

# Utilização da espectroscopia Raman e Raman intensificado por superfície no estudo do perfil metabólico de grãos verdes de café

Lenize F. Maia<sup>1</sup>(PQ)\*, Mariana T.C. Campos<sup>3</sup>(PG), Rafael de Oliveira<sup>3</sup>(PG), Raquel C. Ribeiro<sup>1,2</sup>(PG), Ricardo S.S. Teixeira<sup>2</sup>(PQ), Antônio Carlos Sant'Ana<sup>3</sup>(PQ), Luiz Fernando C. de Oliveira<sup>3</sup>(PQ), Cláudia M. Rezende<sup>1</sup>(PQ)

\*lenmaia@uol.com.br

<sup>1</sup>Laboratório de Análise de Aromas, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

<sup>2</sup>Laboratório de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

<sup>3</sup>Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG.

Palavras Chave: café, *Coffea* spp., espectroscopia Raman, Imageamento Raman, SERS

## Introdução

O café está entre as bebidas mais populares do mundo, apreciadas pela maioria das culturas. A bebida é preparada por extração em água fria ou quente de grãos de café verde ou torrado. O grão é composto por carboidratos, aminoácidos, alcaloides, terpenos, lipídios, ácidos fenólicos e substâncias voláteis que contribuem para o aroma e o sabor<sup>1</sup>. Essas substâncias vêm sendo purificadas e identificadas através de diversas técnicas cromatográficas e espectroscópicas<sup>1</sup>. Neste trabalho utilizamos a espectroscopia Raman para a caracterização dos principais metabólitos presentes nos grãos através de análises *in situ* (diretamente no grão), Imageamento Raman e Raman intensificado por superfície ("SERS"). O assinamento das bandas Raman observadas nas xantinas, piridinas, ácidos fenólicos, diterpenos, ácidos graxos e  $\beta$ N-alcanoil-5-hidroxitriptamidas (5-HT) bem como nos grãos de café verde, foram propostos através de cálculos teóricos.

## Resultados e Discussão

Os espectros Raman experimentais (1064 nm) e teóricos (Teoria do Funcional de Densidade-TFD), foram obtidos da cafeína, teobromina, teofilina, trigonelina, ácido cafeico, ácido clorogênico (ACG), cafestol, caveol, e  $\beta$ N-alcanoil-5-hidroxitriptamidas (C10:0, C12:0, C16:0, C18:0). Os espectros *in situ* foram obtidos de grãos verdes (crus) das espécies *Coffea arabica* e *C. conilon*. As análises espectrais indicaram a ocorrência de ácidos fenólicos devido à presença das bandas em torno de 1689, 1630, 1606  $\text{cm}^{-1}$ , xantinas em 1689, 1620, 1600, 1330, 557  $\text{cm}^{-1}$  e trigonelina em 1640, 1600, 1036  $\text{cm}^{-1}$ . A confirmação dessas moléculas nos grãos foi feita através de uma nova metodologia proposta para análise Raman intensificada por superfície com linha de excitação em 632,8 nm. Solução com nanopartículas de prata aplicada diretamente no grão e adicionadas a cada um dos padrões intensificou bandas características de cada uma das moléculas. O mapeamento Raman (1064 nm) feito

em grão de *C. arabica* revelou a presença de ácidos fenólicos e xantinas tanto no perisperma quanto no endosperma (Fig.1). Embora o perfil espectral seja semelhante em ambos os tecidos, observou-se diferenças nas intensidades das bandas Raman. As diferenças estruturais e funcionais de cada tipo de tecido está relacionada com as diferenças na composição química e conseqüentemente, no espalhamento de luz. A integração das bandas marcadoras na faixa de 1702-1673  $\text{cm}^{-1}$  mostrou que substâncias carboniladas (ACGs, xantinas) predominam no perisperma, enquanto a integração de bandas na faixa de 1640-1600  $\text{cm}^{-1}$  atribuída as vibrações  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de fenólicos e  $\nu(\text{C}-\text{N})$  de alcaloides apresentam uma distribuição mais ampla.

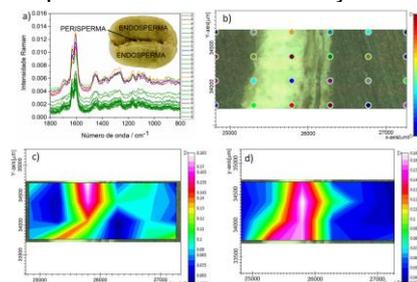


Figura 1. Imageamento Raman de *C. arabica*. a) Espectros Raman (1064 nm) de 24 pontos medidos na superfície do grão (400 mW e 256 varreduras). Perisperma: espectros multicoloridos, endosperma: espectros de cor verde. b) Imagem de luz branca da área digitalizada (1000 x 2,400 nm) mostrando os pontos selecionados. c) Mapa químico mostrando a distribuição das bandas entre 1702 e 1673  $\text{cm}^{-1}$  e, d) bandas entre 1640 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ . O gradiente de coloração no mapa químico está correlacionado com a intensidade das bandas integradas (branco +, azul escuro-).

## Conclusões

As análises feitas por espectroscopia Raman e Raman intensificada por superfície mostraram que os dois métodos são capazes de identificar os principais metabólitos dos grãos de café de maneira não destrutiva, e sem pré-tratamento da amostra.

## Agradecimentos

Faperj, CNPq e Capes.

<sup>1</sup>Robert D. Hall, R.D.; Trevisan, F.; de Vos, R.C.H. J. C., *F. Res. Int.* 2022, 151, 110825.