquema dos mecanismos de espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.....	34
Figura 3.17 – Esquema de funcionamento do equipamento FT-Raman.....	35
Figura 3.18 – Diagrama esquemático do acoplamento TG/FT-IR.....	36
Figura 3.19 – Ilustração do processo de difração em uma rede cristalina.....	38
Figura 3.20 – Esquema simples do interior do equipamento de difração de raios-X.....	38
Figura 4.1 – Amostras comerciais de pó de guaraná compradas.....	40
Figura 5.1 – Curvas TG/DTG e DTA da amostra A1 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	43
Figura 5.2 – Curvas TG/DTG e DTA da amostra A2 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	45
Figura 5.3 – Curvas TG/DTG e DTA da amostra A3 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	46

Figura 5.4 – Curvas TG/DTG e DTA da amostra A4 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	48
Figura 5.5 – Curvas TG das amostras A1, A2, A3 e A4 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	49
Figura 5.6 – Curvas DTG das amostras A1, A2 e A3 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	49
Figura 5.7 – Curvas DTA das amostras A1, A2, A3 e A4 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	50
Figura 5.8 – Diagrama em 3D das substâncias voláteis da amostra A1 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	52
Figura 5.9 – Espectro de absorção das substâncias voláteis da amostra A1 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR das temperaturas de pico das duas etapas de perda de massa obtidas na TG.....	53
Figura 5.10 – Diagrama em 3D das substâncias voláteis da amostra A2 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio na região de (a) 800 a 4100cm^{-1} e (b) na de 800 a 2000cm^{-1}	54
Figura 5.11 – Espectro de absorção das substâncias voláteis da amostra A2 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR das temperaturas de pico das duas etapas de perda de massa obtidas na TG.....	55
Figura 5.12 – Diagrama em 3D das substâncias voláteis da amostra A3 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio na região de (a) 800 a 4100cm^{-1} e (b) na de 800 a 2000cm^{-1}	56
Figura 5.13 – Espectro de absorção das substâncias voláteis da amostra A3 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR das temperaturas de pico das duas etapas de perda de massa obtidas na TG.....	57
Figura 5.14 – Diagrama em 3D das substâncias voláteis da amostra A4 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	57
Figura 5.15 – Espectro de absorção das substâncias voláteis da amostra A4 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR das temperaturas de pico das duas etapas de perda de massa obtidas na TG.....	58
Figura 5.16 – Espectros FT-Raman das amostras A1, A2, A3 e A4 na região de 3800 a 1500cm^{-1}	59
Figura 5.17 – Espectros FT-Raman das amostras A1, A2, A3 e A4 na região de 1500 a 400cm^{-1}	60

Figura 5.18 – Padrões de DRX para as amostras A1, A2, A3 e A4.....61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Distribuição da cafeína, teobromina e teofilina em diferentes partes do guaranazeiro.....	17
Tabela 3.2 – Quantificação dos principais componentes orgânicos contidos em 100g de sementes torradas de guaraná.....	18
Tabela 3.3 – Regiões espectrais no infravermelho.....	29
Tabela 4.1 – Procedência e coloração das amostras de pó de guaraná.....	41
Tabela 5.1 – Intervalos, percentuais e picos das perdas de massa da amostra A1.....	44
Tabela 5.2 – Intervalos e os respectivos picos dos eventos endotérmicos da amostra A1.....	44
Tabela 5.3 – Intervalos, percentuais e picos das perdas de massa da amostra A2.....	45
Tabela 5.4 – Intervalos e os respectivos picos dos eventos endotérmicos da amostra A2.....	46
Tabela 5.5 – Intervalos, percentuais e picos das perdas de massa da amostra A3.....	47
Tabela 5.6 – Intervalos e os respectivos picos dos eventos endotérmicos da amostra A3.....	47
Tabela 5.7 – Intervalos, percentuais e picos das perdas de massa da amostra A4.....	48
Tabela 5.8 – Intervalos e os respectivos picos dos eventos endotérmicos da amostra A4.....	48
Tabela 5.9 – Intervalos de perda de massa e seus respectivos percentuais, temperaturas de pico, intervalos dos eventos endotérmicos e do percentual de perda de massa total das amostras.....	51

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS.....	12
2.1. Objetivo geral	12
2.2. Objetivos específicos	12
3. REVISÃO DA LITERATURA	13
3.1. Guaraná	13
3.1.1. Processo de produção do guaraná em pó.....	14
3.1.2. Composição química do guaraná	15
3.2. Análises Térmicas.....	18
3.2.1. Termogravimetria.....	19
3.2.2. Termogravimetria Derivada.....	21
3.2.3. Análise Térmica Diferencial	22
3.3. Espectroscopias vibracionais.....	24
3.3.1. Vibrações moleculares.....	25
3.3.1.1. Tipos de vibrações moleculares.....	26
3.3.2. Espectroscopia no Infravermelho.....	28
3.3.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	30
3.3.3. Espectroscopia Raman.....	32
3.3.3.2. Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman).....	34
3.4. Análise dos Gases Envolvidos.....	35
3.5. Difração de Raios-X	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Amostras	39
4.2. Análises Térmicas.....	40
4.3. Análise dos Gases Envolvidos.....	40
4.4. Espectroscopia FT-Raman	41
4.5. Difração de Raios-X.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1. Análises Térmicas.....	42
5.2. Análise dos Gases Envolvidos.....	51
5.3. Espectroscopia FT-Raman	57
5.4. Difração de Raios - X	59
6. CONCLUSÕES	61
7. PERSPECTIVAS.....	63
REFERÊNCIAS	64

1. INTRODUÇÃO

O guaraná, conhecido cientificamente como *Paullinia cupana Kunth*, é um dos produtos típicos da Amazônia mais conhecidos no Brasil. Possui produção intensa e quase exclusiva no país, sendo o único a produzir em escala de alto potencial econômico [1].

Esse produto possui um grande destaque na indústria alimentícia principalmente na fabricação de bebidas gaseificadas e também na indústria de fármacos onde a venda é feita em forma de cápsula ou na forma de pó [2].

O grande consumo e a busca por esse produto no mercado nacional denotam-se principalmente pela facilidade ao acesso, pelo baixo custo de aquisição e por ser muito apreciado devido suas propriedades energéticas e estimulantes [1].

Estudos demonstraram que as sementes do guaraná possuem uma composição rica em cafeína, juntamente com teofilina e teobromina o que faz do guaraná um excelente estimulante, aumentando a capacidade de raciocínio [3]. O teor de cafeína no guaraná pode chegar a 6% nas sementes, o que é cerca de 4 a 6 vezes maior do que o encontrado em grãos de café [1,4].

O uso desse produto é muito comum por pessoas de diversas faixas etária, como por exemplo por estudantes que querem aumentar o nível de atenção, ou por atletas e demais indivíduos que estão em busca de maior energia e disposição [1-6].

Desse modo, tendo em vista a relevância econômica do guaraná para o país e por ser um produto de origem vegetal muito consumido no Brasil, é de suma importância avaliar as características térmicas, estruturais e as propriedades físico-químicas do produto tecnologicamente finalizado que chega à mesa do consumidor.

Além disso, o conhecimento do comportamento térmico e de suas propriedades físicas e químicas podem propiciar um maior entendimento e estabelecimento de padrões para cada uso específico. Logo, se faz necessário uma análise térmica desse tipo de produto [3].

Considerando a importância crescente das técnicas termoanalíticas na indústria e na pesquisa contemporânea, as análises térmicas têm despertado o interesse na comunidade científica para estudos que envolvem a caracterização de diversos produtos como os alimentos [7-9].

Afinal, quando uma amostra é aquecida, podem ocorrer mudanças químicas e físicas em sua estrutura. Tais mudanças podem ser úteis e industrialmente importantes, e em outros casos podem provocar resultados indesejáveis como a deterioração e queima do material. Por isso, é importante entender e estudar as mudanças térmicas de determinados alimentos, assim

como os limites de temperatura aos quais podem ser submetidos sem que se comprometa as suas propriedades [7-9].

As espectroscopias vibracionais também são técnicas que vem sendo cada vez mais empregadas para análises quantitativas e qualitativas de materiais diversos, como os alimentos. Uma vez que elas têm se mostrando bastante eficientes na caracterização dos mesmos, obtendo informações de suma importância sobre a estrutura molecular e ligações químicas, atuando muitas vezes como a impressão digital de uma determinada amostra [10-14]. Desse modo, são técnicas necessárias e muito importantes para a avaliação estrutural de alimentos.

Portanto, a escolha do uso das técnicas termoanalíticas e das espectroscópicas vibracionais para o desenvolvimento desse trabalho, reside no fato de que esse grupo de técnicas terem despertado, nos últimos anos, o grande interesse dos pesquisadores e tecnólogos, para estudos que envolvam a caracterização térmica e estrutural de produtos diversos. Além disso, poucos estudos têm sido encontrados na literatura a respeito da aplicação das espectroscopias vibracionais em amostras de pó de guaraná comerciais. Por esse conjunto de fatores essas técnicas foram utilizadas para a caracterização desse produto nesse trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar o comportamento físico-químico de quatro amostras comerciais de pó de guaraná através da combinação das análises térmicas e das espectroscopias vibracionais.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar o comportamento termoanalítico do guaraná em pó pelas técnicas TG/DTG e DTA.
- Analisar os gases liberados na decomposição térmica utilizando o acoplamento TG/FT-IR.
- Avaliar o comportamento vibracional das moléculas presentes no guaraná em pó por meio da espectroscopia Raman.
- Caracterizar as estruturas cristalinas do guaraná em pó utilizando a Difração de raios-X.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Guaraná

Paullinia cupana Kunth, vegetal popularmente conhecido como guaraná, é uma espécie da família das Sapindáceas proveniente da região Amazônica brasileira. A planta é arbustiva e cresce em regiões de baixa altitude, clima tropical, quente e úmido. Ela pode atingir 10 m de altura, possui folhas grandes de verde acentuado e frutifica-se em cachos com até 50 frutos, cada qual com uma a três sementes [2].

O fruto é pequeno e possui formato arredondado. Depois de atingir a maturação completa, torna-se vermelho ou amarelo e o fruto se abre deixando à mostra a semente de cor castanho-escuro, parcialmente coberta por uma polpa espessa e branca, conhecida como arilo [15], como mostra a Figura 3.1.



Figura 3.1: Fruto do guaraná [15].

O guaraná foi descoberto pelos indígenas que o empregavam para a fabricação de bebidas, a partir das sementes moídas, para amenizar a sede, a fome e o cansaço, além de outros usos medicinais. Com o conhecimento das propriedades benéficas, o guaraná tornou-se uma importante matéria-prima para as indústrias alimentícias, químicas e farmacêuticas [16].

O Brasil é praticamente o único país a produzir guaraná em grande escala comercial, tendo como principais estados produtores a Bahia, o Amazonas, o Mato Grosso, o Acre e o Pará. Após muito tempo de produção concentrada no estado do Amazonas, terra natal da espécie, o guaranazeiro se adaptou bem as condições climáticas da região do Baixo Sul da

Bahia. Com base nos dados do IBGE (2015), desde o ano 2000, a Bahia é o maior produtor de guaraná em escala comercial do Brasil [17].

O guaraná tem um grande destaque na indústria alimentícia, sendo comercializado em quatro formas diferentes: em rama (grão torrado), em bastão (guaraná em rama triturado e misturado à água, formando uma massa consistente que é moldada na forma de rolo), em pó e xaropes [15], conforme mostrado na Figura 3.2:

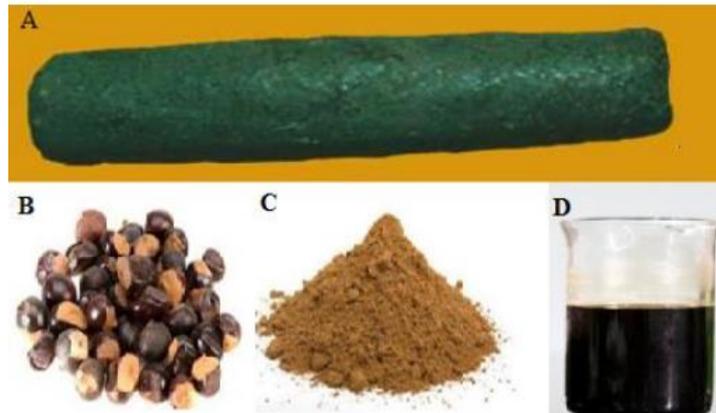


Figura 3.2: Produtos comercializados obtidos a partir do guaraná (A) bastão, (B) rama, (C) pó e (D) xarope [18].

Da produção do guaraná 70% é direcionada a indústria de bebidas gaseificadas na forma de xarope, e os demais 30% abastecem o mercado interno e externo, na forma de pó, bastão e ramas [2].

3.1.1. Processo de produção do guaraná em pó

O guaraná em pó é a forma mais comercializada em feiras livres, farmácias e supermercados em todo o país. O consumo desse produto é bastante difundido, devido a facilidade de acesso, baixo custo de aquisição e por ser muito apreciado devido suas propriedades medicinais e estimulantes [1].

As principais etapas utilizadas para a produção do guaraná em pó são a fermentação, o despulpamento, a lavagem, a peneira, a secagem, a torrefação, a seleção e a moagem [19]. Primeiramente, após a colheita, os frutos são colocados em sacos ou são amontoados por até três dias para fermentação. Esse processo facilita a retirada da casca, que pode ser feita manualmente ou com equipamentos apropriados. Após o despulpamento, as sementes são

lavadas em água corrente para a eliminação de restos de casca e em seguida são classificadas em dois tamanhos através da peneira de 6 mm [18].

Após a classificação, as sementes são torradas separadamente. A torrefação pode ser feita em tachos de barro ou metálico, em fogo brando, mexendo as sementes constantemente. Para a torrefação, o uso de tacho de barro é o mais usual e leva de quatro a cinco horas, enquanto no tacho metálico, este tempo é reduzido para cerca de três horas e meia. No tacho metálico, adiciona-se água no início da torrefação, para diminuir a possibilidade de queima das sementes no início do processo, pois a temperatura atingida neste tipo de recipiente é mais alta quando comparada com o de barro [18].

As sementes estarão prontas quando atingirem o "ponto de estalo", indicativo de que a umidade nas sementes está em torno de 5% a 7%, teor exigido pela indústria. Após o resfriamento, as sementes são armazenadas em sacos aerados. O tempo de armazenamento, desde que em condições adequadas, deve ser de no máximo de dezoito meses [18].

No final, as amêndoas são moídas por moinhos e passadas por peneiras finas para a obtenção do produto em pó, podendo ser acondicionado em frascos, cápsulas gelatinosas ou saches [15]. O pó deve possuir cor característica que varia de castanho claro a castanho-avermelhado [19-22].

3.1.2. Composição química do guaraná

Dentre os principais constituintes químicos da semente guaraná encontram-se as metilxantinas, que inclui a cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$), teofilina ($C_7H_8N_4O_2$) e a teobromina ($C_7H_8N_4O_2$). Elas são as responsáveis por fazer do guaraná um excelente estimulante, aumentando a capacidade de raciocínio [2].

A Figura 3.3 mostra a representação das estruturas químicas desses três compostos.

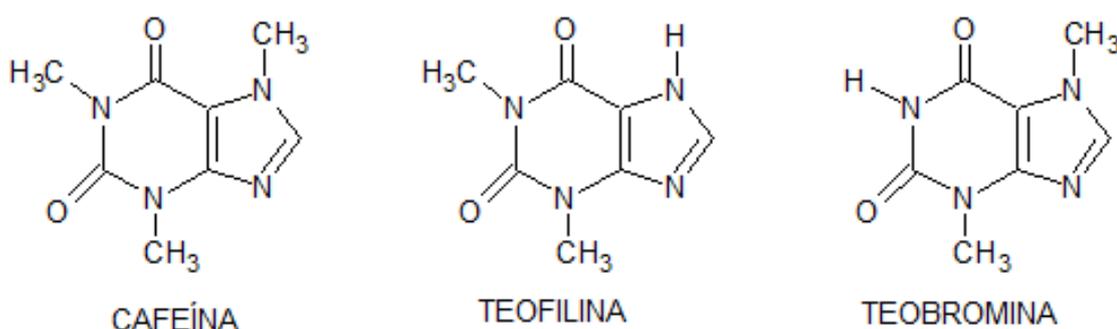


Figura 3.3: Representação das estruturas químicas das derivadas de xantinas construídas usando o programa ChemSketch.

Pela Figura 3.3 nota-se a semelhança em suas estruturas, sendo que todas elas apresentam quatro átomos de nitrogênio em dois anéis heterocíclicos. A cafeína difere da teofilina apenas pelo grupo metil (CH_3 -). Já a diferença entre a teobromina e a cafeína está relacionada ao grupo NH.

Esses três compostos são encontrados em diferentes partes do guaranazeiro. A Tabela 3.1 mostra a porcentagem encontrada na semente (casca e amêndoa), na flor, folha, no tronco (casca e lenho) e na raiz (casca e lenho), verificando que na amêndoa é onde se concentra a maior quantidade de cafeína [23].

Partes da Planta	Cafeína (%)	Teobromina (%)	Teofilina (%)
Semente/casca	2,29	0,045	Traços
Semente/amêndoa	4,40	0,030	Traços
Flor	Traços	1,54	—
Folha	0,38	1,20	—
Tronco/casca	0,17	0,98	—
Tronco/lenho	0,19	—	—
Raiz/casca	1,74	—	—
Raiz/lenho	0,24	—	—

Tabela 3.1: Distribuição da cafeína, teobromina e teofilina em diferentes partes do guaranazeiro [23].

Os teores de cafeína nas sementes podem variar entre 6% e 8 %, cerca de 4 a 6 vezes mais do que o encontrado no café. A concentração de cafeína contida em 1 g do pó de guaraná é de 35mg, enquanto uma xícara de café contém 50mg [21,24].

As sementes do guaraná também contêm grandes quantidades de taninos, além de saponinas, amido, celulose, lignina, proteínas, óleos, pigmentos, etc. Além disso, são ricas em minerais como o cálcio, potássio, fósforo, cobre, zinco, magnésio, entre outros [22,25].

Estudos realizados mostraram os principais componentes orgânicos obtidos em 100g de sementes torradas de guaraná, indicado na Tabela 3.2 [23].

Componentes	%
Fibra vegetal	49,125
Amido	9,350
Água	7,650
Ácido málico, sais minerais	7,470
Ácido tânico	5,750
Cafeína	5,388
Óleo fixo de cor amarela	2,950

Tabela 3.2: Quantificação dos principais componentes orgânicos contidos em 100g de sementes torradas de guaraná [23].

Como mostra a Tabela 3.2, foi constatado que grande parte da composição química do guaraná é composta por fibras vegetais (49,125%) como a celulose e a lignina [23], cujas estruturas químicas estão representadas, respectivamente, nas Figuras 3.4 (a) e (b).

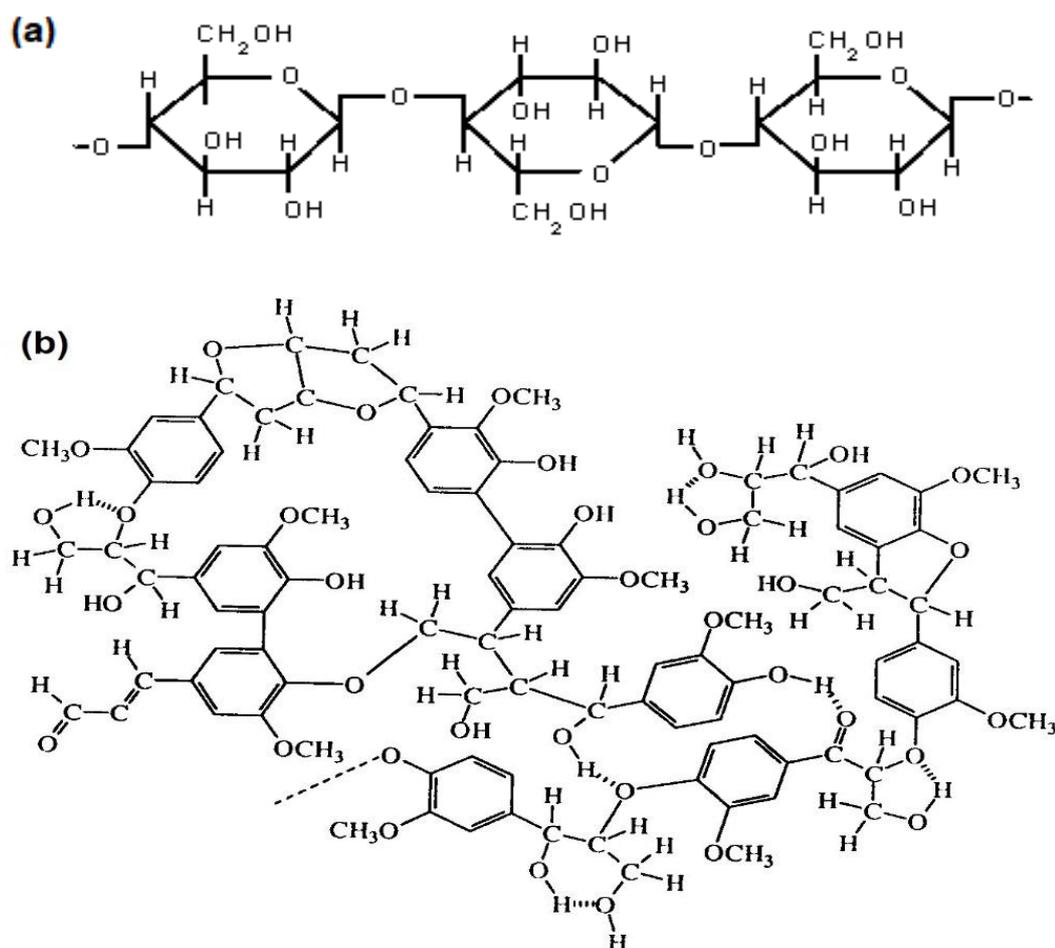


Figura 3.4: Representação das estruturas químicas da (a) celulose e (b) lignina [26].

A celulose é um polímero encontrado na forma cristalina ou amorfa, cuja fórmula geral é $(C_6H_{10}O_5)_n$. Possui cadeias longas, lineares e uniformes, estão dispostas lado a lado e são mantidas fixas por meio de ligações de hidrogênio com os grupos OH adjacentes. Já a lignina, ela é um polímero formado por estruturas tridimensionais, amorfas, altamente ramificadas, complexas e que possuem essencialmente anéis aromáticos [26,27].

As informações contidas nas tabelas 3.1 e 3.2 expressam quantidades significativas dos componentes orgânicos presentes no guaranazeiro, desde as raízes, até suas amêndoas. De todos esses constituintes, a cafeína, teobromina e teofilina, merecem destaque, visto que elas têm despertando interesse na comunidade científica, na indústria alimentícia, de fármacos entre outras.

O conhecimento da composição e das estruturas químicas dos compostos presentes no guaraná é muito importante nesse trabalho, pois a partir delas é possível analisar e interpretar os resultados obtidos através das técnicas utilizadas.

3.2. Análises Térmicas

A análise térmica pode ser definida como sendo um conjunto de técnicas que permitem mensurar mudanças nas propriedades física ou química de uma substância em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [9].

Suas áreas de aplicação abrangem estudos relacionados a decomposição térmica, determinação de umidade, voláteis, resíduos e teor de cinzas, cinética de reação e cristalização, oxidação térmica, determinação de calor específico, diagrama de fases, determinação de transição vítrea, de fusão, tempo de armazenamento, entre outros [10].

São inúmeras as vantagens dessas técnicas, elas permitem que se obtenha uma maior variedade de resultados em um único gráfico, sendo necessária apenas uma pequena quantidade de amostra para a realização das medias e sua aplicabilidade ocorrem em diversas áreas. No entanto, há algumas desvantagens como o custo relativamente alto dos equipamentos e a degradação das amostras [11].

Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas pode-se citar a Termogravimetria (TG – do inglês, *Thermogravimetry*), termogravimetria derivada (DTG – do inglês, *Derivative Thermogravimetric Analysis*), Análise Térmica Diferencial (DTA– do inglês, *Differential*

Thermal Analysis) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC– do inglês, *Differential Scanning Analysis*).

Elas são técnicas muito úteis nas pesquisas, pois tratam-se de métodos rápidos e que fornecerem simultaneamente curvas características, entalpias, temperaturas de mudança de fase, além de utilização de pouca quantidade de amostra para a obtenção dos dados, entre outras informações [11].

Estudos com análise térmica já têm sido realizados com o objetivo de avaliar o perfil termoanalítico de amostras comerciais de guaraná em pó, bem como determinar o teor de umidade e cinzas [1]. Pela literatura, o uso dessas técnicas se mostrou eficiente e promissora na caracterização desse produto [1]. Neste trabalho só foram utilizadas as técnicas de análises térmicas: TG, DTG e DTA, as quais são descritas em mais detalhes a seguir.

3.2.1. Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica que permitem que sejam obtidas informações da variação de massa da amostra em função do tempo ou da temperatura. Sendo que, essas variações podem estar relacionadas às transformações químicas (degradação, decomposição, oxidação) ou físicas (sublimação, evaporação, condensação) [28].

Nessa técnica, dentro de um forno com uma atmosfera controlada, se encontra um suporte contendo um porta amostra onde é colocada a massa da substância de interesse. Esse suporte está conectado a uma balança de alta precisão, como mostra a Figura 3.5. Então, sob uma programação controlada de temperatura, é registrada continuamente a massa dessa amostra em função da temperatura ou do tempo [28].

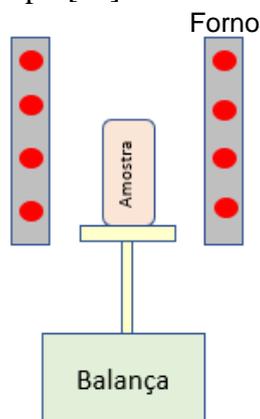


Figura 3.5: Esquema de funcionamento da técnica de termogravimetria. Feita pela autora.

O gráfico do percentual da massa em função do tempo é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica. Um exemplo desse tipo de gráfico está indicado na Figura 3.6.

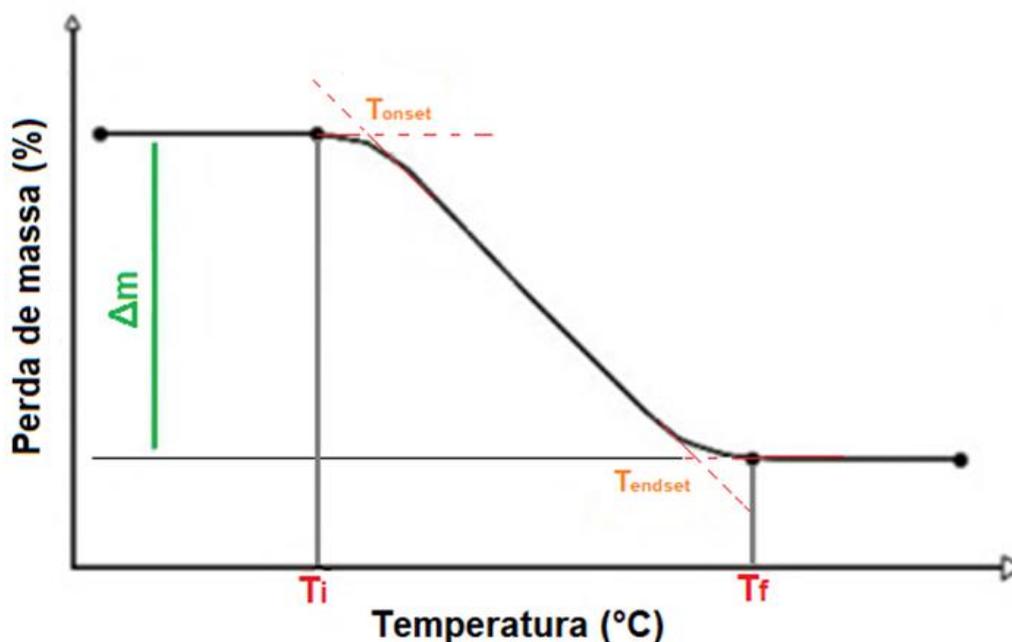


Figura 3.6: Exemplo de uma curva TG mostrando a temperatura final e inicial, a variação de massa e as temperaturas onset e endset. Feita pela autora.

Na Figura 3.6, o desnível em relação ao eixo das ordenadas corresponde a variação de massa (Δm) sofrida pela amostra. As temperaturas T_i e T_f representam a temperatura inicial e final do processo de decomposição térmica, respectivamente. A diferença entre essas duas temperaturas ($T_f - T_i$) é chamada de intervalo de reação. A temperatura em que se inicia a perda de massa é a temperatura inicial do evento, ou seja, o ponto onde a amostra deixou de ser estável termicamente e iniciou a liberação de substâncias voláteis. A temperatura onset (T_{onset}) corresponde ao início estimado do evento térmico, e na prática é usada nas análises das curvas pois é mais fácil de ser obtida que a temperatura inicial. A temperatura final indica o final da etapa da perda de massa, ou seja, da liberação total das substâncias voláteis, e a temperatura endset (T_{endset}) é o final do evento térmico estimado [28].

Alguns fatores podem influenciar no aspecto das curvas TG. Dentre eles, pode-se citar os fatores instrumentais como a razão de aquecimento e a atmosfera do forno, a geometria do suporte de amostras e a do forno. E os fatores ligados às características da amostra, como o tamanho das partículas, a quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor de reação, compactação da amostra, a condutividade térmica e a natureza da amostra [28].

Essa técnica vem sendo muito utilizada no estudo da decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e dos mais variados tipos de materiais como: minerais, madeira, polímeros, alimentos, dentre outros [28].

3.2.2. Termogravimetria Derivada

Nessa técnica, a derivada da variação da massa em relação tempo (dm/dt) ou da temperatura (dm/dT), é registrada como função do tempo ou temperatura:

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad \text{ou} \quad \frac{dm}{dT} = f(T \text{ ou } t)$$

Portanto, neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG. Essa técnica não apresenta mais informações do que a curva TG, apenas apresenta os dados de uma forma visualmente mais acessível [28], como mostra a Figura 3.7.

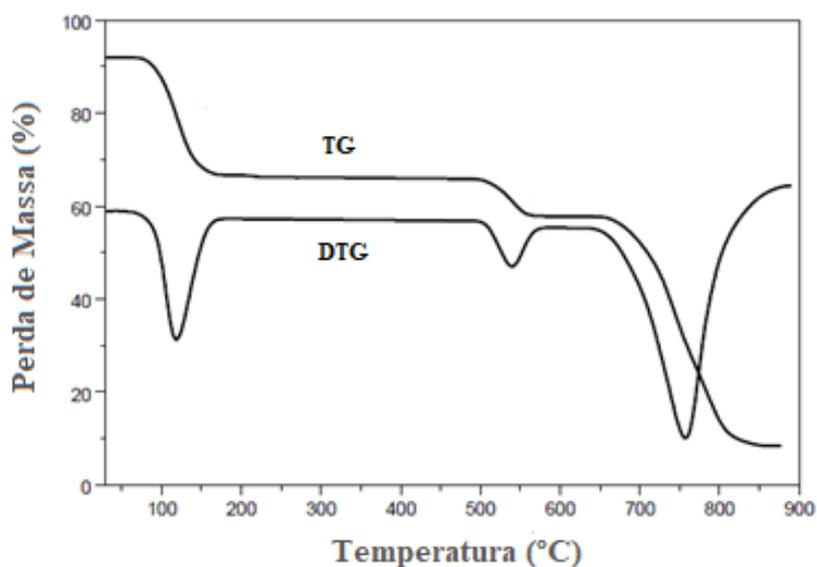


Figura 3.7: Exemplo de curvas TG e DTG com três etapas de perda de massa. Adaptada do [28].

Nesse caso, uma série de picos pode ser obtida de acordo com as etapas de perda de massa. Os picos agudos permitem distinguir claramente em quantas etapas ocorre uma decomposição térmica, o que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG [28].

A vantagem é que as curvas DTG indicam com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima. Além disso,

as áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas. Já a altura do pico a uma dada temperatura fornece a taxa de perda de massa nesta temperatura [28].

3.2.3. Análise Térmica Diferencial

A Análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que mede a diferença de temperatura entre o material de referência e a amostra em função da temperatura ou do tempo sob condições determinadas, a medida em que ambas são aquecidas em um forno [8, 28].

Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência (T_r) e a da amostra (T_a):

$$\Delta T = T_r - T_a$$

dado que o aquecimento é sempre feito em ritmo linear ($dT/dt = \text{cte}$, onde T é a temperatura e t é o tempo).

Se $\Delta T < 0$, significa que a temperatura da amostra se tornou maior que a temperatura de referência caracterizando um evento endotérmico. Caso $\Delta T > 0$, a temperatura da amostra se tornou menor que a temperatura de referência e tem-se um evento exotérmico [28].

O princípio da análise experimental da técnica DTA pode ser resumida na Figura 3.8 a seguir.

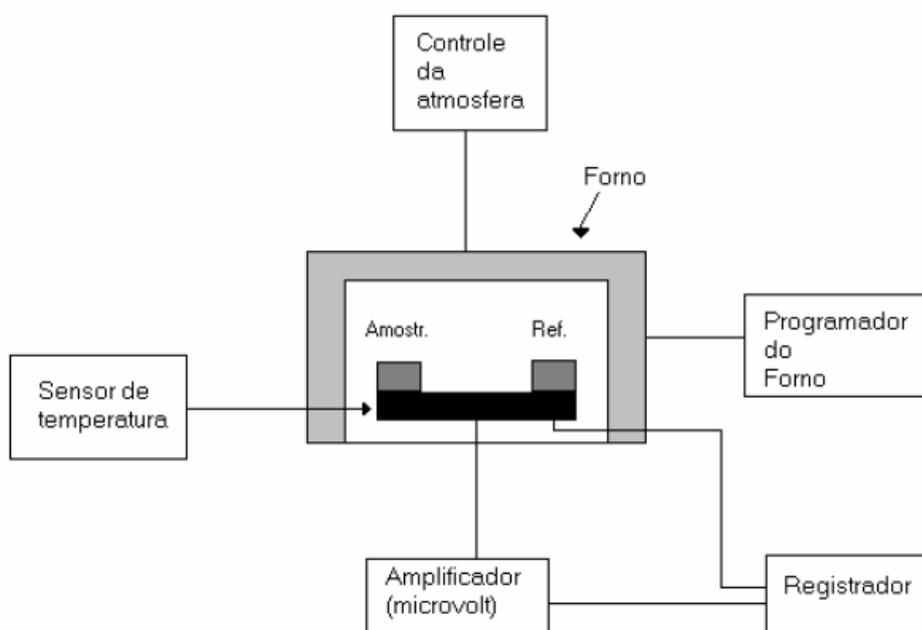


Figura 3.8: Esquema de funcionamento da técnica DTA [28].

Em um forno sob atmosfera controlada, coloca-se em um suporte dois porta amostras idênticos e simétricos. Em um deles é colocado a amostra e no outro uma substância de referência [28].

Nesse suporte contendo os porta amostra são utilizados dois termopares como sensores de temperatura. Um deles fica em contato com a amostra e o outro em contato com a referência, fornecendo o sinal da diferença de temperatura entre eles. Um terceiro termopar é utilizado para registrar a temperatura do forno [28].

Tanto a amostra como o material de referência são aquecidos sob uma programação controlada de temperatura, e a diferença de temperatura entre ambos $\Delta T = (T_r - T_a)$, é registrado em função da temperatura do forno ou do tempo. O sinal medido durante essa diferença de temperatura é registrado em microvolts (μV) [28].

Na Figura 3.9 está representada um exemplo da curva diferencial em função da temperatura T ou do tempo t , apresentando um evento endotérmico e um exotérmico.

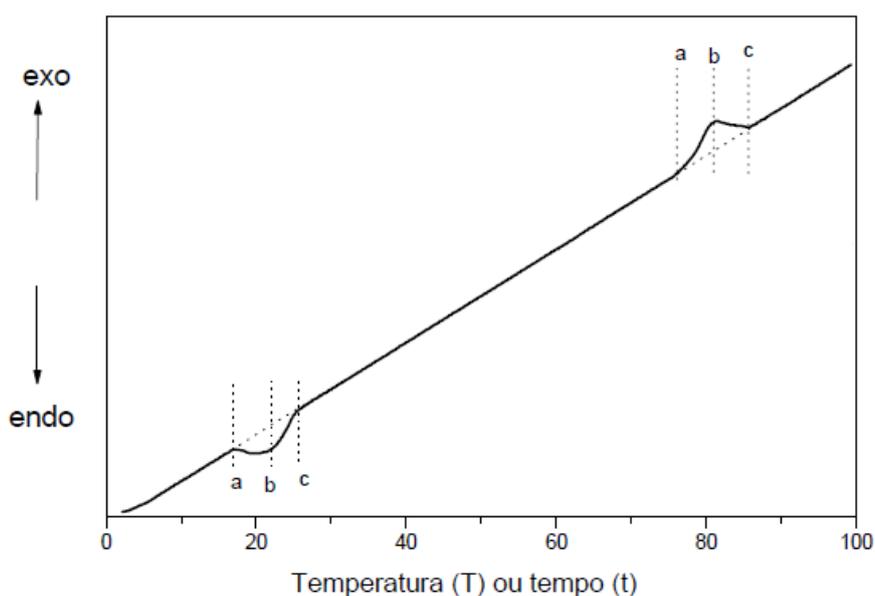


Figura 3.9: Exemplo da curva DTA [28].

Na Figura 3.9 a partir do ponto a, uma reação que caracteriza um evento endotérmico ou exotérmico se inicia e a amostra passa absorver ou ceder calor, de modo que seu termopar se torne mais frio ou mais quente que o termopar da substância de referência. Esta diferença continua aumentando, até chegar no ponto b onde atinge seu valor máximo. Em seguida o calor absorvido ou cedido começa a diminuir, até chegar no ponto c onde a reação termina [28].

Assim, por meio dessa técnica, pode-se observar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição,

sublimação, etc) ou reações de desidratação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor [28].

Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações e oxidações efeitos exotérmicos [28].

3.3. Espectroscopias vibracionais

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Essa interação pode ocasionar absorção, emissão ou espalhamento da radiação incidente. O resultado impresso dessas interações com a matéria é chamado de espectro, que é uma espécie de impressão digital de um composto químico, pois cada um difere do outro em função de sua composição química e de sua geometria, ou seja, são formados por diferentes átomos, que por sua vez, se organizam de diferentes formas. Desse modo, a análise do espectro fornece informações importantes sobre a substância em estudo [29,30].

Um dos principais objetivos das técnicas espectroscópicas é a determinação dos níveis de energia e das transições atômicas e moleculares que ocorrem durante a passagem da radiação eletromagnética pela matéria. Dependendo da energia da radiação empregada, é possível obter informações sobre diferentes propriedades do sistema. Assim, o uso de radiação na região do ultravioleta ou do visível muda a energia dos elétrons presente nas moléculas fazendo com que ocorram as transições eletrônicas. Já a radiação na região do infravermelho altera as vibrações dos átomos [29,30].

Na espectroscopia vibracional são investigadas as frequências das vibrações dos átomos nas moléculas. Essa técnica tem sido cada vez mais utilizada para analisar a presença e as concentrações de substâncias químicas em alimentos [29,30]. Neste trabalho foram abordadas as propriedades vibracionais das moléculas presentes nas amostras comerciais de pó de guaraná, utilizando duas técnicas espectroscópicas que nos fornecem tais informações: a espectroscopia Raman e a espectroscopia no infravermelho.

Apesar de ambas fornecerem informações acerca das propriedades vibracionais de uma substância elas não nos dão informações redundantes, pois estão relacionadas a princípios físicos diferentes. A espectroscopia no infravermelho tem seus fundamentos baseados em efeitos de absorção da radiação pela matéria e por sua vez, a espectroscopia Raman é governada por processos de espalhamento de luz pela matéria [29,30].

Estas duas técnicas são consideradas complementares, uma vez que alguns modos que são ativos na espectroscopia Raman podem não ser ativos no infravermelho e vice-versa. Outro fator importante se dá nas intensidades das bandas que podem ser muito intensas no Raman e pouco intensas no infravermelho, ou o contrário.

3.3.1. Vibrações moleculares

Em uma molécula com N átomos, as posições de cada um deles é descrita pelo eixo de coordenadas x , y e z do sistema cartesiano. Desse modo, cada molécula possui um total de $3N$ coordenadas pra descrever as suas posições no espaço [31].

Portanto, para descrever uma molécula (Figura 3.10) composta por quatro átomos, são necessários um total de $3N = 3 \times 4 = 12$ coordenadas. Esta molécula possui 12 graus de liberdade [31]. Assim uma molécula com N átomos terá $3N$ graus de liberdade.

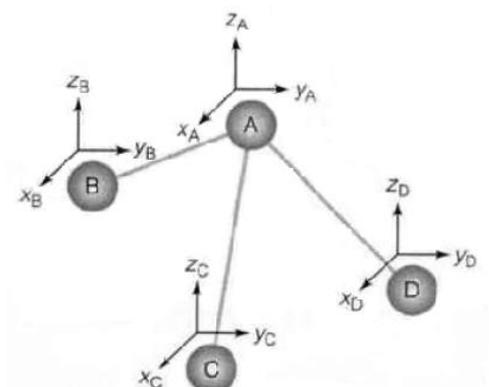


Figura 3.10: Graus de liberdade de uma molécula composta por quatro átomos [31].

Quando uma molécula inteira se move coordenadamente em uma direção no espaço, isso representa a translação da molécula nessa direção. Esse movimento é definido como translacional, onde os átomos não se movem um em relação ao outro. Portanto, para uma molécula isolada há três movimentos translacionais, ou três graus de liberdade translacionais [29].

Do mesmo modo, é possível encontrar combinações de movimentos individuais dos átomos que resultam numa rotação da molécula em torno do seu centro de massa. Estes graus de liberdade rotacionais são também três para a maioria das moléculas. Entretanto, em moléculas lineares, há apenas dois graus de liberdade rotacionais, pois não existe rotação em torno do eixo molecular (não moveria nenhum átomo) [29].

As demais combinações de movimentos atômicos resultam em movimentos dos átomos entre si, sem que haja translação ou rotação da molécula, ou seja, correspondem a graus de liberdade vibracionais [31]. A Figura 3.11 mostra esquematicamente os $3N$ graus de liberdade de uma molécula diatômica (linear).

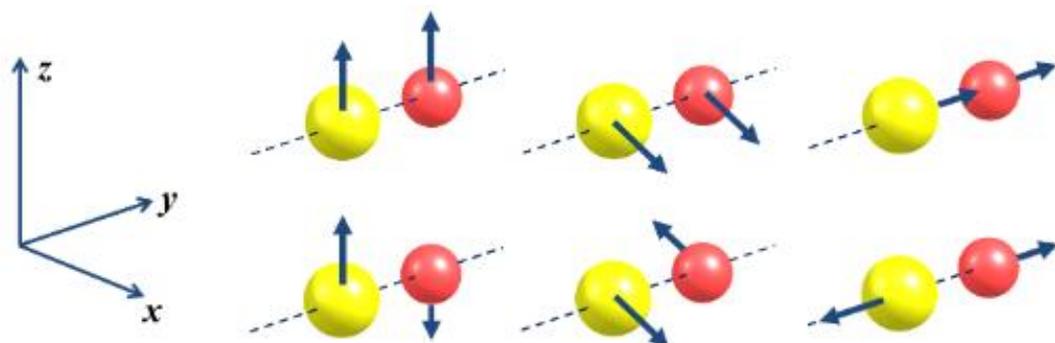


Figura 3.11: Representação esquemática dos $3N$ graus de liberdade de uma molécula diatômica. Adaptado de [31].

A linha superior representa as três translações, e na linha inferior estão representadas duas rotações e uma vibração. O número de vibrações independentes é dado pela diferença entre o número de graus de liberdade ($3N$) e o número de translações e rotações. Deste modo, um sistema molecular com N átomos terá $3N-6$ graus de liberdade para vibrações e se for linear terá $3N-5$ [31].

Como exemplo podemos citar a molécula de água, que possui 2 átomos de hidrogênio e 1 de oxigênio, ou seja, $N=3$. Como a molécula de água é não linear, teremos $(3 \times 3) - 6 = 3$ graus de liberdade de vibração.

3.3.1.1. Tipos de vibrações moleculares

Existem dois tipos de vibrações em moléculas: estiramento e a deformação angular. Na vibração do tipo estiramento ocorre alteração no comprimento da ligação entre os átomos. Ela pode ser classificada em: simétrica (quando os átomos se estiram e se contraem em fase) e anti-simétrica (quando os átomos se estiram e se contraem fora de fase) [32]. A Figura 3.12 ilustra esse tipo de movimento.

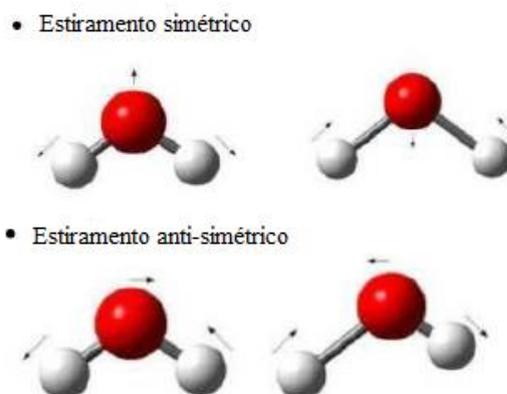


Figura 3.12: Estiramento simétrico e anti-simétrico. Adaptado de [32].

A deformação angular é o modo de vibração no qual os átomos se movimentam mudando o ângulo de ligação entre eles. Ela pode ser classificada em quatro tipos: oscilações, corte, balanço em fase e balanço fora de fase [32]:

- Oscilação: os átomos oscilam em fase no mesmo plano. Este tipo de movimento é similar ao movimento de um para-brisas de um carro.
- Corte: caracteriza-se como um movimento dos átomos na direção da mudança de ângulo, mantendo-se no plano. Pode-se comparar este tipo de vibração com movimento de uma tesoura.
- Balanço em fase: nesse caso os átomos movimentam-se em fase para fora do plano molecular.
- Balanço fora de fase: os átomos movimentam-se para fora do plano molecular para lados opostos alternadamente.

A Figura 3.13 ilustra todos esses tipos de vibrações. O sinal \odot indica um movimento na direção perpendicular à folha, saindo dela, e o sinal \otimes um movimento no sentido oposto.

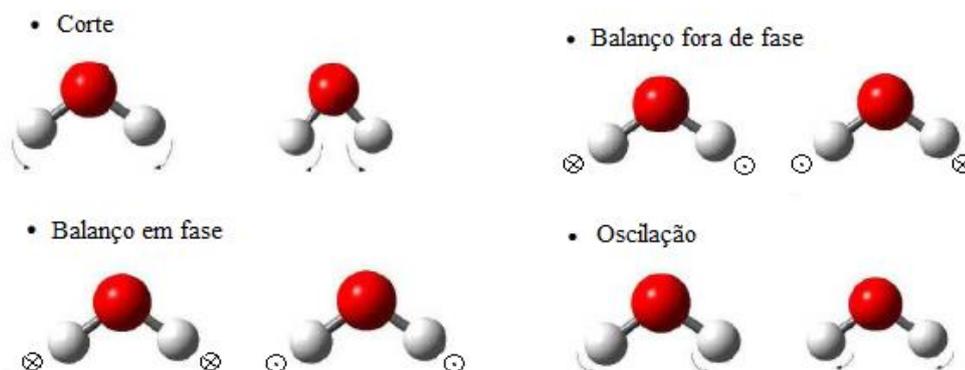


Figura 3.13: Vibrações do tipo deformação angular. Adaptado de [32].

3.3.2. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho (IR) é amplamente aplicada em análises quantitativas e qualitativas de materiais orgânicos e inorgânicos. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e das micro-ondas [33].

O espectro na região do infravermelho é dividido em três regiões: infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (FAR). A Tabela 3.3 mostra o intervalo correspondente a cada região. A porção de maior utilidade para o estudo de compostos orgânicos, que é o objetivo de estudo desse trabalho, está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} [33].

Região	Número de onda (cm^{-1})	Comprimento de onda(nm)
NIR	12800-4000	780-2500
MIR	4000-400	2500-5000
FIR	200-10	5000-100000

Tabela 3.3: Regiões espectrais no infravermelho [33].

A espectroscopia de absorção no infravermelho ocorre quando a molécula vibra na mesma frequência que a radiação incidente. Esse tipo de radiação possui baixa energia, dessa forma, quando ela interage com as moléculas, é suficiente apenas para causar alterações em seus modos vibracionais [29].

A quantidade de radiação absorvida ou transmitida pela matéria quando ocorre a interação é quantificada pela lei de Lambert-Beer. A figura 3.14 mostra a radiação de intensidade I_0 incidindo em um material que à absorve. A radiação remanescente é transmitida com intensidade I [34].

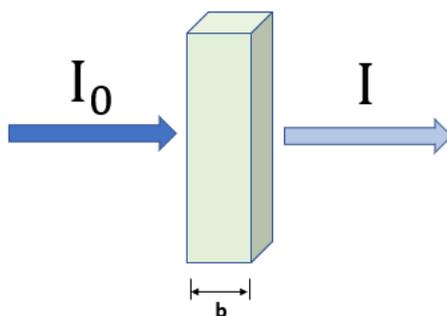


Figura 3.14: Representação da lei de Lambert-Beer. Feita pela autora.

Pela lei de Lambert-Beer, a intensidade da luz transmitida decresce exponencialmente com o aumento da espessura do corpo homogêneo [34]. Essa lei é representada pela equação:

$$I = I_0 e^{-\beta b} \quad (3.1)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida, I_0 a intensidade da radiação incidente, β é o coeficiente de absorção e b a espessura do material.

Da equação 3.1 tem-se:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\beta b} \quad (3.2)$$

Aplicando o \ln em ambos os lados da equação 3.2 obtém-se:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\beta b \quad (3.3)$$

Sabendo que a propriedade de \ln de mudança de base é dada por

$$\ln(x) = \log x \cdot \ln 10 \quad (3.4)$$

Desse modo, aplicando essa propriedade na equação 3.3 tem-se

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot \ln 10 = -\beta b \quad (3.5)$$

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{-\beta}{\ln 10} b \quad (3.6)$$

Utilizando propriedades logarítmicas na equação 3.6 obtém-se

$$\log I - \log I_0 = \frac{-\beta}{\ln 10} b \quad (3.7)$$

$$\log I_0 - \log I = \frac{\beta}{\ln 10} b \quad (3.8)$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon b \quad (3.9)$$

onde o termo $\frac{\beta}{\ln 10}$ passa a ser a nova constante de absorção ε .

A equação 3.9 é definida como absorvância (A), que é a capacidade que os materiais possuem de absorver radiações a uma frequência específica [34], logo:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon b \quad (3.10)$$

Já a transmitância (T) é definida como a fração do feixe de luz que incide em uma amostra, para um determinado comprimento de onda, e o que consegue atravessá-la [34]. Ela é dada por:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.11)$$

Portanto, a partir de 3.11 é possível escrever a absorvância como sendo

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon b \quad (3.12)$$

O que se registra no espectro de absorção é o logaritmo da relação entre a intensidade da luz incidente I_0 e a intensidade da luz transmitida I (que é a grandeza chamada de absorbância) em função do número de onda [34].

Para fins de análise, um espectro infravermelho pode ser dividido nas regiões de 4000 a 1300 cm^{-1} (região 1), de 1300 a 900 cm^{-1} (região 2) e de 900 a 500 cm^{-1} (região 3). A região 1 é denominada região de grupos funcionais. Nessa região acontece a maior parte das vibrações de estiramento das ligações mais importantes das moléculas orgânicas como OH, NH e C=O [29].

Na região 2 é onde ocorre absorções do tipo deformação angular. É uma região muito complexa, pois cada molécula apresenta um padrão de absorção característico, como se fosse realmente uma impressão digital da substância, além de apresentar um grande número de bandas de absorção. Dentre as observações mais importantes nessa região estão aquelas devidas ao estiramento da ligação C-O de álcoois, fenóis, éteres e ésteres [29].

A região 3 geralmente apresenta bandas fortes nos casos de compostos aromáticos e alquenos. Essas bandas são devidas à deformação angular fora do plano de ligações =C-H [29].

A espectroscopia na região do infravermelho tem se tornado uma técnica promissora na caracterização de materiais diversos como alimentos, permitindo a obtenção de resultados rápidos. Uma das principais técnicas de absorção é a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) que foi utilizada nesse trabalho para caracterizar os gases despreendidos durante a decomposição térmica das amostras.

3.3.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

O princípio de funcionamento de um equipamento FT-IR, também conhecido como método interferométrico, baseia-se no interferômetro de Michelson. Como indicado na Figura 3.15, esse interferômetro consiste basicamente de uma fonte policromática, dois espelhos planos posicionados perpendicularmente um ao outro, sendo um deles fixo (E1) e o outro móvel (E2). Um *beamsplitter* que é um espelho semitransparente (denominado separador de feixes, S) alinhado com a fonte de radiação. Um porta amostra alinhado ao beamsplitter e um detector alinhado ao porta amostra [29].

Nesse sistema, a radiação de uma fonte policromática é dividida em dois feixes no *beamsplitter*. Esse separador é formado por um material tal que, quando a radiação o atinge, 50% é transmitida para o espelho móvel e 50% é refletida no espelho fixo [29].

Um dos feixes que segue em direção ao espelho de posição fixa, é refletido de volta para o *beamsplitter*, onde parte dele volta para a fonte e a outra se dirige para a amostra e vai para o detector. O outro feixe que foi transmitido para ao espelho móvel, é refletido por ele e se dirige para o beamsplitter onde parte do feixe volta para a fonte e a outra vai para a amostra e em seguida para o detector.

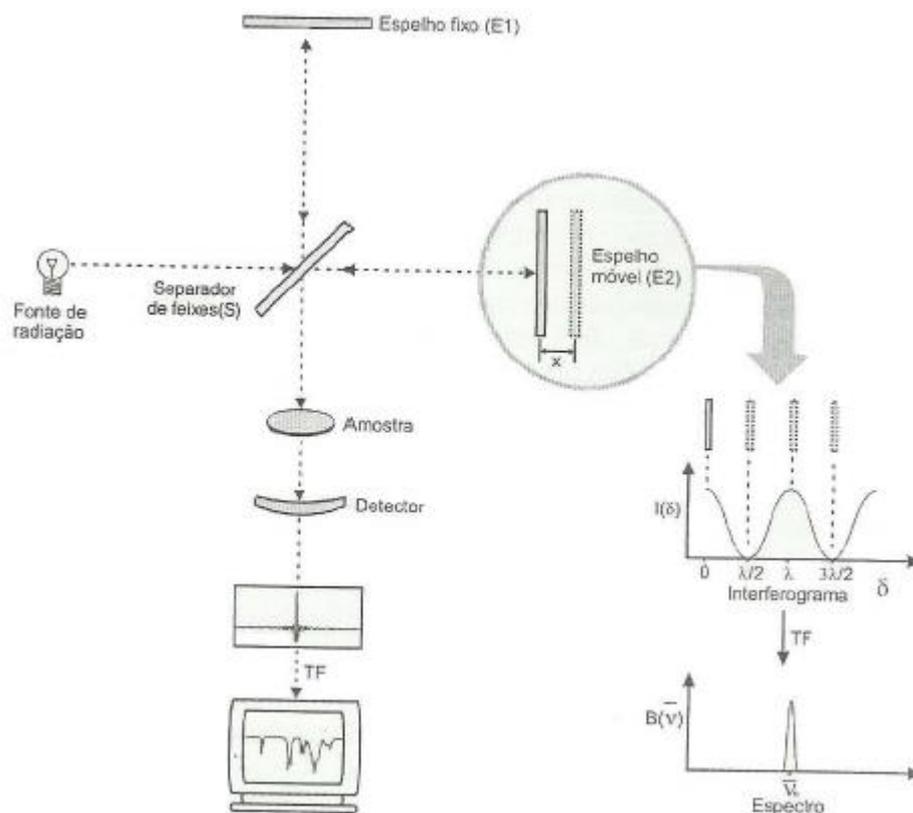


Figura 3.15: Esquema do funcionamento de um equipamento de FT-IR [29].

O movimento do espelho E2 produz uma diferença de caminho óptico (δ) nos dois braços do interferômetro. Desse modo, os raios que são refletidos pelos espelhos E1 e E2, ao retornarem ao separador de feixes, se recombinam e sofrem interferência [29].

Se a posição do espelho móvel é tal que o feixe refletido por ele percorre a mesma distância que o feixe refletido pelo espelho fixo, a diferença de caminho será um múltiplo inteiro de comprimento de onda (λ), dada por

$$\delta = n\lambda \quad \text{onde } n=0,1,2, \dots$$

logo, os dois feixes estão em fase, ocorrendo uma interferência construtiva e, neste caso, a intensidade do sinal que chega ao detector será máxima.

Por outro lado, se a posição do espelho móvel for tal que a diferença de caminho dos dois feixes seja dada por:

$$\delta = (n+1/2)\lambda \quad \text{onde } n=0,1,2,\dots$$

portanto, os dois feixes estarão fora de fase, gerando uma interferência destrutiva, cancelando um ao outro. A intensidade do sinal que chega no detector, nesse caso, será mínima [29]. Desse modo, à medida que o espelho móvel percorre determinada distância, o sinal que chega no detector varia senoidalmente, e é gerado um interferograma (mostrado na Figura 3.15) que é formado pela interferência construtiva e destrutiva da luz.

Matematicamente o tratamento de sinal pode ser descrito da seguinte maneira: $I(\delta)$ é a intensidade do feixe medido no detector e $B(\nu)$ representa a intensidade da fonte em função da frequência ν [35]. A equação do sinal no detector de uma fonte monocromática pode ser escrita como:

$$I(\delta) = B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) \quad (3.13)$$

Para uma fonte policromática, como em um instrumento real, o interferograma pode ser interpretado como a soma dos cossenos das ondas que contribuem para a frequência [35]. Desse modo, a equação da intensidade é dada por:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad (3.14)$$

Apesar de o interferograma conter toda a informação fornecida pelo interferômetro, a forma com que essa informação se apresenta não é muito útil. Uma vez que o interferograma é formado pela soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequências que chegam ao detector [35].

Para decodificar essas frequências, as informações contidas no interferograma são convertidas em espectro, pelo computador, relacionando-se as intensidades com as respectivas frequências, através da Transformada de Fourier [35].

3.3.3. Espectroscopia Raman

Em contraste com a espectroscopia no infravermelho, que está relacionada com a absorção de radiação infravermelha, a espectroscopia Raman depende da radiação espalhada pela matéria.

Essa técnica se baseia na incidência de um feixe de luz monocromática de frequência ν_0 sobre uma amostra cujas características moleculares se deseja determinar através da luz espalhada por ela. Parte da luz que é espalhada contém fótons com a mesma frequência ν_0 da radiação incidente e a outra contém fótons que apresentam frequências distintas $\nu_0 \pm \nu_v$ da radiação incidente [32].

No primeiro caso, o espalhamento é elástico e é chamado de espalhamento Rayleigh. Ele não apresenta nenhuma informação sobre a composição da amostra analisada. Já no segundo caso o espalhamento é inelástico, conhecido como espalhamento Raman, e nele é possível obter informações importantes sobre a composição molecular da amostra. Esse último se divide em dois tipos: o espalhamento Stokes no qual a frequência da radiação espalhada é menor do que a incidente e o espalhamento Anti-Stokes onde a frequência espalhada é maior do que a incidente [32].

O diagrama de nível de energia simplificado da Figura 3.16, mostra os espalhamentos Raman e o espalhamento Rayleigh.

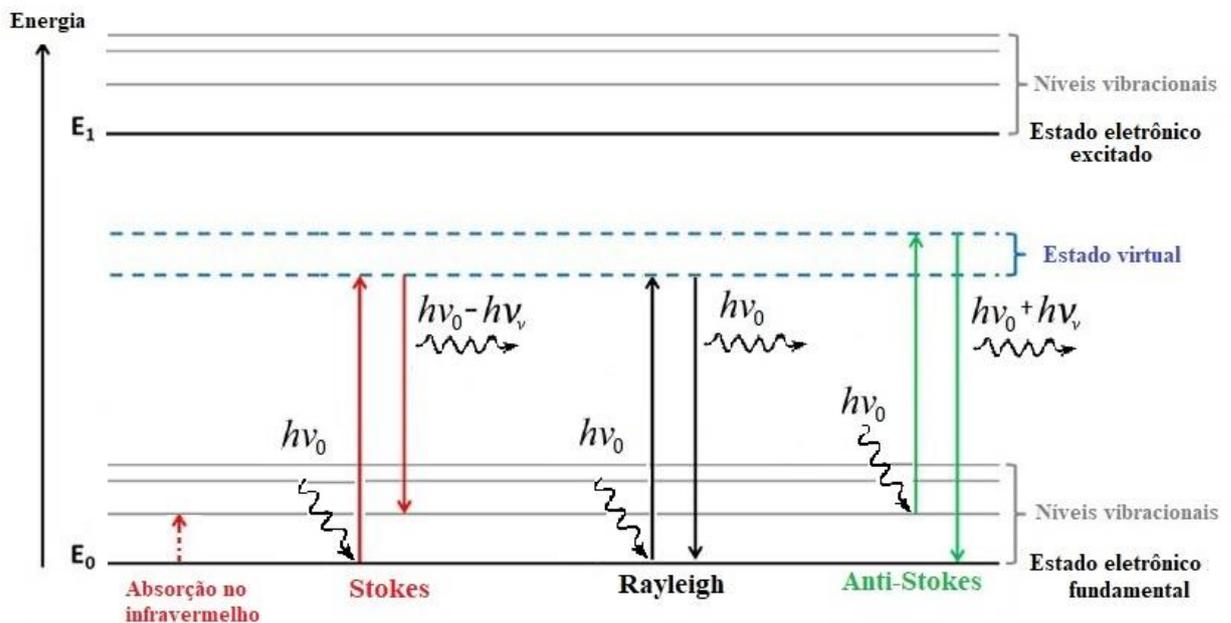


Figura 3.16: Esquema dos mecanismos de espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes. Feita pela autora.

No espalhamento Raman Stokes, a molécula que se encontra no estado fundamental sofre colisão com um fóton de energia $h\nu_0$ e passa para um estado virtual. Em seguida ela decai para um nível vibracional excitado emitindo um fóton de energia $h(\nu_0 - \nu_v)$ menor do que o incidente. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, ela vai para o estado virtual e ao decair ela emite um fóton com a mesma energia do fóton incidente [32].

No espalhamento Raman Anti-Stokes, o fóton encontra a molécula já num estado excitado e após a interação, a molécula se dirige para o estado virtual e em seguida ela decai para o estado fundamental. Essa diferença de energia entre os níveis vibracionais é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h(\nu_0 + \nu_v)$ maior do que o fóton incidente [32].

3.3.3.2 Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman)

A espectroscopia Raman com transformada de Fourier é uma das principais técnicas utilizadas para coletar os espectros Raman. Os espectrômetros FT-Raman utilizam um interferômetro de Michelson para detectar a radiação espalhada pela amostra e são utilizados lasers na região do infravermelho próximo (1064nm) [30, 36].

Um esquema da instrumentação do FT-Raman é mostrado na Figura 3.17.

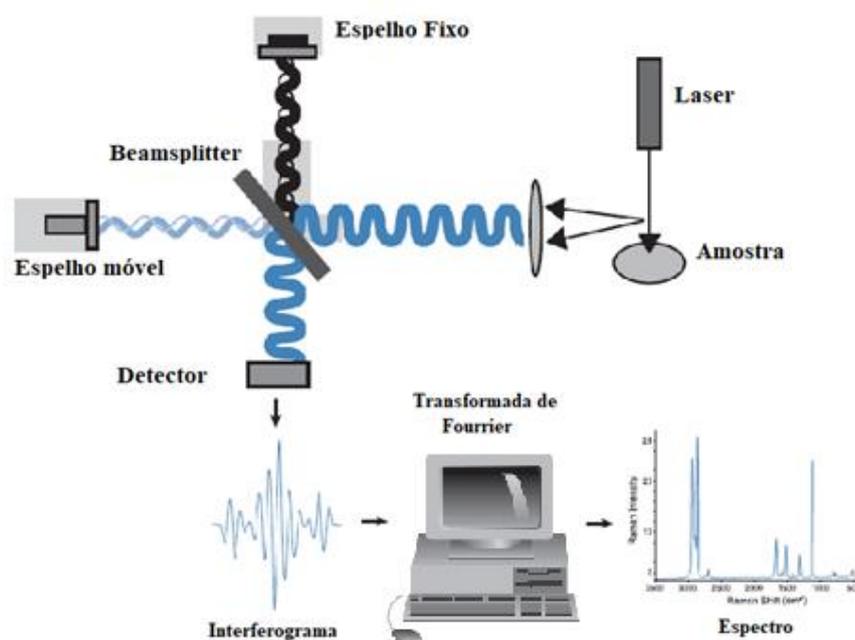


Figura 3.17: Esquema de funcionamento do equipamento FT-Raman. Adaptado de [30].

É empregado tipicamente um laser fazendo-o incidir na amostra. A radiação que é espalhada por ela passa pelo interferômetro de Michelson (cujo princípio de funcionamento já foi descrito na seção 3.3.2.1.) e em seguida vai para um detector gerando um interferograma. O sinal do interferograma não é prontamente interpretado pois é gerado um único espectro contendo todas as frequências individuais. Então, elas são decodificadas usando a técnica

matemática chamada Transformada de Fourier. O computador realiza essa transformação e as informações espectrais desejadas são apresentadas.

Essa técnica tem se mostrado uma ferramenta potencial na caracterização de alimentos, permitindo a identificação dos compostos químicos presente no material. Na literatura são encontrados trabalhos no qual utilizaram a técnica FT-Raman na análise de amostras puras de cafeína, teofilina e teobromina e em amostras diversas que contêm fibras vegetais (celulose e a lignina)[37-39]. Porém, poucos trabalhos na literatura utilizaram essa técnica em amostras comerciais de pó de guaraná [40].

3.4. Análise dos Gases Envolvidos

Análises de gases evolvidos (EGA) é uma técnica utilizada para determinar a natureza e a quantidade dos produtos voláteis formados durante a degradação térmica de materiais. Essa técnica envolve a análise de espécies gasosas desenvolvidas durante a decomposição da amostra, em que uma série de reações químicas ocorrem em função da temperatura [41].

Algumas vezes as análises térmicas podem ser realizadas simultaneamente com outras técnicas que permitem obter os resultados referentes à absorção na região do infravermelho e que permitem analisar os gases que são desprendidos durante as etapas de decomposição térmica dos compostos de um determinado material.

O princípio dessa análise baseia-se no acoplamento dos equipamentos de análises termogravimétricas com o de FT-IR através de uma linha de transferência. A Figura 3.18 mostra um esquema desse tipo de acoplamento que foi usado no trabalho.

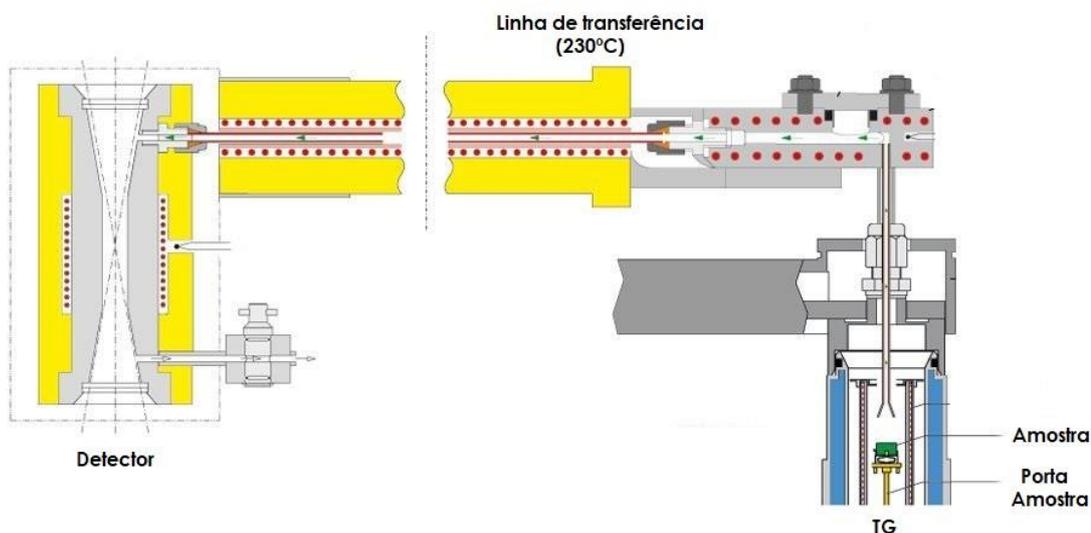


Figura 3.18: Diagrama esquemático do acoplamento TG/FT-IR. Adaptado de [42].

Os gases liberados durante a decomposição térmica da amostra saem com temperaturas elevadas e se dirigem para uma linha de transferência no qual são resfriados. Em seguida eles vão para uma câmara e interagem com o feixe, que sofreu interferência construtiva, no interferômetro de Michelson. As moléculas dos gases absorvem parte dessa radiação e o que foi transmitido por elas saem da câmara e se dirigem para o detector onde é gerado o interferograma. Posteriormente o computador aplica a Transformada de Fourier nesse sinal e é gerado o espectro 3D dos produtos gasosos liberados na queima. Eles podem ser comparados com os espectros de referência encontrados na literatura, para identificar os compostos químicos presentes na amostra [41].

Essa combinação das técnicas TG/FT-IR tem sido aplicada com sucesso no estudo dos gases desprendidos ao longo do tempo envolvendo processos de decomposição térmica em materiais diversos. Ela tem se mostrado eficiente na caracterização dos compostos químicos voláteis que são decompostos nos diferentes estágios de degradação do material [41]. Entretanto, não foi encontrado na literatura trabalhos utilizando a combinação dessas técnicas para a análise dos gases em amostras comerciais de pó de guaraná.

3.5. Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica no qual é possível fazer uma análise estrutural do material a ser estudado, podendo avaliar a estrutura cristalina do mesmo. O princípio físico dessa técnica consiste na Lei de Bragg que é usada para explicar o padrão de interferência de raios-X difratados por essa estrutura cristalina. Ela prevê os ângulos onde serão encontrados os picos de intensidade máxima de difração, que ocorre quando há interferência construtiva entre os raios difratados.

Na Figura 3.19 está representada planos de uma rede cristalina contendo átomos, separados por uma distância interplanar d . Esses planos são chamados de planos de Bragg. O raio-X incidente encontrará um centro espalhador, que são os átomos da rede, e será difratado com o mesmo ângulo de incidência θ . Esse ângulo é aquele formado entre o raio-X incidente e o plano que contém os centros espalhadores.

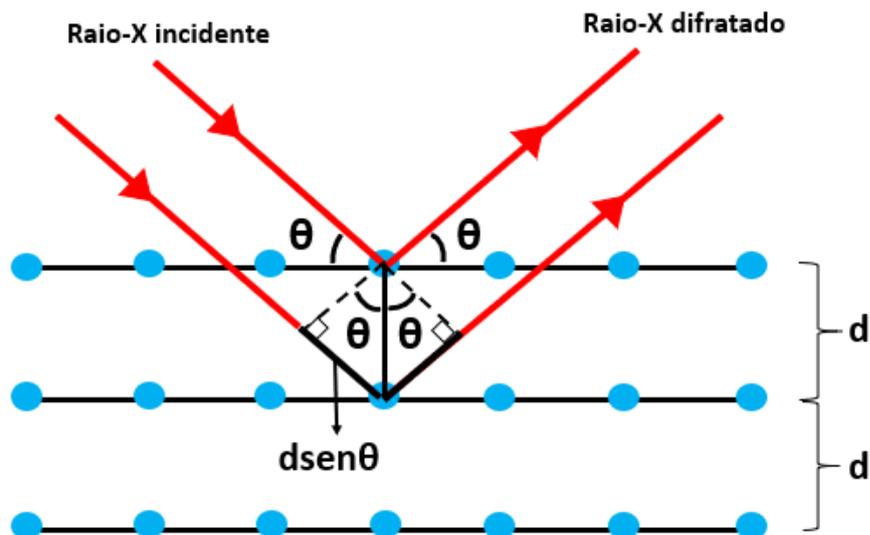


Figura 3.19: Ilustração do processo de difração em uma rede cristalina. Feita pela autora.

Para que o raio difratado no primeiro plano de Bragg interfira construtivamente com o raio que foi difratado pelo 2º plano, é necessário que a diferença de caminho (ΔL) seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ) do raio incidente.

A diferença de caminho indicada na Figura 3.18 é dada pela equação 3.15

$$\Delta L = 2d \sin \theta \quad (3.15)$$

Desse modo, a Lei de Bragg é definida pela equação 3.16

$$2d \sin \theta = n\lambda, \text{ onde } n=1,2,3\dots \quad (3.16)$$

As medidas dessa técnica são feitas mantendo a amostra em um ângulo θ' fixa e movendo a fonte de raios-X e o detector em um ângulo $2\theta'$, como mostra a Figura 3.7.

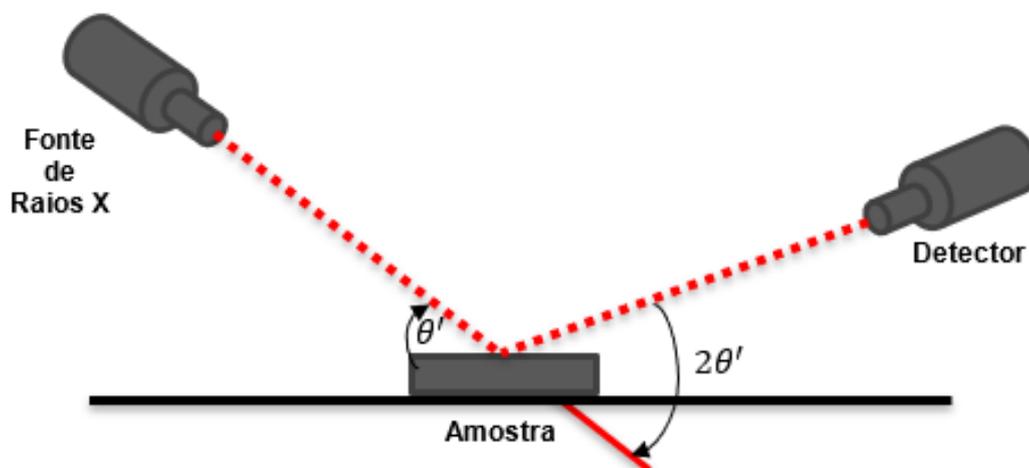


Figura 3.20: Esquema simples do interior do equipamento de difração de raios-X. Feita pela autora.

Então, quando a amostra estiver em uma posição na qual o ângulo θ' satisfaça a condição de Bragg, ocorrerá um aumento do número de fótons que chega no detector, gerando assim os

padrões de interferência que correspondem aos picos que parecem no espectro. A distinção dos materiais é feita a partir desses picos e a intensidade difratada depende do número de elétrons do átomo. Cada estrutura irá produzir um padrão de difração característico, portanto, para a análise dos resultados, utiliza-se um banco de dados, e são feitas comparações com os padrões produzidos por estruturas que já foram analisadas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras

Nesse trabalho foram utilizadas três amostras de pó de guaraná compradas em diferentes centros comerciais da cidade de Juiz de Fora – MG. A quarta amostra na forma de amêndoa foi obtida em uma loja virtual. Essa última foi transformada em pó com o auxílio de um ralador. A Figura 4.1 mostra as quatro amostras compradas que foram utilizadas nesse trabalho.



Figura 4.1: Amostras comerciais de pó de guaraná compradas. Foto feita pela autora.

Para a realização das análises térmicas, espectroscópicas e a difração de raios-x, as amostras utilizadas estavam na forma de pó, com grãos de tamanhos superiores a 200 μm . Para

determinar o tamanho dos grãos, os mesmos foram peneirados utilizando uma peneira de análises granulométricas. A Tabela 4.1 mostra a procedência e a coloração das amostras.

Amostra	Procedência	Coloração
A1	Mercado municipal	Castanho claro
A2	Farmácia	Castanho claro
A3	Loja de produtos naturais	Castanho claro
A4	Loja virtual	Castanho avermelhado

Tabela 4.1: Procedência e coloração das amostras de pó de guaraná.

4.2. Análises Térmicas

Os estudos termoanalíticos das quatro amostras foram feitos através das técnicas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). As análises de TG e DTA foram realizadas de maneiras simultâneas utilizando o equipamento STA 449 F3 Júpiter da marca Netzsch pertencente ao Centro de Pesquisa em Materiais (CEPEM) da UFJF, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. Foi utilizado cadinho de alumina contendo $(5,0 \pm 0,1)$ mg das amostras para realizar as medidas. As curvas TG e DTA foram obtidas na faixa de temperatura entre 30 e 600°C, com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A coleta de dados foi feita utilizando o programa Protheus onde foram obtidos os intervalos e os percentuais de perda de massa. Já as curvas DTG foram obtidas utilizando o software gráfico Origin 8.5 desenvolvido pela Originlab, onde foi calculada a derivada primeira da curva TG.

4.3. Análise dos Gases Envolvidos

Para a caracterização dos produtos voláteis desprendidos durante a decomposição térmica das quatro amostras, foram utilizados o acoplamento termogravimétrico com o FT-IR. Essa técnica é feita de maneira simultânea com as análises térmicas, desse modo os parâmetros são os mesmos. A faixa de temperatura foi de 30 a 600°C, a massa das amostras foi $(5,0 \pm 0,1)$ mg e a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Utilizou-se o equipamento STA 449 F3 Júpiter da marca Netzsch acoplado com o equipamento TENSOR 27 TGA-IR da marca Bruker pertencente ao Centro de Pesquisa em Materiais (CEPEM) da UFJF. Operando com uma fonte

de luz policromática obtendo espectros na região de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4cm^{-1} . A coleta e o tratamento dos dados foram feitos pelo programa OPUS Data Collection.

4.4. Espectroscopia FT-Raman

Para a obtenção dos espectros Raman foi utilizado um espectrômetro da Bruker FT-Raman modelo RES 100/S com laser $\text{Nd}^{+3}/\text{YAG}$ de potência de 100 mW, operando em um comprimento de onda de 1064 nm no infravermelho próximo. O número de varreduras foi de 512 scans e os espectros foram obtidos na região de 200 a 3800 cm^{-1} com resolução 4cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) localizado no instituto de ciências exatas no departamento de química da UFJF.

4.5. Difração de Raios-X

A análise da estrutura cristalina das quatro amostras foi feita utilizando o difratômetro da marca Bruker modelo D8-Discover, com radiação monocromática do tipo $\text{Cu-K}\alpha$ de comprimento de onda de 1,54056 Å. Foi utilizado uma diferença de potencial de 40kV e uma corrente de 13mA. O difratograma foi coletado no intervalo angular 2θ de 10 a 40°. O tratamento dos dados foi feito pelo software gráfico Origin 8.5 desenvolvido pela Originlab. As medidas foram realizadas no laboratório de Difração de Raios-X localizado no departamento de física da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análises Térmicas

Os resultados a seguir correspondem as curvas de TG, DTG e DTA das quatro amostras de pó de guaraná. A Figura 5.1 representa as curvas de TG/DTG e DTA da amostra A1.

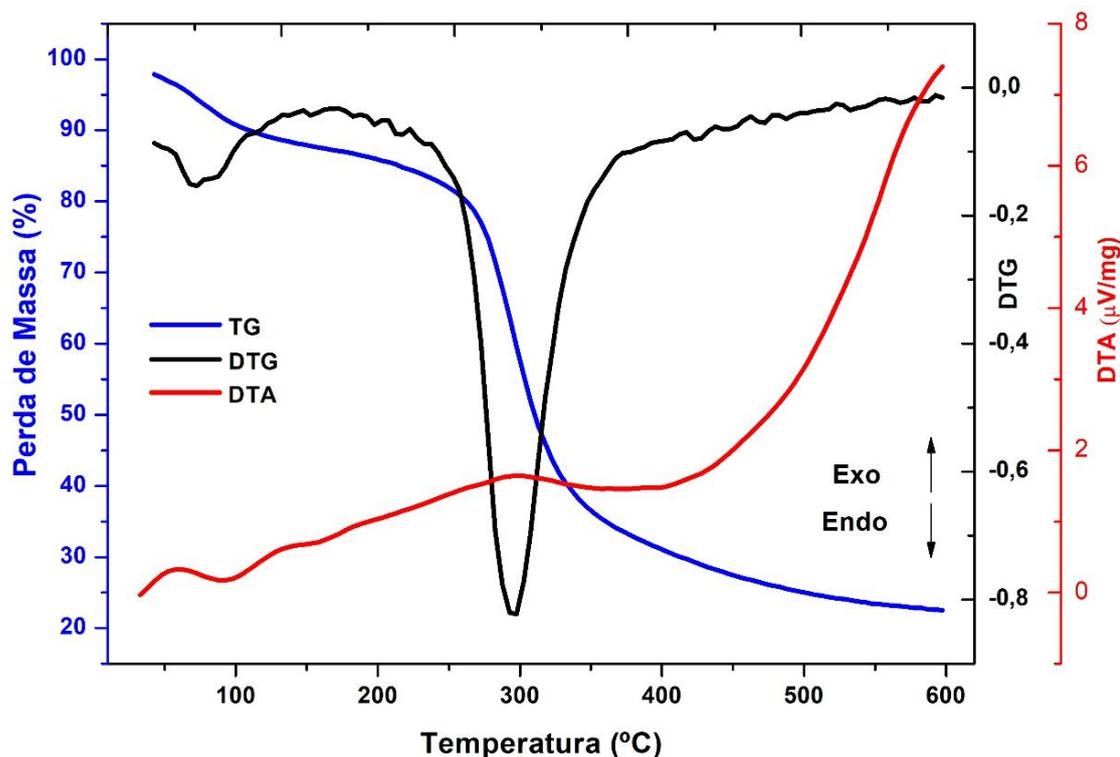


Figura 5.1: Curvas TG/DTG e DTA da amostra A1 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os eventos térmicos que correspondem às perdas de massa estão evidenciados nas curvas TG/DTG. Através da análise dessa curva é possível notar que ocorrem duas etapas de perda de massa, sendo a primeira correspondente à desidratação e a segunda devido à decomposição térmica da amostra.

De acordo com a Tabela 5.1, no intervalo entre 50 e 110°C, observou-se que a amostra perdeu 6,25% de sua massa inicial, que pode ser atribuída à perda de água ou umidade. Entre 200 e 390°C a amostra apresentou uma degradação maior, cerca de 53,96% da massa foi perdida, o que está associada à decomposição térmica dos carboidratos e demais compostos orgânicos (caféina, teofilina, teobromina, entre outros) [1]. Os picos em 80°C e 295°C evidenciam a temperatura em que a variação da massa ocorreu mais rapidamente.

TG/DTG		
Intervalo (°C)	Massa (%)	Pico (°C)
60-110	- 6,25	80
200-390	- 53,96	295

Tabela 5.1: Intervalos, percentuais e picos das perdas de massa da amostra A1.

A curva de DTA representada na Figura 5.1 mostra três eventos endotérmicos. O primeiro corresponde à liberação de água, o segundo e o terceiro estão associados à decomposição térmica do material, que também está de acordo com os intervalos do percentual da perda de massa obtidos na curva TG. A partir de 490°C encontra-se o teor de cinzas correspondentes aos sais minerais ou outras impurezas contidas na amostra. A Tabela 5.2 mostra o intervalo em que ocorreram os eventos endotérmicos e seus respectivos picos.

DTA		
Natureza	Intervalo (°C)	Pico (°C)
Endotérmico	60-130	100
Endotérmico	135-190	160
Endotérmico	290-490	430

Tabela 5.2: Intervalos e os respectivos picos dos eventos endotérmicos da amostra A1.

A Figura 5.2 mostra as curvas de TG/DTG e DTA da amostra A2. Nota-se que ocorrem duas etapas de perda de massa, assim como na amostra A1. A Tabela 5.3 mostra os intervalos e o percentual da perda de massa que ocorreram nessas etapas, bem como as temperaturas no qual a massa variou mais rapidamente. Nesse caso, também pode-se dizer que o primeiro intervalo está relacionado a perda de água ou umidade, onde 6,45% da massa foi perdida. E no segundo devido a degradação térmica do material, onde ocorreu uma perda de massa de cerca de 51,44%.

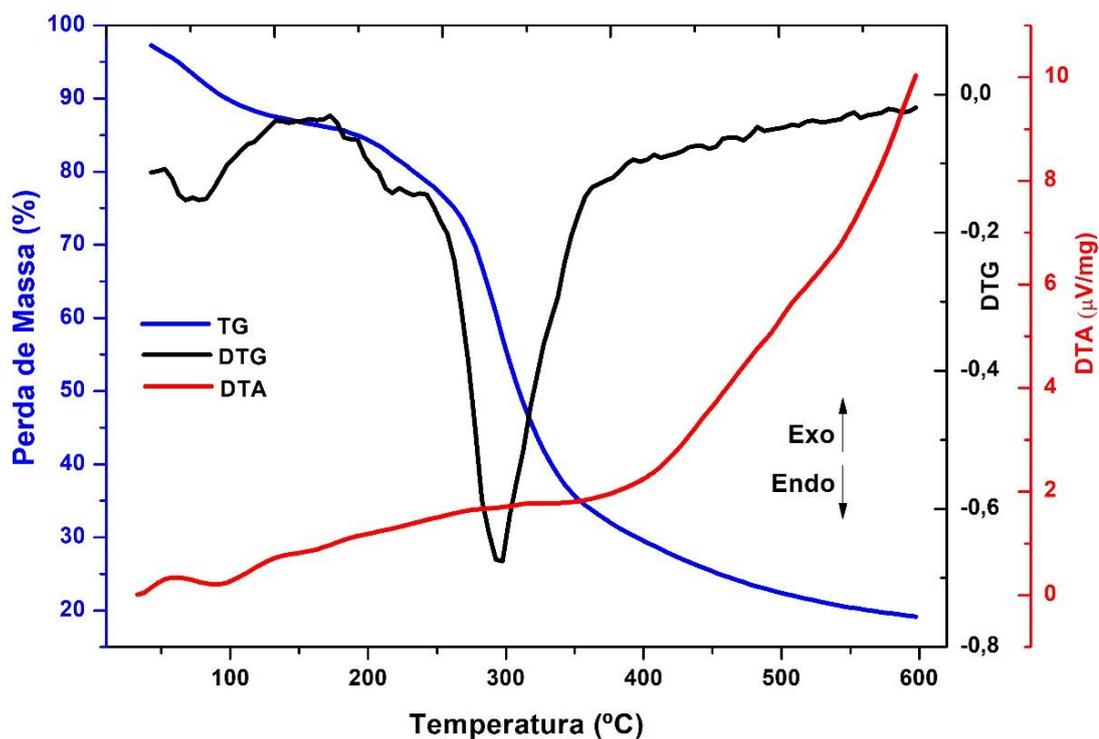


Figura 5.2: Curvas TG/DTG e DTA da amostra A2 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TG/DTG		
Intervalo ($^{\circ}\text{C}$)	Massa (%)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)
60-110	-6,45	75
220-390	-51,44	295

Tabela 5.3: Intervalos, percentuais e picos das perdas de massa da amostra A2.

A curva DTA da Figura 5.2 mostra que ocorreram três eventos endotérmicos. A Tabela 5.4 mostra que o primeiro evento endotérmico ocorreu entre 75 e 125°C correspondente a liberação de água. O segundo evento endotérmico ocorreu entre 135 e 185°C e o terceiro entre 260 e 490°C , ambos devido a decomposição térmica dos carboidratos e demais compostos orgânicos presentes na amostra. A partir de 490°C encontra-se o teor de cinzas.

DTA		
Natureza	Intervalo (°C)	Pico (°C)
Endotérmico	60-132	95
Endotérmico	135-185	160
Endotérmico	260-490	400

Tabela 5.4: Intervalos e os respectivos picos dos eventos endotérmicos da amostra A2.

As curvas de TG/DTG e DTA da amostra A3 estão indicadas na Figura 5.3 a seguir.

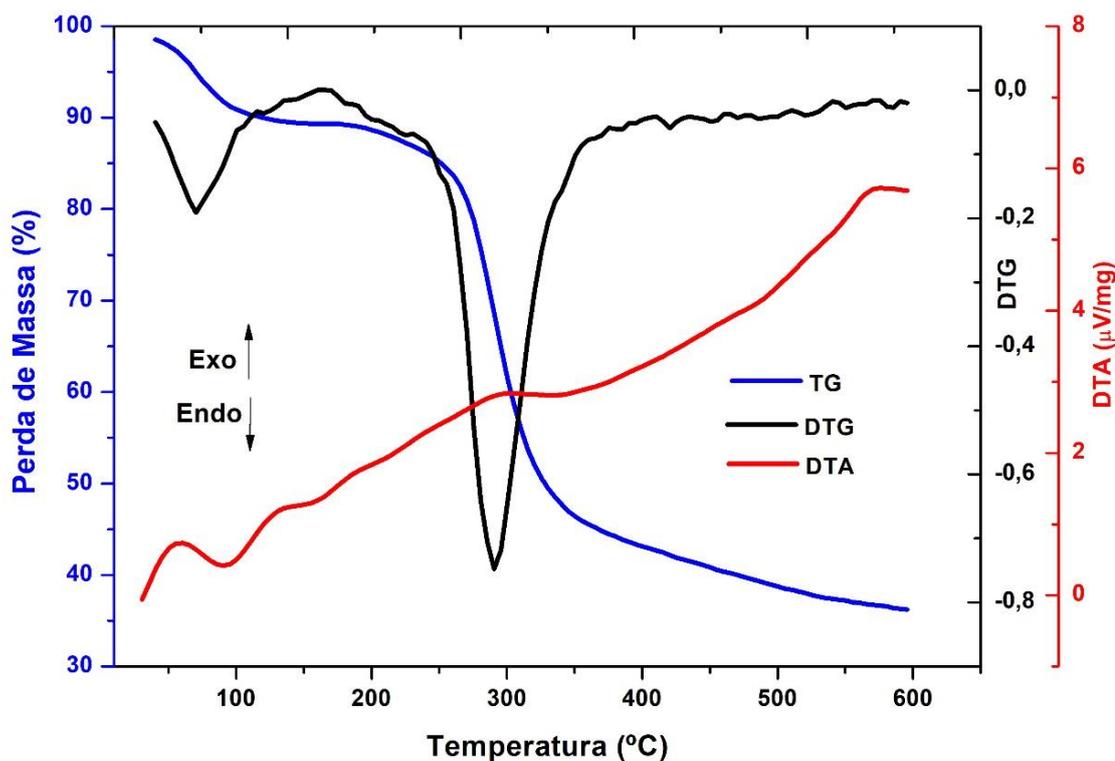


Figura 5.3: Curvas TG/DTG e DTA da amostra A3 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A degradação térmica da amostra apresentadas nas curvas TG/DTG ocorre em duas etapas, assim como mostrado nas amostras A1 e A2, pelos mesmos motivos já discutidos nos resultados anteriores. A Tabela 5.5 mostra os intervalos, o percentual da perda de massa e os picos correspondentes às temperaturas em que a variação da massa ocorreu mais rapidamente.

TG/DTG		
Intervalo (°C)	Massa (%)	Pico (°C)
60-110	-6,35	70
220-390	-44.02	290

Tabela 5.5: Intervalos, percentuais e picos das perdas de massa da amostra A3.

A partir da curva DTA notou-se que ocorreram três eventos endotérmicos, semelhante aos das amostras A1 e A2. O primeiro está relacionado a liberação de água ou umidade da amostra e os outros dois estão relacionados a decomposição térmica do material. A Tabela 5.6 mostra esses intervalos e as respectivas temperaturas de pico em que esses eventos ocorreram.

DTA		
Natureza	Intervalo (°C)	Pico (°C)
Endotérmico	55-125	95
Endotérmico	130-200	160
Endotérmico	290-490	425

Tabela 5.6: Intervalos e os respectivos picos dos eventos endotérmicos da amostra A3.

As curvas de TG/DTG e DTA da amostra A4, são mostradas na Figura 5.4. Do mesmo modo como ocorreu nas três outras amostras, aqui também foi possível observar pelas curvas TG/DTG dois eventos de perda de massa correspondentes, respectivamente, a liberação de água e a decomposição térmica dos compostos orgânicos presentes no material.

A Tabela 5.7 mostra os intervalos, o percentual de perda de massa e os picos correspondentes. É importante destacar que essa foi a amostra que apresentou o menor percentual de perda de massa no primeiro intervalo, apenas 1,70%.

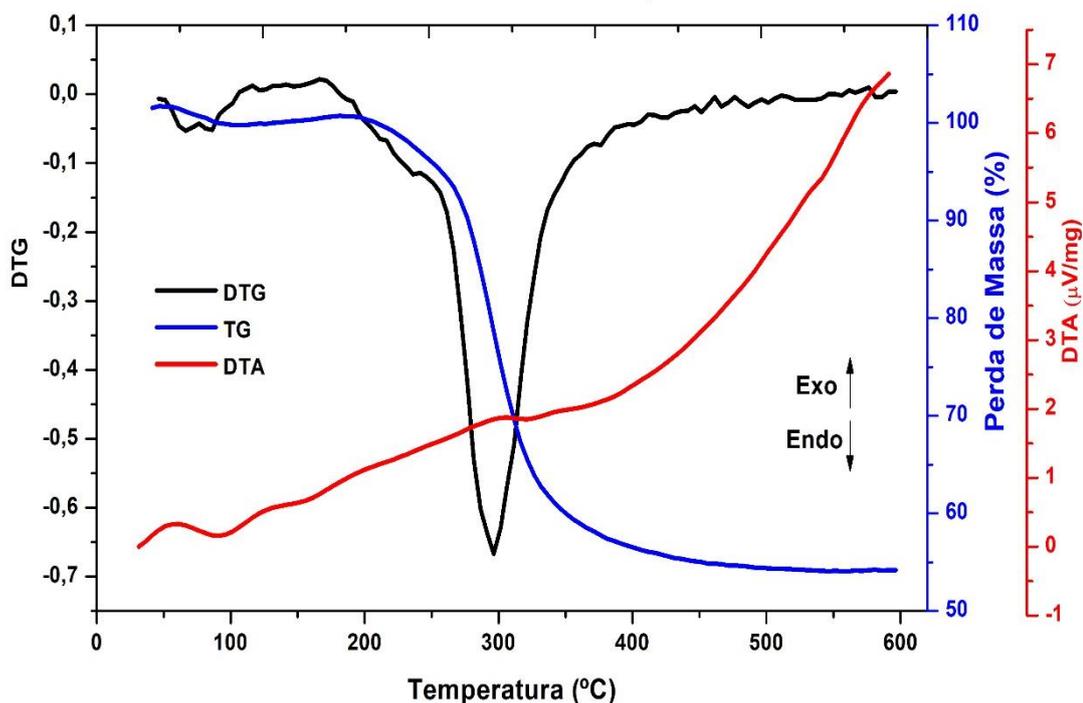


Figura 5.4: Curvas TG/DTG e DTA da amostra A4 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TG/DTG		
Intervalo ($^{\circ}\text{C}$)	Massa (%)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)
60-110	-1,70	76
220-390	-41,83	296

Tabela 5.7: Intervalos, percentuais e picos das perdas de massa da amostra A4.

Assim como ocorreu com as amostras A1, A2 e A3, a curva de DTA da amostra A4 também apresentou três eventos endotérmicos, pelos mesmos motivos já discutidos anteriormente. A Tabela 5.8 mostra o intervalo em que eles ocorreram e seus respectivos picos.

DTA		
Natureza	Intervalo ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)
Endotérmico	61-125	95
Endotérmico	131-188	160
Endotérmico	291-490	430

Tabela 5.8: Intervalos e os respectivos picos dos eventos endotérmicos da amostra A4.

Para fazer um estudo comparativo e facilitar as discussões dos resultados apresentados para as diferentes amostras, construiu-se as Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 que mostram as comparações das curvas de TG, DTG e DTA, respectivamente, das quatro amostras de pó de guaraná que foram analisadas nesse trabalho.

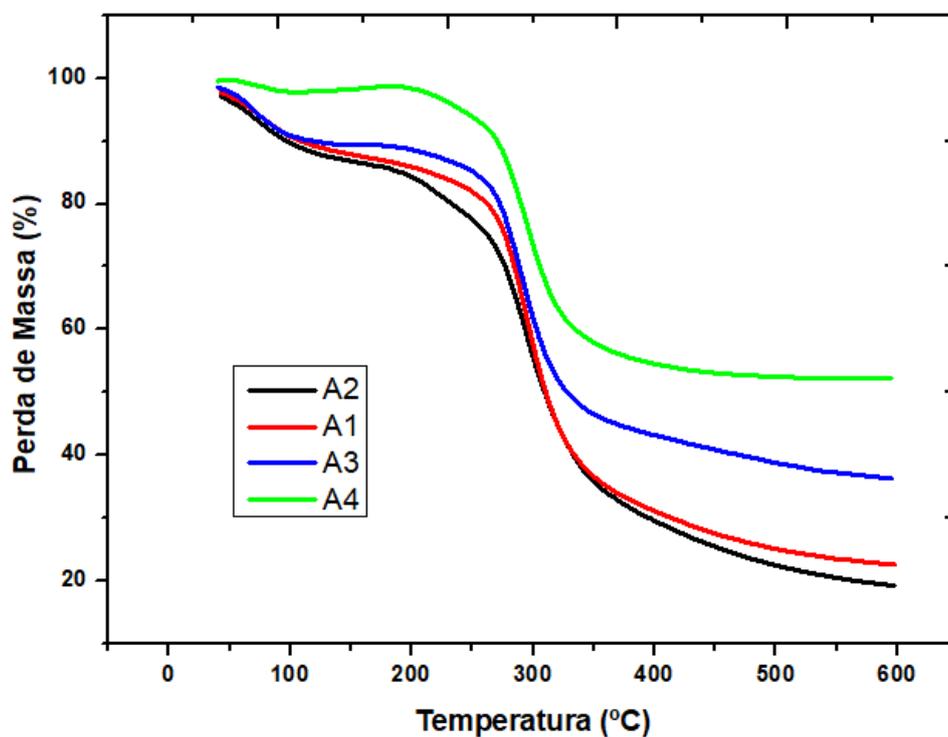


Figura 5.5: Curvas TG das amostras A1, A2, A3 e A4 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

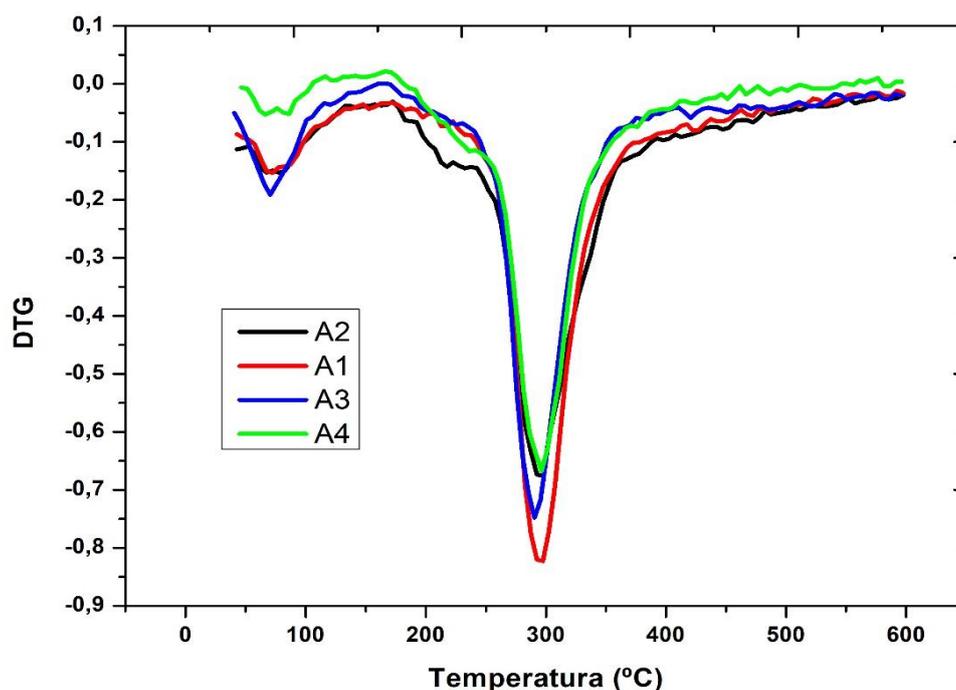


Figura 5.6: Curvas DTG das amostras A1, A2 e A3 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

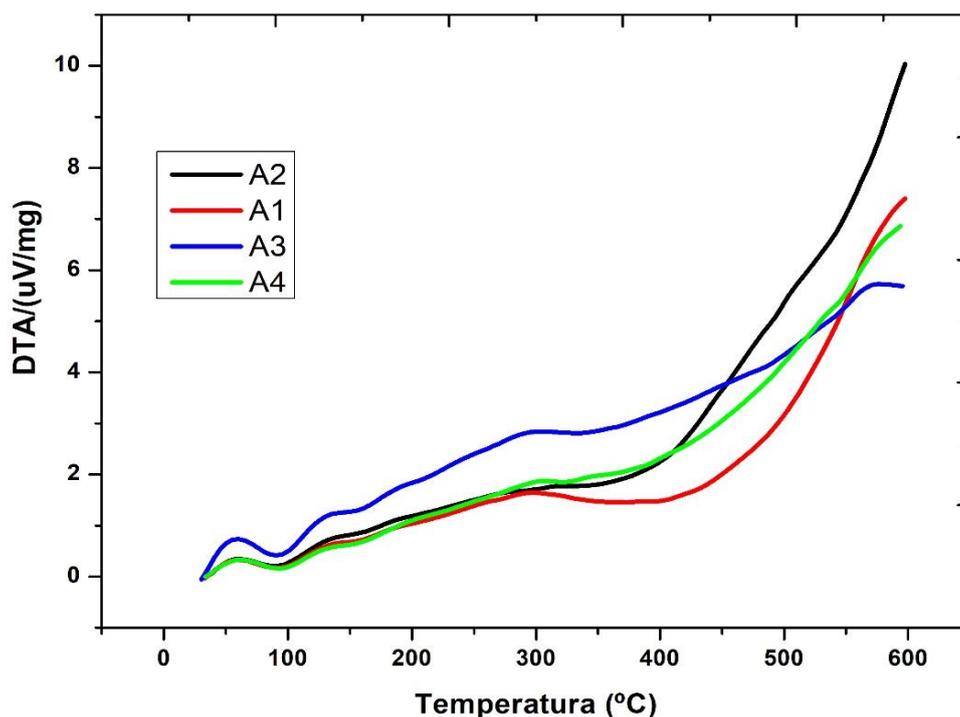


Figura 5.7: Curvas DTA das amostras A1, A2, A3 e A4 obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pelas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 nota-se que as três amostras apresentam comportamento termoanalítico semelhantes, ocorrendo dois intervalos de perda de massa e três eventos endotérmicos em todas elas. A Tabela 5.9 evidencia os intervalos de perda de massa, seus respectivos percentuais, as temperaturas de pico, os intervalos dos eventos endotérmicos e o percentual de perda de massa total das três amostras analisadas.

Uma análise detalhada da Figura 5.5 nos permite observar que as amostras A1 e A2 foram as que apresentaram um comportamento semelhante, sendo seus intervalos para cada evento muito próximos. Já a amostra A4 teve um comportamento que difere um pouco das demais, o mesmo vale para a A3, pois elas obtiveram um percentual de perda de massa menor em relação as outras o que pode estar associado a presença de menos compostos presente no material seja devido ao tipo de processamento ou a natureza dos grãos que deram origem ao pó.

Pela Tabela 5.9 podemos perceber que os intervalos do percentual da perda de massa das amostras A1, A2 e A3 são os mesmos e o da A4 é muito semelhante aos demais, diferindo apenas na temperatura inicial do intervalo. Observa-se que a amostra A4 apresentou o menor teor de umidade dentre as três e foi a que teve o menor percentual de perda de massa total (45,90%). Esse último fato pode indicar a presença de menos compostos nesse material. Já a A2 foi a amostra que perdeu mais massa (80,31%), o que pode estar relacionado a presença de

um número maior de compostos no material. Ela também foi a que apresentou o maior teor de umidade. A amostra A3 teve o segundo menor percentual de perda de massa, cerca de 63,82% e a amostra A1 apresentou o maior percentual (53,96%) no segundo intervalo de perda de massa. Os intervalos característicos dos eventos endotérmicos e as temperaturas de pico foram semelhantes nas quatro amostras analisadas.

Amostras	TG/DTG			Massa Total (%)	Natureza	DTA	
	Intervalo (°C)	Massa (%)	Pico (°C)			Intervalo (°C)	Pico (°C)
A1	60 – 110	-6,25	80	-77,47	Endotérmico	60 – 130	100
	200 – 390	-53,96	295		Endotérmico	135 – 190	160
					Endotérmico	290 – 490	430
A2	60 – 110	-6,45	75	-80,31	Endotérmico	60 – 130	95
	220 – 390	-51,44	295		Endotérmico	135 – 185	160
					Endotérmico	260 – 490	400
A3	60 – 110	-6,35	70	-63,82	Endotérmico	55 – 125	95
	220 – 390	-44,02	290		Endotérmico	130 – 200	160
					Endotérmico	290 – 490	425
A4	60 – 110	-1,70	76	-45,90	Endotérmico	61 – 125	95
	225 – 390	-41,83	296		Endotérmico	131 – 188	160
					Endotérmico	291 – 490	430

Tabela 5.9: Intervalos de perda de massa e seus respectivos percentuais, temperaturas de pico, intervalos dos eventos endotérmicos e do percentual de perda de massa total das amostras.

Nota-se que as quatro amostras apresentam um perfil termoanalítico semelhante, e essa similaridade sugere que todas elas apresentam a mesma composição. As diferenças dos teores de umidade podem estar relacionadas com o preparo das amostras, bem como o tipo de armazenamento utilizado após a compra.

5.2. Análise dos Gases Envolvidos

A identificação dos gases gerados pela decomposição térmica das amostras foi feita a partir da técnica termogravimétrica acoplada com FT-IR. A evolução das substâncias voláteis da amostra A1 pode ser visualizada no gráfico em 3D indicado na Figura 5.8 que relaciona a absorvância em função do número de onda e da temperatura.

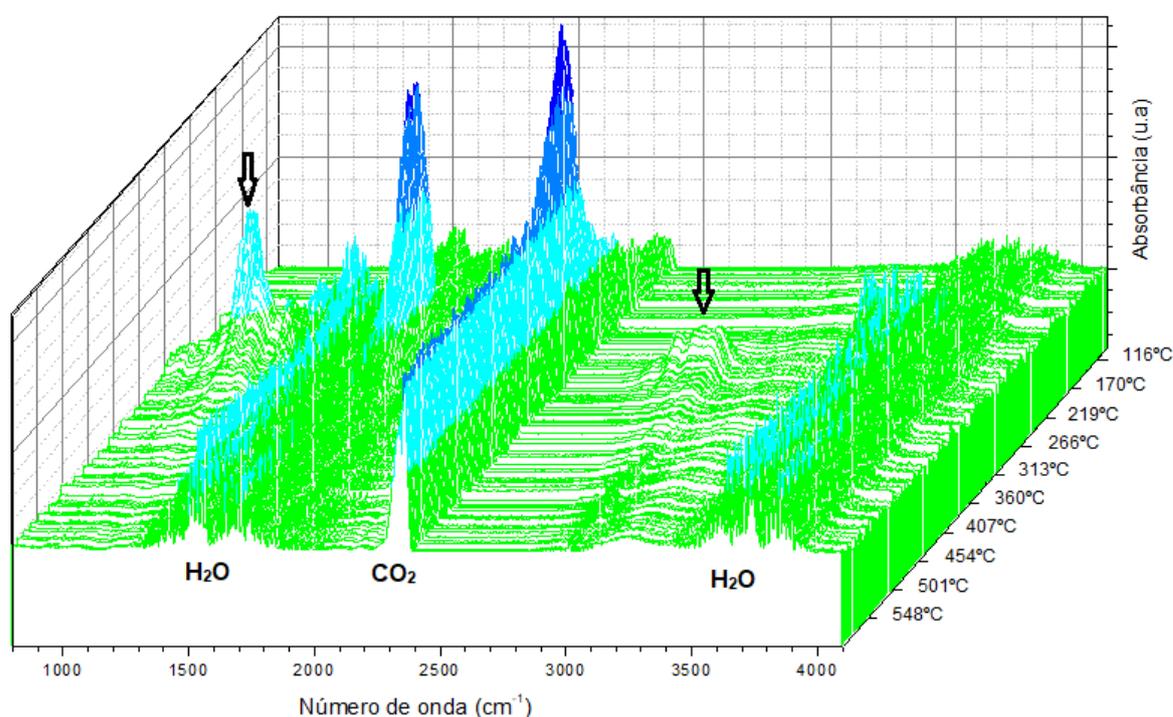


Figura 5.8: Diagrama em 3D das substâncias voláteis da amostra A1 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

Foram observadas bandas características de água na região de 1200 a 1800 cm^{-1} e em 3400 a 4000 cm^{-1} relacionada ao modo de vibração O-H [41]. O pico de absorção em 2360 cm^{-1} , característico do modo vibracional C=O, corresponde ao dióxido de carbono [41]. Uma banda na região de 2644 a 3070 cm^{-1} e uma outra na região de 897 a 1220 cm^{-1} , que estão indicadas por setas na Figura 5.8, ainda não foram identificadas.

Os espectros de absorção dos compostos voláteis da amostra A1 correspondentes as temperaturas de pico dos dois eventos de perda de massa observados na análise termogravimétrica (TG) são mostrados na Figura 5.9.

Na temperatura de pico de 80°C nota-se a presença das bandas correspondentes a água, confirmando a liberação da mesma. O que está de acordo com o resultado obtido na análise da

primeira etapa de perda de massa da curva TG. Um pico de baixa intensidade de dióxido de carbono também foi observado durante essa etapa, o que não havia sido prevista anteriormente na análise termogravimétrica.

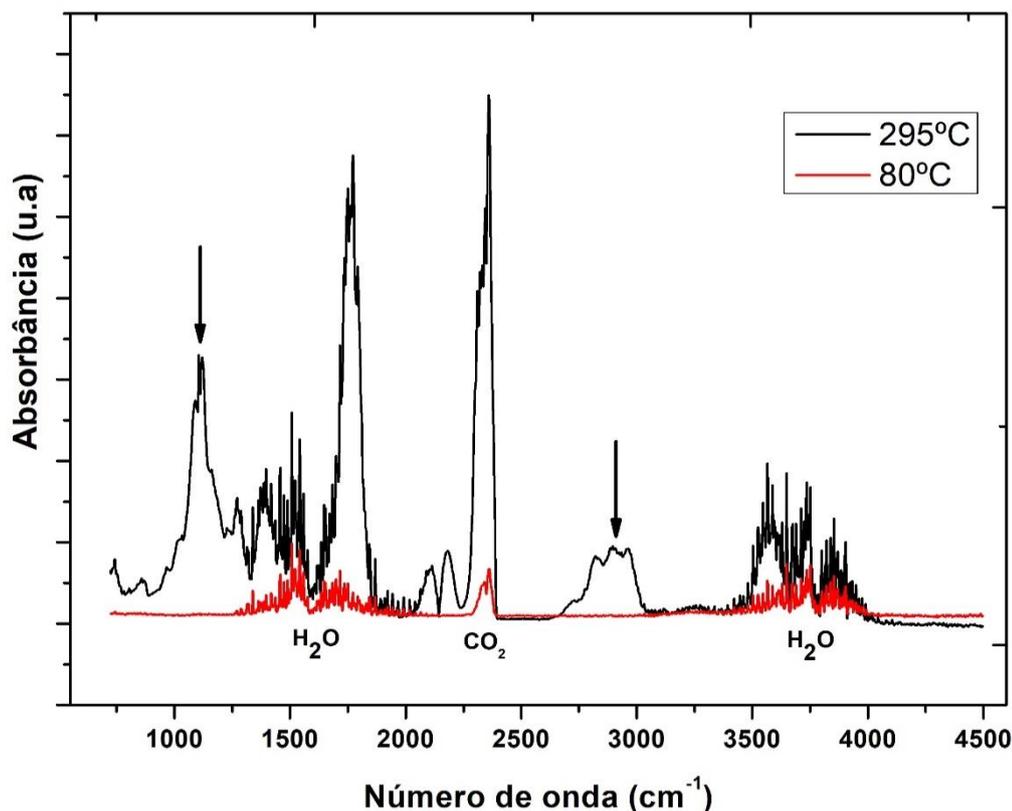


Figura 5.9: Espectro de absorção das substâncias voláteis da amostra A1 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR das temperaturas de pico das duas etapas de perda de massa obtidas na TG.

Em 295°C notou-se a presença da água, do dióxido de carbono e de duas bandas correspondentes as substâncias voláteis que ainda não foram identificadas (indicadas pelas setas). A presença de água nessa segunda etapa do processo de perda de massa pode estar relacionada com a formação da mesma ao longo dos processos de degradação térmica de alguns compostos presentes na amostra. O mesmo é válido para a liberação de CO₂, uma vez que se trata de um material orgânico.

Os compostos voláteis da amostra A2 estão indicados na Figura 5.10(a) e (b) sendo que a primeira abrange a região de 800cm⁻¹ a 4000cm⁻¹. Nela as bandas da água nas regiões de 1200 a 1800 cm⁻¹ e em 3400 a 4000 cm⁻¹, do dióxido de carbono em 2360cm⁻¹ e a um gás não identificado na região de 2644 a 3070cm⁻¹.

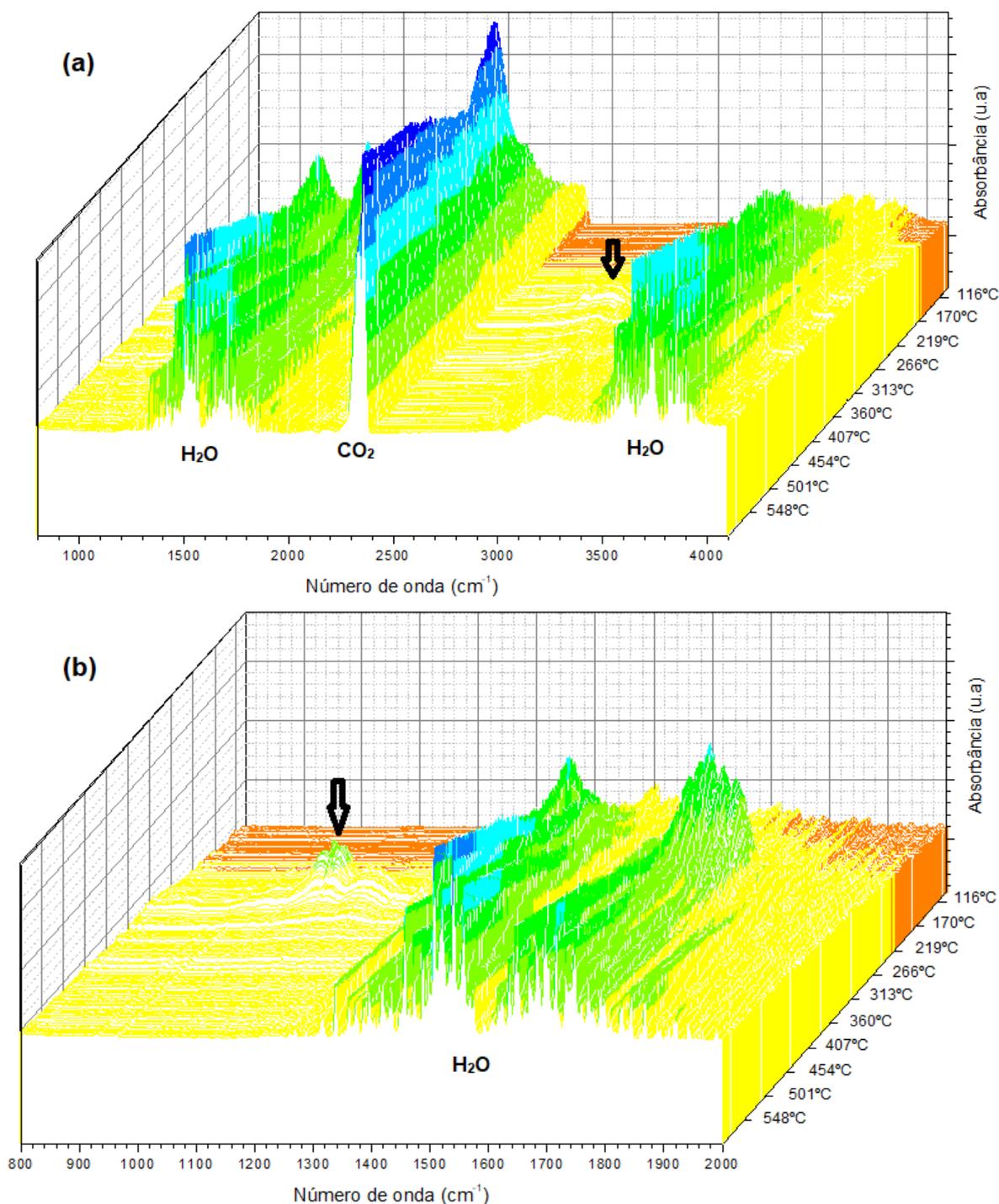


Figura 5.10: Diagrama em 3D das substâncias voláteis da amostra A2 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio na região de (a) 800 a 4100cm⁻¹ e (b) na de 800 a 2000cm⁻¹.

A Figura 5.10(b) mostra a região do espectro somente de 800 a 2000cm⁻¹, isso foi feito com o intuito de verificar a presença de outros compostos não identificado na região de 897 a 1220 cm⁻¹, uma vez que não foi possível visualizá-lo ao analisar o espectro completo como indicado na Figura 5.10(a). Nota-se que os gases não identificados na amostra A2 possuem as

mesmas bandas dos que foram encontrados na amostra A1, porém com intensidades reduzidas, indicando a liberação dos mesmos compostos.

Os espectros de absorção das temperaturas de pico dos dois eventos de perda de massa da amostra A2 estão indicados na Figura 5.11.

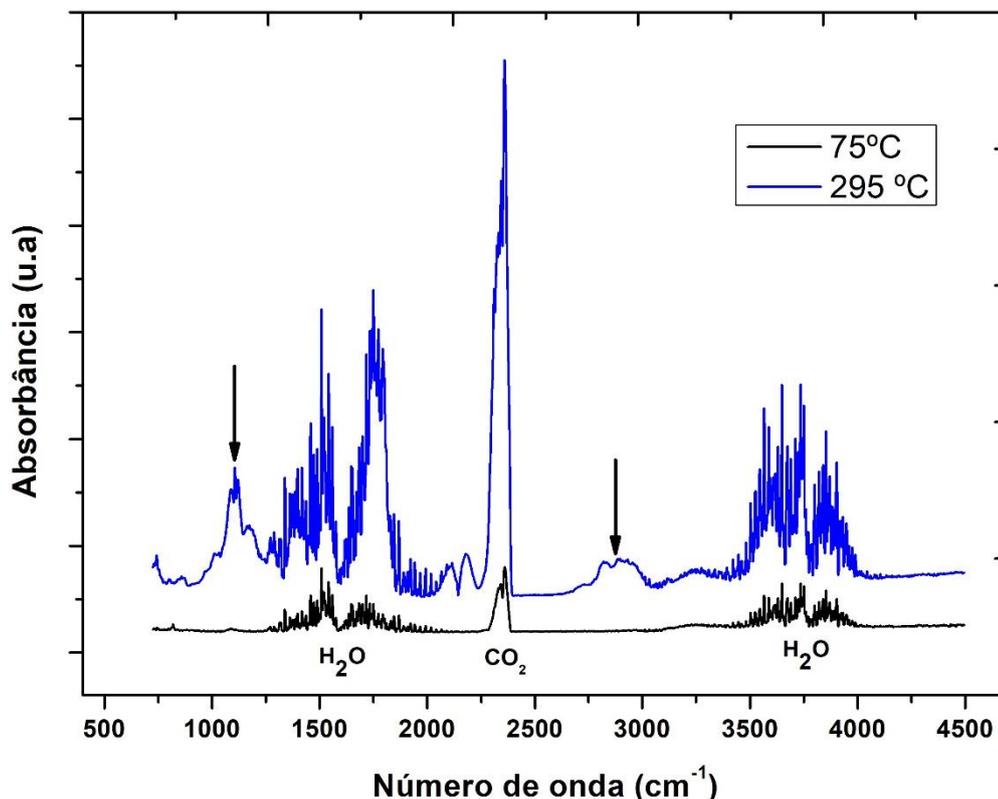


Figura 5.11: Espectro de absorção das substâncias voláteis da amostra A2 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR das temperaturas de pico das duas etapas de perda de massa obtidas na TG.

Pode-se observar, assim como na amostra A1, a presença de água e de dióxido de carbono na temperatura de 75°C, correspondente a primeira etapa de perda de massa. E novamente tem-se a confirmação da liberação de água está de acordo com o resultado obtido na análise da primeira etapa de perda de massa da curva TG. Nota-se ainda que na temperatura de 295°C correspondente a segunda etapa de perda de massa, a amostra A2 apresentou os mesmos gases e substâncias voláteis não identificadas presentes na amostra A1.

A amostra A3 apresentou os mesmos gases verificados nas amostras A1 e A2, como indicado na Figura 5.12 (a) e (b). sempre.

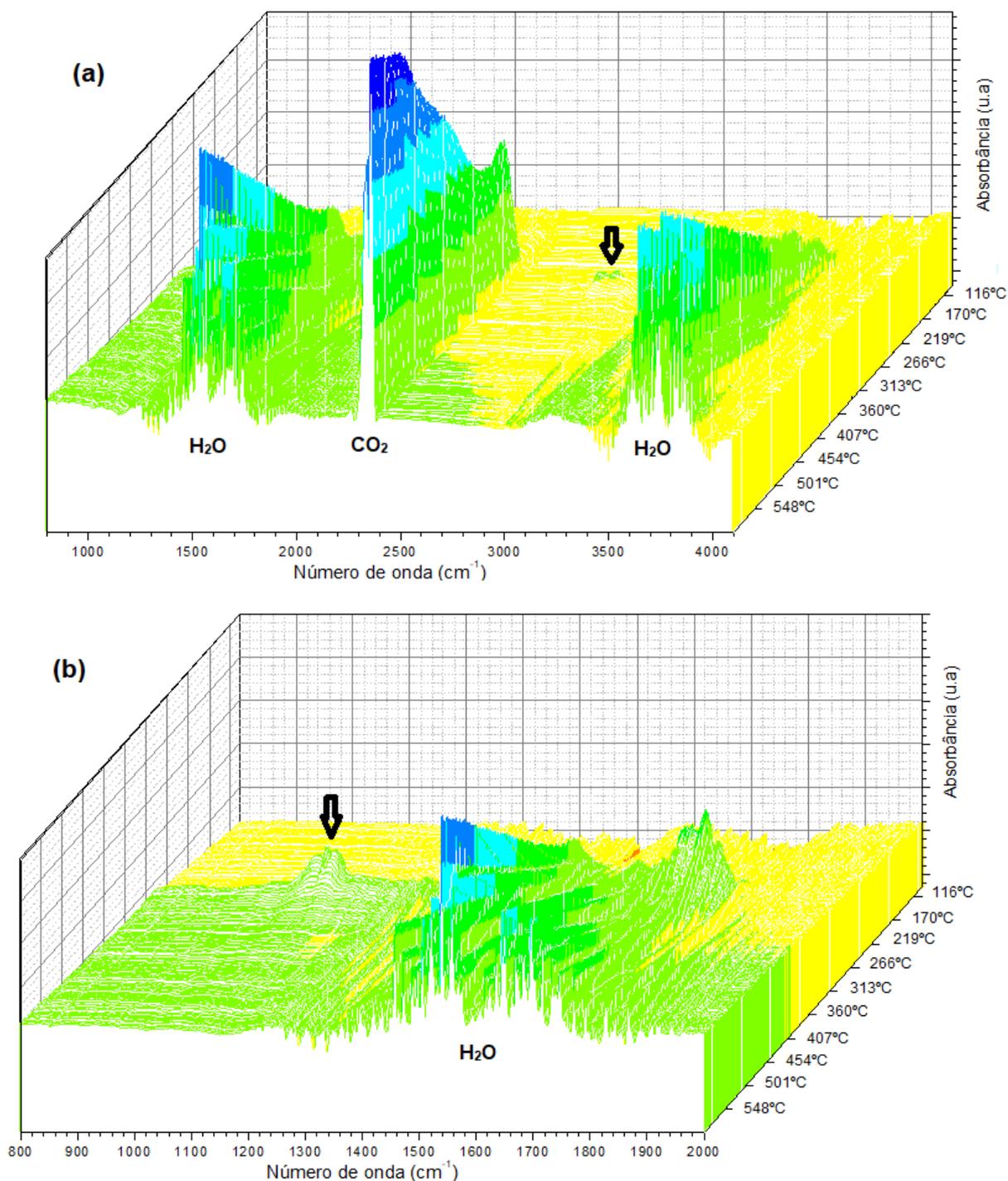


Figura 5.12: Diagrama em 3D das substâncias voláteis da amostra A3 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio na região (a) de 800 a 4100cm⁻¹ e (b) na de 800 a 2000cm⁻¹.

Do mesmo modo como foi verificado nas amostras A1 e A2, a amostra A3 apresentou a presença de dióxido de carbono e água, no primeiro evento de perda de massa, e esses mesmos gases e os dos demais voláteis durante a segunda etapa. O espectro de absorção desses gases nas temperaturas de pico de 70°C e 290°C estão indicadas na Figura 5.13.

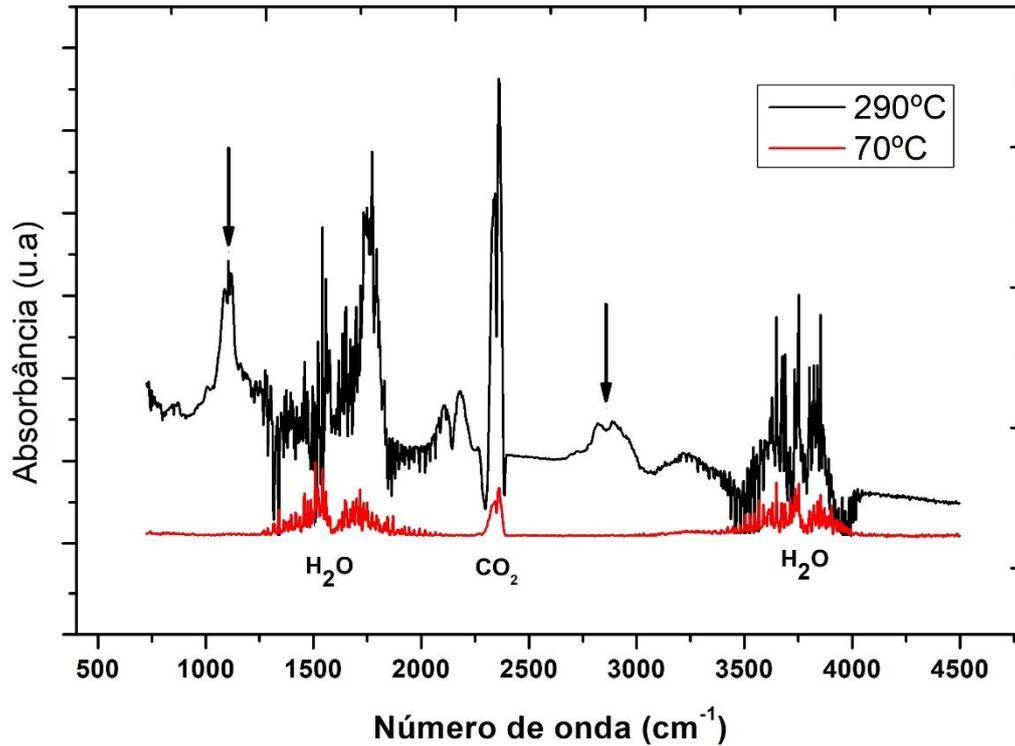


Figura 5.13: Espectro de absorção das substâncias voláteis da amostra A3 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR das temperaturas de pico das duas etapas de perda de massa obtidas na TG.

A evolução das substâncias voláteis da amostra A4 pode ser visualizada no gráfico em 3D indicado na Figura 5.14.

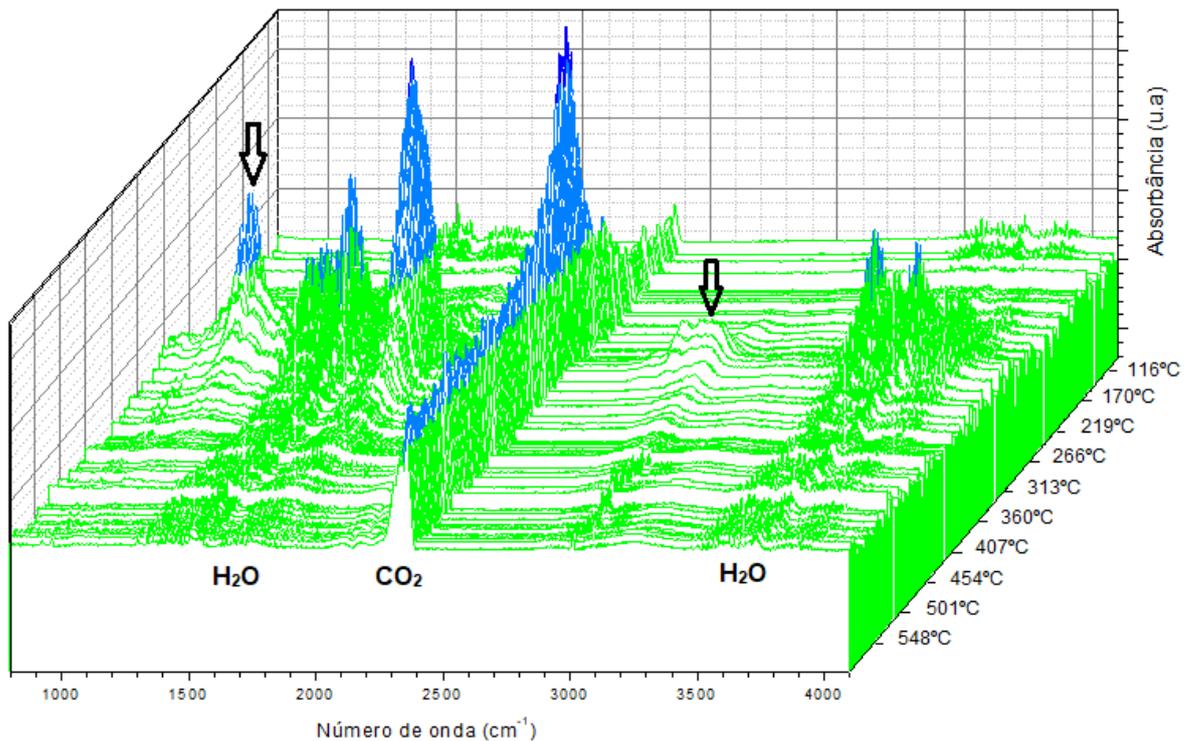


Figura 5.14: Diagrama em 3D das substâncias voláteis da amostra A4 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

Assim como foi observado nas amostras A1, A2 e A3 a amostra A4 também apresentou os mesmos compostos voláteis, porém com intensidade diferentes. Essa similaridade sugere que todas elas podem apresentar a mesma composição, e o fato dessa quantidade ser diferente pode estar relacionado ao tipo de processamento e a natureza dos grãos que deram origem aos pós. Esses resultados mostram que as amostras podem não ser adulteradas, mas caso tenham sido eles usam o mesmo produto.

O espectro de absorção desses gases nas temperaturas de pico de 76°C e 296°C estão indicadas na Figura 5.15. No qual foi confirmado mais uma vez a presença de água e dióxido de carbono no primeiro evento de perda de massa, e dos demais ainda não identificados durante a segunda etapa.

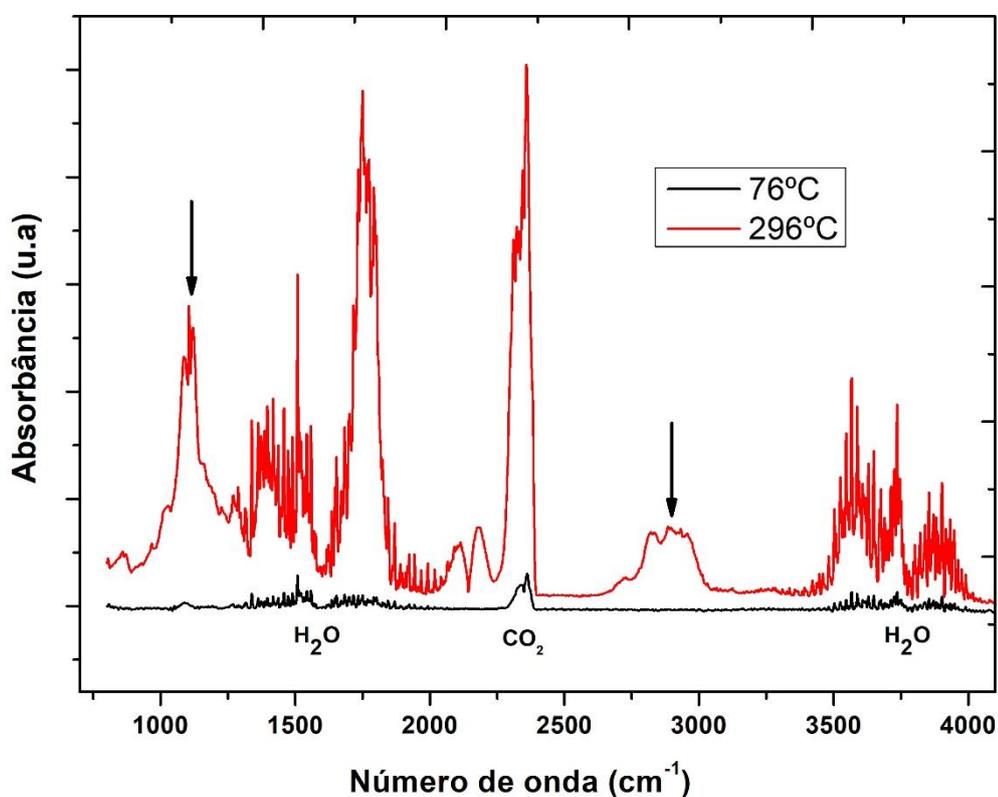


Figura 5.15: Espectro de absorção das substâncias voláteis da amostra A4 obtidas pelo acoplamento TG/FT-IR das temperaturas de pico das duas etapas de perda de massa obtidas na TG.

5.3. Espectroscopia FT-Raman

Os espectros de FT-Raman das amostras A1, A2, A3 e A4 estão indicados na Figura 5.16. Todas as amostras apresentaram espectros semelhantes, diferenciando apenas na intensidade das bandas.

Uma forte absorção em 1600cm^{-1} , que é característico do modo de estiramento C=C em anéis aromáticos está presente em todas elas. Ela pode estar associada a vibração do estiramento C=C do benzeno da lignina, que é uma das componentes da fibra vegetal presente na semente de guaraná [37-38]. A banda observada em 2935cm^{-1} é característica do modo de estiramento da molécula CH_3 presente na cafeína [39, 40].

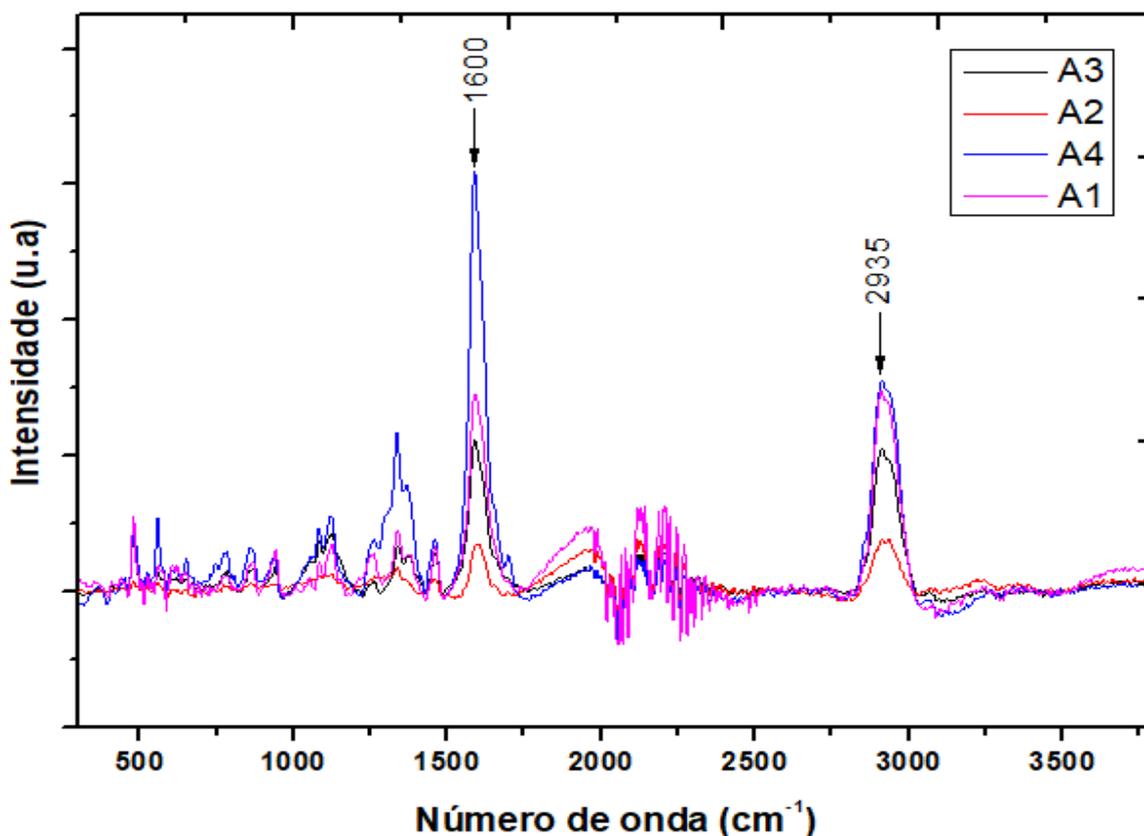


Figura 5.16: Espectros FT-Raman das amostras A1, A2, A3 e A4 na região de 3800 a 1500cm^{-1} .

Para uma análise mais detalhada e uma boa identificação das bandas na região de 1500 a 400cm^{-1} foi feito um gráfico mostrando somente essa região do espectro como mostra a Figura 5.17.

Nessa região, mais bandas de absorção foram observadas. O pico em 1460cm^{-1} é característico das deformações assimétricas de C-H presentes na estrutura da lignina [37-38]. As regiões abaixo de 1460cm^{-1} são mais difícil de analisar, uma vez que elas são complexas, estando associadas às vibrações de diversas moléculas e estruturas.

A absorção mostrada em 1335cm^{-1} , é devido a deformação O-H no plano presente na celulose e esse mesmo pico também corresponde a vibrações de estiramento C-H presente na lignina [37-38].

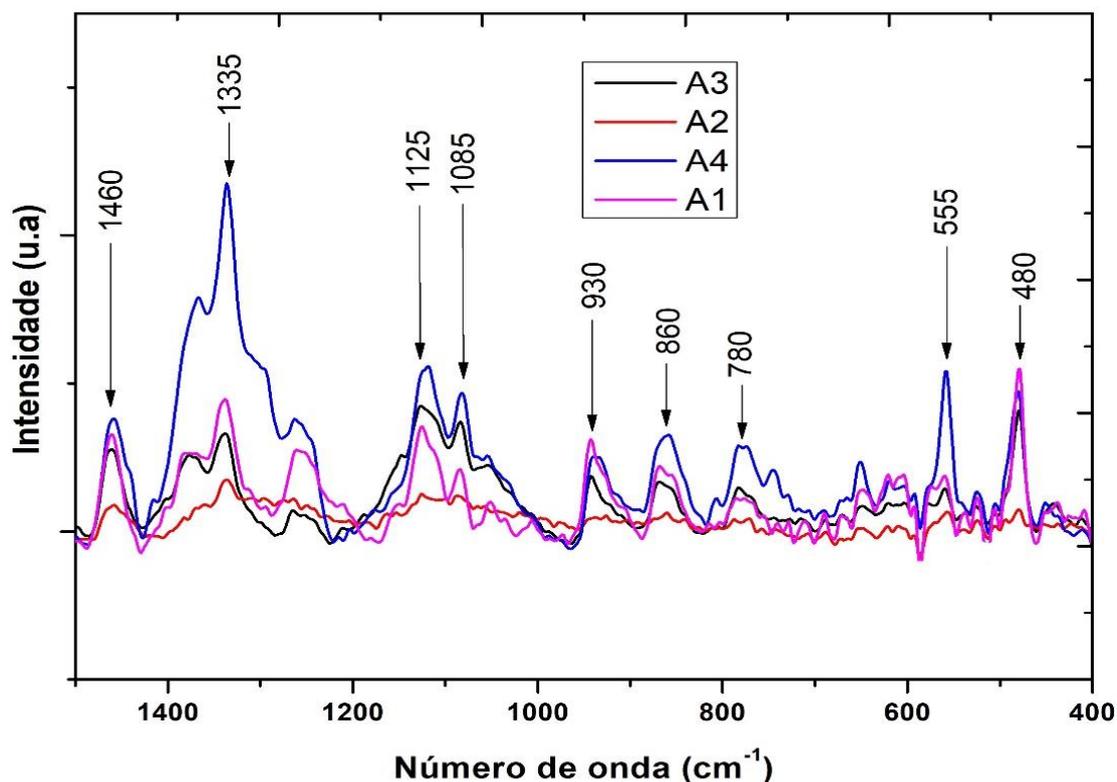


Figura 5.17: Espectros FT-Raman das amostras A1, A2, A3 e A4 na região de 1500 a 400 cm^{-1} .

O pico observado em 1085 cm^{-1} é característico da deformação angular CH-N na estrutura da teofilina e a absorção em 555 cm^{-1} é devida a deformação angular C-N-C e CH_3 presentes na cafeína e na teofilina [39, 40]. Os picos observados em 1125, 480, 780, 860 e 930 não foram identificados.

Os resultados já eram de se esperar pois confirmam a presença das fibras vegetais e da cafeína encontradas na composição química das sementes do guaraná.

5.4. Difração de Raios - X

Os padrões da difração de raios-X obtidos para as amostras A1, A2, A3 e A4 estão indicadas na Figura 5.18. Como pode ser observado, a amostra A3 pode ser considerada a mais cristalina em relação as outras. Em todas elas, evidencia-se a presença dos picos em 15° , 17° e 23° , que são referentes aos planos cristalinos da celulose, o que está de acordo com a literatura [43]. A presença da celulose já era de se esperar, uma vez que as sementes do guaraná possuem uma grande concentração dessa fibra vegetal, que é caracterizada como um polímero cristalino.

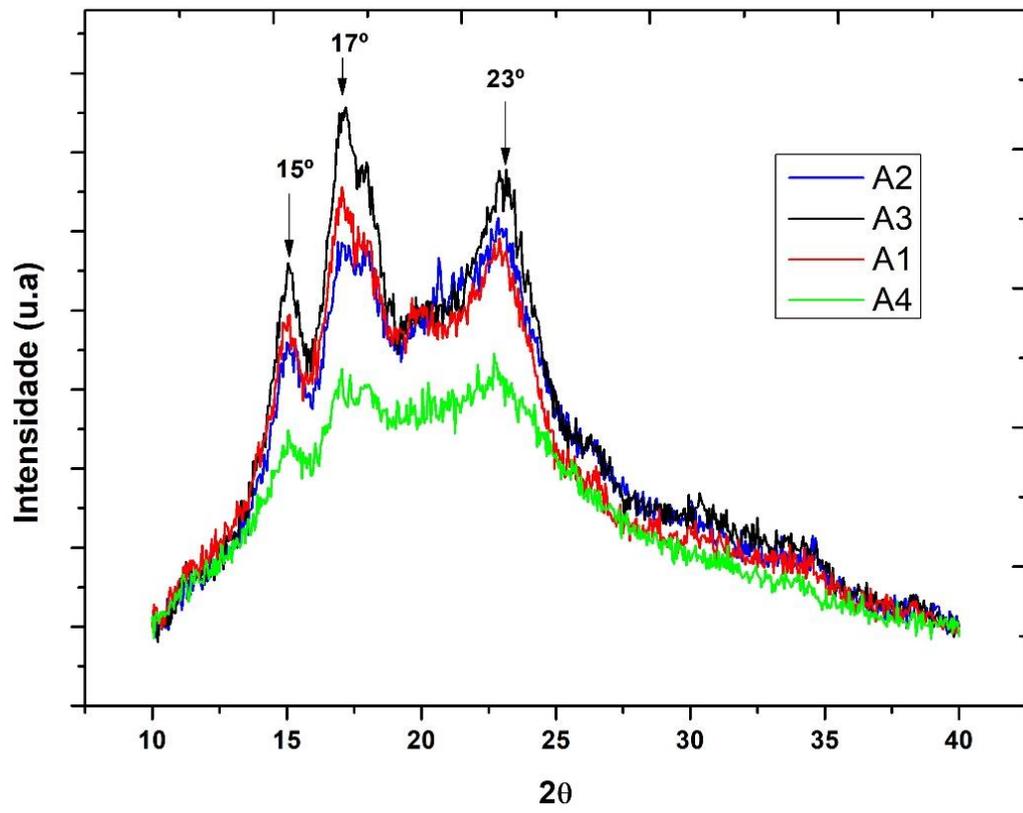


Figura 5.18: Padrões de DRX para as amostras A1, A2, A3 e A4.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através das análises que foram feitas nesse trabalho usando as amostras comerciais de guaraná em pó permitem concluir que a metodologia utilizada foi muito eficaz na identificação de estruturas orgânicas importantes presentes nas amostras, permitindo que seja possível estabelecer uma metodologia de controle de qualidade das mesmas. Desse modo, podemos dizer que as análises térmicas e as espectroscopias vibracionais utilizadas mostraram-se como ferramentas potenciais no estudo do perfil físico-químico dessas amostras.

Pelas curvas TG/DTG verificou-se que a perda de massa ocorreu em duas etapas nas quatro amostras analisadas, sendo uma devido a desidratação e a outra em decorrência da decomposição térmica dos carboidratos e demais compostos orgânicos. Pelas curvas DTA, conclui-se que ocorrem somente reações endotérmicas nas quatro amostras, uma devido à liberação de água, e as outras duas possivelmente pela degradação térmica do material. Nota-se também que há uma relação entre os intervalos da perda de massa das curvas TG/DTG com os intervalos dos eventos endotérmicos das curvas DTA o que era de se esperar.

Fazendo a comparação das curvas TG/DTG de todas elas percebemos que a amostra do grão de guaraná apresentou o menor percentual de perda de massa total em relação as outras, o que pode estar associado a presença de menos compostos no material seja devido ao tipo de processamento ou a natureza dos grãos que deram origem ao pó. Já a amostra obtida na farmácia foi a que mais perdeu massa, indicando um número maior de compostos, o que era de se esperar.

Pela combinação das técnicas de termogravimetria e FT-IR pode-se avaliar os gases despreendidos durante a decomposição térmica das quatro amostras, confirmando a liberação de água já prevista pela técnica TG, a liberação de dióxido de carbono e de dois compostos voláteis que não foram identificados, mostrando mais uma vez que as amostras apresentam composições parecidas.

Como as amostras apresentaram um comportamento semelhante nos intervalos de perda de massa, nos eventos endotérmicos e liberaram os mesmos gases durante a decomposição térmica, isso sugere que todas elas possuem composições parecidas, mostrando que as amostras podem não ter sido adulteradas, mas caso tenham sido, utilizaram sempre o mesmo produto.

Pela espectroscopia Raman, foi possível identificar os modos vibracionais de deformações C-H e estiramento C=C do anel benzênico presente na lignina, bem como as vibrações de estiramento C-H e da deformação O-H no plano da celulose e lignina, confirmando a presença dessas fibras vegetais na amostra de pó de guaraná. Além disso, foi confirmada a presença das metilxantinas identificando os modos vibracionais de estiramento da molécula de

CH₃ presente na cafeína, da deformação angular CH–N na estrutura da teofilina e da deformação angular CNC e CH₃ presentes na cafeína e na teofilina.

As difrações de raios-X mostraram que as estruturas cristalinas de todas as amostras correspondem aos planos cristalinos da celulose, mais uma vez identificando as fibras vegetais presentes nessas amostras.

7. PERSPECTIVAS

- Fazer uma análise química das amostras de pó de guaraná usando a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).
- Quantificação de cafeína, teofilina e teobromina das amostras do pó de guaraná a partir da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.
- Realizar caracterizações espectroscópicas do pó de guaraná através da técnica FT-IR.
- Fazer análise dos *blends* das amostras com amido de trigo e com milho para tentar observar possíveis adulterações nas amostras comerciais de pó de guaraná.

REFERÊNCIAS

- [1] ARAÚJO, A. A. S. et al. *Determination of humidity and ash content of guarana commercial samples using conventional method and thermal analysis*. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 42, n. 2, p. 269-277, 2006.
- [2] ANTUNES, P. B. Análise comparativa das frações polpa, casca, semente e pós comercial do guaraná (*Paullinia cupana*): Caracterização química e atividade antioxidante in vitro. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação Interunidades em Nutrição Humana Aplicada-PRONUT - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [3] SCHIMPL, F.C.; SILVA J. F.; GONCALVES J. F. et al. *Guarana: revisiting a highly caffeinated plant from the Amazon*. J Ethnopharmacol. v. 150, n. 1, p. 14-31, 2013.
- [4] BEMPOMG, D.K.; HOUGHTON, P.J.; STEADMEN, P.J. *Dissolution and absorption of caffeine from guarana*. J Pharm Pharmacol., v. 44, n. 9, p. 769-771, 1992.
- [5] ESPINOLA, E.B.; DIAS, R.F.; MATTEI, R.; CARLINI, E.A. *Pharmacological activity of Guarana (Paullinia cupana Mart.) in laboratory animals*. J. Ethnopharmacol., v. 55, n. 3, p. 223-9, 1997.
- [6] BUGNO, Adriana et al. Avaliação da contaminação microbiana em drogas vegetais. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 41, n. 4, p. 491-497, 2005.
- [7] SILVA, M. C. D.; CONCEIÇÃO, M. M.; TRINDADE, M. F. S.; SOUZA, A. G.; PINHEIRO, C. D.; ATAIDE FILHO, P. F.; *Kinetic and thermodynamic parameters of the thermal decomposition of zinc (II) dialkildithiocarbamate*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 75, n. 2, p. 583-590, 2004.
- [8] SILVA, G. S. “Obtenção e Avaliação dos Parâmetros Cinéticos do Pigmento Norbixina Obtido das Sementes de Urucum (*Bixa orellana*L.) por Termogravimetria”. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2006.

- [9] PEREIRA, A. C. Caracterização termoanalítica de café “in natura”, café processado, borra de café, café solúvel e óleo de café “in natura”. Dissertação de Mestrado em ciência e tecnologia de alimentos. Universidade de Ponta Grossa, 2005.
- [10] RAMOS, J. M. T. A. “Estudo espectroscópico vibracional de complexos de Ni(II) com os aminoácidos serina, glicina e ácido guanido acético”. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ, 2006.
- [11] BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. *Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*. *Photosynth. Res.*, [S. l.], v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 2009.
- [12] MANTSCH, H. H.; CHAPMAN, D. *Infrared Spectroscopy of Biomolecules*. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [13] FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; COLNAGO, L. A. *Protein Structure in KBr Pellets by Infrared Spectroscopy*. *Analytical biochemistry*, v. 259, n. 1, p. 136-141, 1998.
- [14] COLNAGO, L. A. Desvendando os mistérios da vida molecular. *Ciência Hoje*, São Paulo, v. 13, p. 24-29, 1991.
- [15] SUFRAMA - SUPERINTENDÊNCIA DA ZONA FRANCA DE MANAUS. Potencialidade regionais e estudo de viabilidade econômica – guaraná. v. 6, 2003.
- [16] SCHOENINGER, K. Himenópteros parasitoides coletados em cultivo convencional e orgânico de guaraná (*Paullinia cupana* var. *sorbilis* (Mart.) Ducke) em Manaus, Amazonas, Brasil. Dissertação de Mestrado em Ciências Biológicas. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus-AM, 2014.
- [17] IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. v. 29, n. 11, p. 1-85, novembro 2015.
- [18] EMBRAPA. Sistema de Produção - Cultura do Guaranazeiro no Amazonas. ISSN 1679-8880, 4ª. Edição, Manaus-AM, 2005.

- [19] SBRT - Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Guaraná em pó, xarope e extrato: Informações técnicas sobre a fabricação de produtos de guaraná, assim como processos, máquinas e equipamentos empregados, 2013.
- [20] FARMACOPEIA BRASILEIRA. 5 ed. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: ANVISA, parte II. 2010.
- [21] LOPES, T. R. F.; JUNIOR, N. L. N. Análise da qualidade farmacognóstica de amostras comerciais de paulinia cupana (guaraná) do distrito federal. Revista Cenarium Farmacêutico, n. 4, 2011.
- [22] KUSKOSKI, E. M.; ROSEANE, Fett.; GARCÍA, A. A. *Propiedades Químicas y Farmacológicas del fruto guarana (Paullinia cupana)*. Revista Vitae, v.12, n.2, p. 45-52, 2005.
- [23] COSTA. M. et al. A cultura do guaraná. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro de Pesquisa Agroflorestal da Amazônia Orlorllal. Bruma: Embrapa-SPI.I995. 48p.; 16 em. - (Coleção Plantar: 29), 1995.
- [24] TFOUNI, S. A. V.; CAMARGO. M. C. R.; VITORINO, S. H. P.; MENEGÁRIO, T. F.; TOLEDO, M. C. F. Contribuição do guaraná em pó (*Paullinia cupana*) como fonte de cafeína na dieta. Revista Nutrição, Campinas, v. 20, n. 1, 2007.
- [25] GHEDIRA, K.; GOETZ, P. Guaraná, *Paullinia cupana Kunth* ex H.B.K. var. *sorbilis* (Sapindaceae). Phytothérapie, v. 11, n. 2, p. 121-125, 2013.
- [26] MOREIRA, F. K. V. Desenvolvimento de nanocomósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [27] SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

- [28] GIOLITO, M. Ionashiro. Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
- [29] ALMEIDA. L. C. Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Ed. UFV, v. 189, 2007.
- [30] LONG. D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [31] MARIN, P. E. Espectroscopia de Infravermelho e Suas Aplicações. Trabalho de conclusão de curso - Instituto de geociências e ciências exatas, Universidade Estadual Paulista, 2013.
- [32] SOUSA. F. F. Estudo de espalhamento Raman nos ácidos palmítico e esteárico: forma C. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2010.
- [33] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípio de Análise Instrumental. Porto Alegre, Bookman: 6.Ed. p. 1055, 2009.
- [34] PETER W. ATKINS, J. D. P. Físico Química 9th. Rio de Janeiro: LTC, 2010.
- [35] Griffiths, P.R., de Haseth, J.A., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Chemical Analysis, 83, John Wiley & Sons, 1986.
- [36] ZHU, X.; XU, T.; LIN, Q.; DUAN, Y. *Technical Development of Raman Spectroscopy: From Instrumental to Advanced Combined Technologies*. Applied Spectroscopy Reviews, v. 49, n. 1, p. 64-82, 2014.
- [37] UMESH, P. A.; RAJAI, H. A. *Vibrational Spectroscopy. Lignan and lignans: advances in chemistry*. Chapter 4. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, p. 103-136, 2010.
- [38] UMESH, P. A. *1064nm FT-Ramanspectroscopy for investigations of plant cell walls and other biomass materials*. Frontiers in Plant Science, Plant Biophysics and Modeling, v. 5, p. 490, 2014.

- [39] EDWARDS, H. G. M.; MUNISHI, T.; ANSTIS, M. *Raman spectroscopic characterisations and analytical discrimination between caffeine and demethylated analogues of pharmaceutical relevance*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 61, n. 7, p. 1453-1459, 2005.
- [40] EDWARDS, H. G. M.; FARWELLA, D.W.; OLIVEIRAB, L. F. C.; ALIAC, J. M.; HYARICB, M. L.; AMEIDAB, M. V. *FT-Raman spectroscopic studies of guaraná and some extracts*. Analytica Chimica Acta, v. 532, n. 2, p. 177-186, 2005.
- [41] MICALLI, C. B. Estudo do comportamento térmico dos antibióticos aminoglicosídeos estreptomicina tobramicina. Dissertação de Mestrado. Departamento de química e física molecular, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- [42] Retirada do site: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/analise-de-gases-desprendidos-hyphenated-techniques/ft-ir-acoplamento/>. Acessado em 3 de junho de 2019.
- [43] NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H.A.; DANTAS, N. O.; PASQUIN, D. *Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls*. Industrial Crops and Products, v. 42, p. 480-488, 2013.