

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

MICHEL ROCHA BAQUETA

**FERRAMENTAS DE ANÁLISE MULTIVARIADA ASSOCIADAS AS  
ESPECTROSCOPIAS NIR E <sup>1</sup>H-NMR NA AVALIAÇÃO DE CAFÉS  
COMERCIAIS**

DISSERTAÇÃO

CAMPO MOURÃO

2019

MICHEL ROCHA BAQUETA

**FERRAMENTAS DE ANÁLISE MULTIVARIADA ASSOCIADAS AS  
ESPECTROSCOPIAS NIR E <sup>1</sup>H-NMR NA AVALIAÇÃO DE CAFÉS  
COMERCIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – PPGTA – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Campo Mourão, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Valderrama

Co-orientadora: Dra. Aline Coqueiro

CAMPO MOURÃO

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

B222f

Baqueta, Michel Rocha

Ferramentas de análise multivariada associadas as espectroscopias NIR e  $^1\text{H-NMR}$  na avaliação de cafés comerciais / Michel Rocha Baqueta – 2019.  
150 f.: il.; 30 cm.

Orientadora: Patrícia Valderrama

Coorientadora: Aline Coqueiro

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Campo Mourão, 2019.

Inclui bibliografias.

1. Quimiometria. 2. Espectro infravermelho. 3. Avaliação sensorial. 4. Alimentos – Dissertações. I. Valderrama, Patrícia, orient. II. Coqueiro, Aline, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. IV. Título.

CDD: 664

Biblioteca Câmpus Medianeira  
Marci Lucia Nicodem Fischborn CRB 9/1219



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **FERRAMENTAS DE ANÁLISE MULTIVARIADA ASSOCIADAS AS ESPECTROSCOPIAS NIR E <sup>1</sup>H-NMR NA AVALIAÇÃO DE CAFÉS COMERCIAIS**

Por

**MICHEL ROCHA BAQUETA**

Essa dissertação foi apresentada às nove horas, do dia onze de fevereiro de dois mil e dezenove, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos, Linha de Pesquisa Ciência e Tecnologia de Produtos Alimentícios, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos - PPGTA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O(A) candidato(a) foi arguido(a) pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Profa. Dra. Patrícia Valderrama (Orientador –PPGTA)

---

Profa. Dra. Fernanda Vitória Leimann (Membro Interno –PPGTA)

---

Prof. Dr. Rafael Carlos Eloy Dias (Membro Externo – IFC)

\* A via original com as assinaturas encontra-se na secretaria do programa.

*Dedico este trabalho em especial à minha mãe **Marlene Gomes Rocha Baqueta**, ao meu pai **Pedro Alecio Baqueta**, à minha irmã **Lilian Rocha Baqueta** e à minha saudosa avó **Antonietta Gomes Rocha** (in memoriam).*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me permitido alcançar mais essa vitória. À Santíssima Trindade e à Nossa Senhora pela condução espiritual nos momentos mais difíceis na vida profissional e pessoal.

À minha professora orientadora Dra. Patrícia Valderrama pela oportunidade de realização desse trabalho e de tantos outros, muito obrigado por sua excelente orientação, pelos tantos conhecimentos transmitidos, pela confiança na realização de tantos projetos, pela paciência, convivência, amizade, amparo nos momentos de incerteza e pelos inúmeros conselhos.

À minha co-orientadora Dra. Aline Coqueiro que tem me acompanhado há alguns anos na pesquisa, muito obrigado por sua valorosa colaboração, pelas oportunidades, paciência, convivência, conselhos, incentivo, amizade e por não hesitar em tornar este trabalho possível.

À minha família, meus amados pais Pedro Alecio Baqueta e Marlene Gomes Rocha Baqueta e à minha irmã Lilian Rocha Baqueta, obrigado pelo amor, carinho, incentivo, força e por serem meu amparo em tantos momentos, em especial nestes últimos cinco anos com tantas lutas e vitórias.

Aos ilustres professor Dr. Ferruccio Poli e a pesquisadora Dra. Manuela Mandrone da Universidade de Bolonha da Itália pela colaboração internacional e pela realização da análise de ressonância magnética nuclear. Obrigado pelas importantes contribuições.

A todos os meus familiares pelo incentivo.

Ao meu amigo Diego Brunetta, que mesmo com a distância física, nunca deixou de me apoiar, incentivar e me aconselhar em inúmeros momentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento do projeto.

À indústria de café paranaense por ter cedido as amostras e os dados para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de mestrado, pelos momentos de integração, descontração e pela vivência no dia a dia. Às minhas amigas de graduação, que mesmo sem nos encontrar frequentemente, sempre me apoiaram e incentivaram.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) pelos conhecimentos transmitidos durante o curso.

À UTFPR Campus Campo Mourão por fornecer toda estrutura física e tecnológica para a realização deste trabalho.

Enfim, a todos que, embora não tenham sido mencionados individualmente, mas que direta ou indiretamente participaram da realização deste trabalho e desta etapa de minha vida, têm minha gratidão.

*Transcender é alcançar o doce silêncio que anuncia o início de um novo ciclo.*

*Até que seja desgastado, esgotado e/ou vivido de ideias e saídas para a construção de mais um novo ciclo.*

*De ciclos em ciclos é que se faz (ou é feita) a vida.*

*Denis Jorge Hirano*

## RESUMO GERAL

BAQUETA, Michel Rocha. Ferramentas de análise multivariada associadas as espectroscopias NIR e  $^1\text{H-NMR}$  na avaliação de cafés comerciais. 150 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2019.

O café é uma das bebidas mais populares no mundo e esta dissertação apresenta o uso de diferentes métodos quimiométricos para análise de café torrado e moído. Em resumo, foram relatados métodos alternativos para análise de parâmetros de qualidade e de atributos sensoriais de amostras de café comercial pela espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Adicionalmente, um modelo de discriminação para três qualidades de café foi proposto com sucesso utilizando a espectroscopia NIR combinada com os Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante (PLS-DA). Em ambos os casos, uma validação pela determinação dos parâmetros de mérito mostrou que todos os modelos de previsão apresentaram desempenho satisfatório. Além disso, uma análise metabolômica utilizando a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H-NMR}$ ) foi proposta. As informações metabolômicas obtidas pela  $^1\text{H-NMR}$  foram correlacionadas com os parâmetros de qualidade, atributos sensoriais incluindo a qualidade dos cafés e as informações espectrais do NIR utilizando o método ComDim. Os resultados mostraram que existe uma forte correlação entre as informações da espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$  com as propriedades sensoriais e as absorções no NIR e uma menor correlação com os parâmetros de qualidade. Em todas as aplicações desta dissertação, a combinação das técnicas de espectroscopia NIR e  $^1\text{H-NMR}$  em junção com os diferentes métodos quimiométricos utilizados, apresentaram-se como alternativas interessantes na análise do café torrado e moído.

**Palavras-chave:** Café; Quimiometria; Métodos alternativos; NIR; NMR.

## GENERAL ABSTRACT

BAQUETA, Michel Rocha. Multivariate analysis tools associated with NIR and  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopies in commercial coffees evaluation. 150 f. Dissertation (Master of Science in Food Technology) – Post-Graduate Program in Food Technology, Post-Graduation Program of Food Technology, Federal University of Technology – Paraná, Campo Mourão, 2019.

This dissertation presents the use of different chemometric methods for analysis of roasted and ground coffee. In summary, alternative methods for analyzing quality parameters and sensory attributes of commercial coffee by Near Infrared (NIR) Spectroscopy and by the Partial Least Squares (PLS) were reported. Additionally, a discrimination model for different coffees quality was successfully proposed using NIR spectroscopy combined with Partial Least Squares with Discriminant Analysis (PLS-DA). In both cases, a validation by the determination of the parameters of merit showed that all prediction models presented satisfactory performance. In addition, a metabolomic analysis using Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ) spectroscopy was proposed in two studies. In the first one, the information obtained by the  $^1\text{H-NMR}$  were correlated with the quality parameters, the sensory properties including the quality of the coffees and the spectral information of the NIR using the method ComDim. The results showed that there is a strong correlation between the information  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy with the sensory properties and the absorptions in the NIR and a lesser correlation with quality parameters. In all the applications of this dissertation, the combination of NIR and  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy techniques in conjunction with the different chemometric methods used, presented as interesting alternatives for analysis of roasted and ground coffee.

**Keywords:** Coffee; Chemometrics; Alternative methods; NIR; NMR.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Camadas de um fruto de café.....	14
Figura 2 – Representação da formulação de blends de café.....	16
Figura 3 – Construção da matriz X (variável independente) para o método PLS.....	25
Figura 4 – Decomposição da matriz X em componentes principais por PCA.....	26
Figura 5 – Decomposição das matrizes X e Y em variáveis latentes por PLS.....	26
Figura 6 – Aplicação do método ComDim.....	34
Figura 7 – Espectros NIR das amostras de café.....	49
Figura 8 – Ajuste dos modelos PLS para os parâmetros físico-químicos de amostra de café.....	52
Figura 9 – Resíduos do modelo PLS para os parâmetros físico-químicos.....	55
Figura 11 – Ficha de avaliação sensorial.....	66
Figura 12 – Espectros NIR das amostras de café.....	71
Figura 13 – Espectros NIR das amostras de café.....	88
Figura 14 – <i>Q Residuals</i> versus <i>leverage</i> para o modelo PLS-DA.....	89
Figura 15 – Distribuição das amostras de calibração e validação nas classes 1 (A) 2 (B) e 3 (C).....	91
Figura 16 – <i>Scores</i> da primeira variável latente do modelo PLS-DA.....	93
Figura 17 – <i>Loadings</i> do modelo PLS-DA.....	94
Figura 18 – Espectros NIR (A) e espectros de <sup>1</sup> H-NMR (B) de todas amostras de café.....	111
Figura 19 – <i>Saliences</i> para as amostras de café.....	114
Figura 20 – <i>Scores</i> da análise ComDim para as amostras de café.....	115
Figura 21 – <i>Loadings</i> da análise ComDim para as amostras de café.....	116

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Regiões espectrais do Infravermelho.....	19
Tabela 2 – Aplicações mais recentes na análise de café por espectroscopia de infravermelho. ...	37
Tabela 3 – Aplicações mais recentes na análise de café por espectroscopia de NMR.....	38
Tabela 4 – Estatística descritiva para as medidas de referência nas amostras de café torrado e moído. .....	48
Tabela 5 – Conjuntos de amostras e número de <i>outliers</i> identificados.....	50
Tabela 6 – Parâmetros de mérito do modelo PLS para os parâmetros de qualidade de café. ....	51
Tabela 7 – Conjuntos de amostras utilizados e número de outliers identificados.....	72
Tabela 8 – Parâmetros de mérito dos modelos PLS para os atributos sensoriais.....	73
Tabela 9 – Desempenho do modelo PLS-DA. ....	90
Tabela 10 – Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de café.....	106
Tabela 11 – Resultados da avaliação sensorial das amostras de café.....	108

## LISTA DE SIGLAS

**ANOVA** – Análise de Variância (do inglês, *Analysis of Variance*)

**ASTM** – (do inglês, *American Society for Testing and Materials*)

**CC** – Componente Comum

**CC1** – Componente Comum 1

**CC2** – Componente Comum 2

**CC3** – Componente Comum 3

**CC4** – Componente Comum 4

**CC5** – Componente Comum 5

**CCSWA** – Componentes Comuns e Análise de Pesos Específicos (do inglês, *Common Component and Specific Weights Analysis*)

**ComDim** – ComDim (do inglês, *Common Dimensions*)

**CONAB** – Companhia Nacional de Abastecimento

**DFA** – Análise de Função Discriminante (do inglês, *Discrimination Function Analysis*)

**FAR** – Infravermelho Distante (do inglês, *Far Infrared*)

**FDA** – Análise Discriminante Fatorial (do inglês, *Factorial Discriminant Analysis*)

**HCA** – Análise Hierárquica de Cluster (do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*)

**ICO** – Organização Internacional do Café (do inglês, *International Coffee Organization*)

**LDA** – Análise Discriminante Linear (do inglês, *Linear Discriminant Analysis*)

**LSD** – Menor Diferença Significativa (do inglês, *Least Significant Difference*)

**MID** – Infravermelho Médio (do inglês, *Middle Infrared*)

**NIR** – Infravermelho Próximo (do inglês, *Near Infrared*)

**PC** – Componente Principal (do inglês, *Principal Component*)

**PCA** – Análise de Componentes Principais (do inglês, *Principal Components Regression*)

**PCs** – Componentes Principais (do inglês, *Principal Components*)

**PCR** – (do inglês, *Principal Components Regression*)

**PLS** – Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, *Partial Least Squares*)

**PLS-OPS** – Mínimos Quadrados Parciais-Seleção de preditor ordenado (do inglês, *ordered predictor selection*),

**IPW-PLS** – Ponderação Preditiva Iterativa - PLS (do inglês, *Iterative Predictor Weighting–PLS*)

**PLS-DA** – Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante (do inglês, *Partial Least Squares with Discriminant Analysis*)

**PLS-GA** – Mínimos Quadrados Parciais com Algoritmo Genético (do inglês, *Partial Least Squares with Genetic Algorithm*)

**RMSEC** – Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático da Calibração (do inglês, *Root Mean Square Error of Calibration*)

**RMSECV** – Raiz Quadrada do Erro Médio de Validação Cruzada (do inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation*)

**RMSEP** – Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático da Previsão (do inglês, *Root Mean Square Error of Prediction*)

**SCA** – Associação de Cafés Especiais (do inglês, *Specialty Coffee Association*)

**SIMCA** – Modelagem Independente Suave por Analogia de Classe (do inglês, *Soft Independent Modeling by Class Analogy*)

**VL** – Variável Latente

**VLs** – Variáveis Latentes

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I – Introdução geral, revisão bibliográfica e objetivos .....	10
1.1 INTRODUÇÃO .....	11
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
1.2.1 CAFÉ, PROCESSAMENTO E SUBPRODUTOS .....	13
1.2.2 DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS ÓPTICOS .....	17
1.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO .....	18
1.2.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	21
1.2.5 FERRAMENTAS DE ANÁLISE MULTIVARIADA .....	23
1.2.6 MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS).....	24
1.2.6.1 Parâmetros de mérito e validação de modelos quimiométricos .....	27
1.2.6.2 Exatidão e Ajuste .....	27
1.2.6.3 Linearidade.....	28
1.2.6.4 Sensibilidade e Sensibilidade Analítica .....	29
1.2.6.5 Limites de Detecção e Quantificação.....	29
1.2.6.6 Relação de Desempenho do Desvio .....	30
1.2.7 MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS COM ANÁLISE DISCRIMINANTE (PLS-DA) .....	31
1.2.8 IDENTIFICAÇÃO DE <i>OUTLIERS</i> EM MODELOS QUIMIOMÉTRICOS.....	32
1.2.9 COMDIM.....	33
1.2.9 APLICAÇÕES DE ESPECTROSCOPIA COMBINADA COM QUIMIOMETRIA PARA ANÁLISE DE CAFÉ.....	36
1.2.10 OBJETIVOS .....	39
1.2.10.1 Objetivo Geral.....	39
1.2.10.2 Objetivos específicos.....	39

CAPÍTULO II – Parâmetros de controle de qualidade na indústria de café torrado: uma proposta utilizando a espectroscopia microNIR e calibração multivariada. ....	40
2.1 INTRODUÇÃO .....	41
2.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	43
2.2.1 AMOSTRAS .....	43
2.2.2 PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DO CAFÉ .....	44
2.2.3 COLETA DAS AMOSTRAS .....	44
2.2.4 GRANULOMETRIA .....	45
2.2.5 TEOR DE UMIDADE .....	45
2.2.6 PARÂMETRO DE LUMINOSIDADE .....	46
2.2.7 TEMPO DE INFUSÃO.....	46
2.2.8 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NIR .....	46
2.2.9 PROCESSAMENTO DOS DADOS POR PLS .....	47
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
2.3.1 ESTATÍSTICAS DESCRITIVAS PARA AS MEDIÇÕES DE REFERÊNCIA .....	48
2.3.2 MODELOS DE PREVISÃO PARA OS PARÂMETROS DE CONTROLE DE QUALIDADE POR NIR.....	49
2.3.4 VALIDAÇÃO DOS MODELOS PLS .....	50
2.4 CONCLUSÃO .....	58
CAPÍTULO III – <i>Blends</i> de café brasileiros: um método simples e rápido por espectroscopia de infravermelho próximo para a determinação dos atributos sensoriais elicitados na degustação de café profissional.....	59
3.1 INTRODUÇÃO .....	60
3.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	62
3.2.1 CAFÉ VERDE .....	62
3.2.2 TRATAMENTO PÓS-COLHEITA E CLASSIFICAÇÃO DO CAFÉ VERDE .....	62

3.2.3 TORREFAÇÃO E MOAGEM INDUSTRIAL E COLETA DE AMOSTRAS .....	63
3.2.4 CLASSIFICAÇÃO DO GRAU DE TORREFAÇÃO .....	64
3.2.5 PAINEL.....	64
3.2.6 LOCAL DE TESTE .....	65
3.2.7 ANÁLISE SENSORIAL PELO “TESTE DE DEGUSTAÇÃO” .....	65
3.2.8 PADRONIZAÇÃO DE GRANULOMETRIA .....	66
3.2.9 ESPECTROS NIR.....	66
3.2.10 MODELOS PLS.....	67
3.2.11 PARÂMETROS DE MÉRITO .....	68
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
3.3.1 ATRIBUTOS SENSORIAIS AVALIADOS PELO “TESTE DE DEGUSTAÇÃO” ..	68
3.3.2 GRAU DE TORREFAÇÃO .....	70
3.3.3 ANÁLISE DA GRANULOMETRIA .....	71
3.3.4 MODELOS PLS.....	71
3.3.5 MODELOS PLS E PARÂMETROS DE MÉRITO.....	73
3.4 CONCLUSÃO .....	78
CAPÍTULO IV – Discriminação da <i>Coffea arabica</i> por tipo de bebida utilizando espectros NIR e mínimos quadrados parciais com análise discriminante: uma abordagem qualitativa.....	
4.1 INTRODUÇÃO .....	80
4.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	82
4.2.1 AMOSTRAS DE CAFÉ .....	82
4.2.2 ANÁLISE SENSORIAL E DETERMINAÇÃO DO TIPO DE BEBIDA .....	83
4.2.3 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	84
4.2.8 CONSTRUÇÃO DO MODELO PLS-DA.....	85
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CAFÉ .....	86
4.3.2 AVALIAÇÃO DO TIPO DE BEBIDA DE CAFÉ.....	86
4.3.5 SCORES E LOADINGS NA DISCRIMINAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CAFÉ .....	93
4.4 CONCLUSÃO .....	97
CAPÍTULO V– Análise multi-bloco utilizando ComDim: relação entre parâmetros físico-químicos, propriedades sensoriais e qualidade da bebida de cafés comerciais com as espectroscopias de <sup>1</sup> H-NMR e NIR .....	98
5.1 INTRODUÇÃO .....	99
5.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	101
5.2.1 REAGENTES.....	101
5.2.2 AMOSTRAS E PROCESSO DE TORREFAÇÃO .....	101
5.2.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS .....	102
5.2.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES SENSORIAIS .....	102
5.2.5 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NIR .....	103
5.2.6 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE <sup>1</sup> H-NMR.....	103
5.2.6.1 Preparo de amostras para análise metabolômica por <sup>1</sup> H-NMR.....	103
5.2.6.2 Análise de <sup>1</sup> H-NMR. ....	104
5.2.6.3 Processamento dos dados de <sup>1</sup> H-NMR para análise multivariada .....	104
5.2.7 ANÁLISE DE DADOS POR COMDIM.....	104
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
5.3.2 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO PARA ANÁLISE DE <sup>1</sup> H-NMR.....	109
5.3.3 INFORMAÇÕES ESPECTRAIS.....	111
5.3.4 PREPARAÇÃO DOS BLOCOS DE DADOS .....	112
5.3.5 ANÁLISE DE DADOS MULTI-BLOCO .....	113
5.4 CONCLUSÃO .....	118
CAPÍTULO VI – Conclusão geral e Perspectivas.....	119

6.1 CONCLUSÕES .....	120
6.2 PERSPECTIVAS .....	121
6.3 REFERÊNCIAS.....	122
ANEXOS .....	137

## APRESENTAÇÃO

Esta dissertação é composta por seis capítulos. No Capítulo I é apresentado uma introdução geral sobre o café e sobre os métodos espectroscópicos. Em seguida, uma revisão mais detalhada sobre o café, os métodos espectroscópicos e os métodos de análise multivariada foi realizada. Na sequência, são apresentados os objetivos deste estudo, subdividido em objetivos gerais e específicos.

No Capítulo II, é apresentada a primeira aplicação dessa dissertação, que se concentrou em utilizar a espectroscopia NIR como uma alternativa para determinar rapidamente os parâmetros de controle de qualidade de cafés simulando uma ferramenta “*in-line*”.

No Capítulo III, a segunda aplicação consistiu na utilização da espectroscopia NIR como uma alternativa eficiente ao teste profissional de degustação de cafés, tornando possível determinar os atributos sensoriais dos cafés sem necessidade do preparo da bebida e degustação do café.

No Capítulo IV, uma abordagem para discriminação da espécie *Coffea arabica* por tipo de bebida utilizando a espectroscopia NIR foi avaliada, demonstrando ser possível a discriminação dos cafés considerando a qualidade da bebida.

No Capítulo V, uma colaboração internacional com a Universidade de Bolonha da Itália, permitiu a realização de um estudo utilizando a técnica de espectroscopia de NMR para análise dos componentes dos cafés e associação com as informações obtidas pelo NIR e pelos métodos tradicionais de análise dos parâmetros de qualidade e dos atributos sensoriais das amostras de café.

Finalmente, no Capítulo VI, há uma conclusão geral a respeito do estudo desenvolvido até o momento, as perspectivas futuras e na sequência as referências utilizadas. Além das apresentações em eventos científicos, três trabalhos extraídos desta dissertação receberam prêmios de menção honrosa e são mencionados ao final. Para encerrar, cada aplicação traz uma ferramenta de análise multivariada para tornar possível o tratamento dos dados. Para tanto, os capítulos referentes as aplicações são apresentadas no formato de artigos e se encontram em fase de submissão em diferentes periódicos científicos.

# **CAPÍTULO I — Introdução geral, revisão bibliográfica e objetivos**

## 1.1 INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais populares do mundo e tem mantido seu crescimento comercial durante os últimos 150 anos. Aproximadamente 500 bilhões de xícaras de café são consumidas anualmente, o que torna este produto um dos alimentos mais importantes do mundo (BUTT; SULTAN, 2011; MURTHY; NAIDU, 2012; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012; BURATTI et al., 2015).

A maioria das bebidas produzidas a partir da infusão dos grãos de café torrados e moídos é proveniente das espécies *Coffea arabica* (Arábica) e *Coffea canephora* (Robusta ou Conilon), sendo que a espécie Arábica é considerada superior em qualidade devido às suas propriedades sensoriais e por isso, mais comercializada. Quanto aos efeitos estimulantes dos grãos de café, estes foram percebidos quando um povoado da Etiópia consumiu a bebida obtida a partir da infusão dos grãos de café maduros. No entanto, a bebida café somente foi produzida na Pérsia alguns anos depois, após observarem que os grãos de café ficavam com odores mais agradáveis após a torrefação (MURTHY; NAIDU, 2012; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012; ABIC, 2017).

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café, além de ser o segundo maior consumidor do produto (CONAB, 2018; ICO, 2018;). Entre os produtores nacionais, os Estados de Minas Gerais e do Espírito Santo lideram como maiores produtores de café Arábica e Robusta, respectivamente. A área da cultura plantada no país, de ambas as espécies, corresponde a 2,21 milhões de hectares. Somente na safra do ano de 2017, a produção de café correspondeu a 44,97 milhões de sacas de 60 kg. Para a safra de 2018, o levantamento realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), mostrou que foram produzidas entre 54,4 e 58,5 milhões de sacas de café, crescimento entre 21,1 e 30,1% em relação à safra anterior, devido aos efeitos da bienalidade positiva da cultura (CONAB, 2018).

Em relação às técnicas espectroscópicas, estas têm sido aplicadas em indústrias do segmento alimentício, surgindo como uma ferramenta útil para utilização em análises de rotina. Entre elas, pode-se destacar as espectroscopias no infravermelho próximo (NIR) e a de ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H-NMR}$ ). A combinação destes métodos analíticos com a calibração multivariada tem promovido excelentes resultados no tratamento e interpretação de dados de

origem química, pois acabam sendo utilizadas tanto para determinações quantitativas quanto qualitativas.

Nesse sentido, esta dissertação tem por objetivo utilizar as técnicas espectroscópicas NIR e  $^1\text{H-NMR}$  associadas a diferentes métodos de calibração multivariada para propor metodologias alternativas para a determinação de parâmetros físico-químicos (granulometria, luminosidade, umidade e tempo de infusão), atributos sensoriais (acidez, adstringência, amargor, aroma da bebida, corpo, fragrância do pó, sabor, sabor residual e qualidade global) e para a classificação de cafés quanto ao tipo da bebida, utilizando cafés torrado e moído comerciais. Além disso, um estudo comparativo sobre a utilização da espectroscopia NIR e  $^1\text{H-NMR}$  foi realizado. Por fim, um estudo abordando a degustação de cafés e a influência sob testes psicológicos de atenção foi desenvolvido.

## 1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.2.1 CAFÉ, PROCESSAMENTO E SUBPRODUTOS

Apreciada por pessoas do mundo todo, o café é uma das bebidas mais conhecida por diferentes nações, se mantendo continuamente em crescimento comercial nos últimos 150 anos. A palavra café, originou-se da palavra árabe *Quahweh* (SMITH, 1985; DAGLIA et al., 2000; BERTONE et al., 2016). Após a descoberta dos efeitos estimulantes dos grãos de café, os árabes levaram as sementes de *Coffea arabica* da Etiópia para o Iêmen (Península Arábica) durante o século XIII e estabeleceram a primeira plantação cafeeira (MONACO et al., 1977). A província de Kaffa na Etiópia é considerada o *habitat* original do café Arábica e a África Central é reconhecida como nativa do café Robusta. Mesmo com o amplo cultivo de café em todo o mundo, o Brasil ainda se mantém como o maior produtor e exportador de café do mundo (MURTHY; NAIDU, 2012; ICO, 2018).

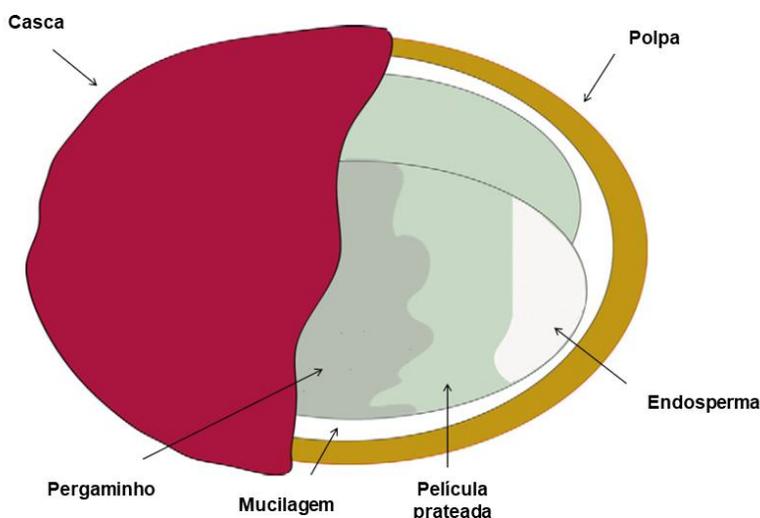
O grão de café verde ocupa uma posição relevante entre todos os *commodities*, sendo considerado o alimento mais importante do mundo em termos econômicos, além de se destacar como principal produto agrícola exportado entre os países tropicais e subtropicais produtores da cultura. A importância econômica do café se deve especialmente a bebida obtida a partir da infusão dos grãos após o processo de torrefação e moagem, o qual fornece as características químicas e sensoriais da bebida e que é apreciada por muitos consumidores (EBRAHIMI-NAJAFABADI et al., 2012; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012).

Embora existam mais de 100 espécies de café conhecidas, as principais produzidas mundialmente são as espécies *Coffea arabica* (Arábica) e *Coffea canephora* (Robusta). A primeira, é considerada superior em termos sensoriais e, por este fato, atinge maiores preços no mercado internacional (BERTRAND et al., 2003; KATHURIMA et al., 2009).

O fruto do café (Figura 1), também denominado de cereja, consiste na casca, que tem uma camada que representa o pericarpo, geralmente verde nos frutos não maduros e vermelho-violeta ou vermelho escuro quando maduro. No grão, essa casca cobre a polpa amarelada, normalmente de textura macia, fibrosa e de sabor doce, correspondente a camada de mesocarpo. A próxima

camada é a de mucilagem translúcida, incolor, fina, de aspecto viscoso e altamente hidratada. Encontra-se ainda o pergaminho, uma fina camada de endocarpo de cor amarelada. Ao final, encontra-se o endosperma, inteiramente coberto por uma camada de película prateada (BERBERT et al., 2001; BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012).

**Figura 1 – Camadas de um fruto de café.**



Fonte: Adaptado de Esquivel e Jiménez (2012).

Quanto ao processo de beneficiamento do café, o café verde pode ser lavado ou não lavado, com relação ao processo de beneficiamento aplicado aos grãos, que pode ser realizado por via seca (café não lavado) ou por via úmida (café lavado) (CLARKE; MACRAE, 1985; FERIA-MORALES, 2002). No Brasil, o principal método utilizado para beneficiar os grãos de café é por via seca (BAQUETA et al., 2017).

No processamento industrial das cerejas de café, o endosperma é separado das cascas e da parte mucilaginosa das cerejas, juntamente com a camada de película. Conforme o processo de beneficiamento do café verde ocorre, diferentes resíduos são obtidos. No entanto, depois da

separação do endosperma das cerejas, os principais subprodutos do café beneficiado por via seca são constituídos por cascas, polpa e película prateada. Por estes resíduos compreenderem cerca de 45% da estrutura dos grãos de café, eles são considerados os principais subprodutos da cafeicultura (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012; MURTHY; NAIDU, 2012).

Os principais constituintes nutricionais do café verde, são os carboidratos, proteínas, lipídeos, minerais, cinzas, cafeína, ácido clorogênico, trigonelina e água, variando de acordo com a espécie (CLARKE; MACRAE, 1985; FERIA-MORALES, 2002). Sabendo-se dos vários compostos presentes nestes subprodutos e de sua riqueza em nutrientes, os resíduos da indústria cafeeira são utilizados para vários fins (BAQUETA et al., 2017).

Após o beneficiamento dos grãos de café, o processo de torrefação é tido como o mais importante para o desenvolvimento das características da bebida do café (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012; KU MADIIHAH et al., 2012). No entanto, a composição e as características dos grãos são obviamente cruciais para determinar a qualidade da bebida. As condições climáticas, a condição de plantio, tipo de solo, fertilização, altitude, grau de amadurecimento das cerejas, método de colheita associado ao método de processamento dos grãos (via seca ou úmida) e os processos tecnológicos, são importantes fatores que também influenciam na qualidade final da bebida do café (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012).

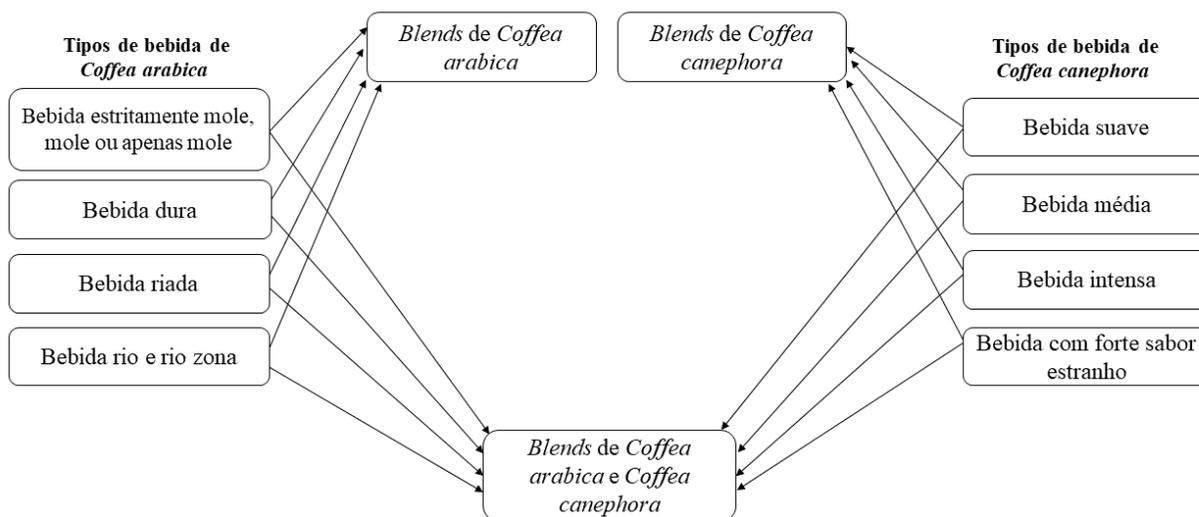
O processo de torrefação de café consiste basicamente em submeter os grãos verdes a uma determinada temperatura, normalmente entre 200 a 240 °C durante um intervalo de tempo, que varia de 10 a 15 min, até que se atinja o grau de torra desejado. Com este aquecimento, a alta temperatura promove alterações na composição química e física dos grãos, levando a formação de mais de 1000 compostos voláteis, que originam o sabor e aroma tradicionais do café torrado. Neste processo, a temperatura acima de 180 °C, conduz uma série de mudanças na composição do café, resultando na formação de compostos derivados das reações de *Maillard*, pirólise e de caramelização (HECIMOVIC et al., 2011).

De maneira geral, as etapas do processo produtivo de café torrado e moído consistem basicamente na recepção do café verde e distribuição nos silos. Posteriormente, estes cafés são encaminhados ao processo de torra e assim que finalizado, são imediatamente resfriados e armazenados em silos de café torrado. Então, realiza-se a mistura dos cafés torrados para formulação dos *blends*, normalmente com grãos de qualidade variável ou com a mistura de grãos de diferentes espécies, como apresentado na Figura 2. Finalizada essa etapa, os *blends* de café

torrado são submetidos ao processo de moagem utilizando moinho de rolos e de martelo. Então, o café torrado e moído é encaminhado ao processo de empacotamento a vácuo ou almofada e em seguida paletizado e expedido.

Quanto a composição química da bebida café, o ácido nicotínico, a trigonelina, o ácido quinolínico, ácido tânico, ácido pirogálico, os diterpenos cafestol e caveol, além da cafeína, são as principais substâncias bioativas presentes. Além destas, o café também possui em sua composição minerais dietéticos, como magnésio e cromo. Entre os antioxidantes polifenólicos, o café é rico em ácidos fenólicos, provenientes da família dos ácidos hidroxicinâmicos, como os ácidos cafeico, clorogênico, cumárico, ferúlico e sinápico (MINAMISAWA et al., 2004; CAMPANHA et al., 2010; HECIMOVIC et al., 2011).

**Figura 2 – Representação da formulação de blends de café.**



Fonte: Acervo do autor (2019).

No Brasil, a classificação de cafés quanto ao tipo de bebida divide os cafés como bebidas: estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riada, rio e rio zona, em ordem decrescente de qualidade (FRANCA et al., 2005). Neste estudo, os cafés com diferentes tipos de bebida foram

classificados como bebidas dura, riada e rio. Um café caracterizado como bebida dura, é aquela que apresenta sabor acre, adstringente e áspero, porém que não apresenta paladares estranhos. Uma bebida riada, é aquela que apresenta leve sabor típico de iodofórmio. Já a bebida rio, é aquele que apresenta sabor típico e acentuado de iodofórmio (BRASIL, 2010). Além da classificação pelo tipo de bebida, os cafés podem ser classificados pela quantidade de grãos defeituosos que apresentam. A presença de defeitos interfere na qualidade do café e por isso, uma classificação de tipos é empregada (FRANCA et al., 2005). Neste estudo, as amostras de café utilizadas foram classificadas em função do tipo de bebida.

Os cafés podem se enquadrar entre tradicionais ou extraforte, cafés superiores e cafés *gourmets*, dependendo da nota obtida pela avaliação sensorial. A ABIC divide os cafés de acordo baseado na qualidade global (QG) da amostra. Nesta classificação, a nota obtida numa escala que varia de 0 a 10, é o que determina a qual categoria o café pertence. No caso dos cafés da categoria tradicional ou extraforte, a nota de QG deve estar entre 4,5 e 5,9. Na categoria superior, os cafés devem possuir a nota de QG entre 6,0 e 7,2. Para a última categoria de café, considerada de maior qualidade, estão os cafés *gourmets*, que devem possuir uma nota de QG entre 7,3 até 10 (ABIC, 2017). No presente estudo, as amostras pertenceram as categorias tradicional, extraforte e superior.

### 1.2.2 DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS ÓPTICOS

Ao longo dos anos, as análises laboratoriais e o desenvolvimento de pesquisas nas mais diversas áreas aumentaram exponencialmente. Nas áreas de ciência e tecnologia de alimentos e na química analítica, houve um desenvolvimento acentuado de estudos que tornaram as metodologias tradicionais de análise inviáveis em muitos casos. É comum que os métodos de referência para qualquer análise são dispendiosos, tem elevado custo, são demorados, requerem uma ou várias etapas de preparo de amostra, são complexos, necessitam de analistas com conhecimento técnico e não são acessíveis para avaliar uma quantidade significativa de amostras (BURNS; CIURCZAK, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Para contornar esta situação, foram desenvolvidos e introduzidos no mercado os equipamentos espectrofotômetros que tiveram grande adesão por parte de laboratórios de análise,

indústrias, universidades e outros segmentos. A fundamentação destes equipamentos é a espectroscopia, que significa o estudo da interação da energia com a matéria. Estes equipamentos foram desenvolvidos com a capacidade de operar em diferentes regiões do espectro eletromagnético, como na região dos raios gama, dos raios-X, na ultravioleta, no visível, no infravermelho, na região de micro-ondas e de ondas de rádio (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Com o decorrer dos anos, os espectrofotômetros passaram a ser cada vez mais utilizados como instrumentos de análises de rotina em substituição aos métodos tradicionais de análise. Contudo, a crescente utilização destes equipamentos resultou numa produção e diversidade elevada de dados experimentais que, por ocasião, não fornece diretamente informações com significado químico para interpretação imediata. Nestes equipamentos que tem seu funcionamento baseado na radiação eletromagnética, uma diversidade de sinais, números e curvas são produzidos, dos quais os métodos estatísticos tradicionais de análise muitas vezes não são suficientes para interpretar essas informações de uma maneira simples, afim de extrair informações relevantes (FERREIRA, 2015). Por esta razão, alguns métodos estatísticos específicos vêm sendo criados como uma alternativa a interpretação destes sinais.

No desenvolvimento do presente estudo, as espectroscopias que operam na região do infravermelho próximo e na de ondas de rádio foram utilizadas e as informações relevantes sobre cada técnica são apresentadas a seguir.

### 1.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Dentre as regiões espectrais, a que corresponde ao infravermelho compreende a radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12800 a  $10\text{ cm}^{-1}$ . Do ponto de vista prático, o espectro infravermelho é dividido em três regiões, sendo a região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*), médio (MID, do inglês *Middle Infrared*) e distante (FAR, do inglês *Far Infrared*) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Na Tabela 1, são apresentadas as regiões espectrais que formam a faixa do infravermelho.

O método é bastante versátil para todas as três regiões do infravermelho, é possível realizar medidas de amostras gasosas, líquidas, sólidas, sistemas binários e terciários como as amostras semi-sólidas, em pastas, géis e outras (COATES, 1999).

**Tabela 1 – Regiões espectrais do Infravermelho.**

Região	Intervalo de número de onda ( $\nu$ ) – ( $\text{cm}^{-1}$ )	Região em comprimento de onda ( $\lambda$ ), nm	Região de Frequência ( $\nu$ ), Hz
Próximo (NIR)	12800 a 4000	780 a 2500	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MIR)	4000 a 200	2500 a 5000	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FAR)	200 a 10	5000 a 100000	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Fonte: Skoog; Holler; Nieman (2002).

A espectroscopia NIR apresenta vantagens em diferentes distinções, tanto em determinações quantitativas quanto que qualitativas. O custo do equipamento que varia de baixo a médio, a simplicidade operacional, a não destruição das amostras analisadas e a possibilidade de realizar análises rápidas, sem necessidade ou com um mínimo de preparo de amostras e sem a geração resíduos, tem contribuído para a ascensão de tais métodos (PASQUINI, 2003; BEVILACQUA et al., 2013; PAULA et al., 2013). Entre os relatos abordados em relação as desvantagens da espectroscopia NIR, o que mais se destaca é a baixa sensibilidade a constituintes em pequenas concentrações (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Comumente, um equipamento que opera na região do infravermelho, é constituído basicamente por uma fonte, um seletor de comprimento de onda, um recipiente de amostra, um transdutor e um processador acoplado a um dispositivo de saída. Os tipos de fontes podem diferir conforme a aplicação ou a região requerida para a avaliação de interesse. Para os instrumentos que operam na região do infravermelho próximo, são constituídos por lâmpadas de tungstênio/halogênio com janelas de quartzo que servem como fontes, as células para medidas de absorção são usualmente de quartzo ou sílica fundida, transparentes até 3000 nm. O caminho óptico varia de 0,1 a 10 cm e os detectores, em geral, são fotocondutores de sulfeto de chumbo (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; VALDERRAMA, 2005).

Nas primeiras aplicações da espectroscopia NIR envolvendo a ciência quantitativa, as medidas obtidas por fotômetros e espectrofotômetros dispersivos, utilizavam filtros de rede e de difração, respectivamente. Nestes casos, a configuração desses equipamentos era similar à de outros que compreendiam na maioria das vezes a região ultravioleta/visível (UV/VIS), mas, que ainda, poderiam abranger até a região NIR, formulando equipamentos com capacidade de absorção nas três regiões (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Com a percepção da potencialidade da espectroscopia NIR para utilização em determinações quantitativas, novos equipamentos, entre eles, os interferométricos com Transformada de *Fourier*, passaram a ser desenvolvidos para operar especialmente nesta região, permitindo a análise de amostras sólidas, líquidas e gasosas (BURNS; CIURCZAK, 2001).

Na espectroscopia NIR, a radiação infravermelha não é suficientemente energética para produzir transições eletrônicas e a absorção desta radiação é considerada muito restrita a espécies moleculares que possuem pequenas diferenças de energia entre os variados estados vibracionais e rotacionais. Por conta disso, para uma molécula absorver a radiação infravermelha, é preciso que ela sofra uma variação em seu momento dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e então causar variações na amplitude de um de seus movimentos. Este momento dipolar é reconhecido pela magnitude da diferença de carga e a distância entre os dois centros de carga. No momento em que uma molécula com essa variação do momento dipolar vibra, ocorre uma variação regular do momento dipolar e conseqüentemente surge um campo, que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação condizer exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, acontece uma transferência de energia efetiva, resultando em uma variação da amplitude da vibração molecular e tendo como consequência a absorção da radiação pela molécula. Dessa maneira, o fenômeno de rotação das moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa, resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação. Em outros casos, para moléculas homonucleares como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub>, nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação dessa molécula, o que, conseqüentemente, impede que estas substâncias absorvam na região do infravermelho (COATES, 1999; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Para provocar a mudança de nível rotacional, a energia necessária é pequena, variando em números de onda de 100 cm<sup>-1</sup> ou até menor que 100000 nm<sup>-1</sup>. Normalmente, o espectro

infravermelho de um gás consiste de uma série de linhas aproximadamente espaçadas, devido aos vários estados rotacionais de energia para cada estado vibracional. Em contrapartida, em espectros de líquidos e sólidos, a rotação está rigorosamente restrita e nestas condições, as linhas discretas vibracionais/rotacionais desaparecem, deixando picos vibracionais alargados (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

As vibrações são divididas em duas categorias: as de estiramento e as de deformação angulares. A vibração de estiramento envolve a variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos, podendo ocorrer de forma simétrica ou assimétrica. Por outro lado, as vibrações de deformações angulares são identificadas pela variação do ângulo entre duas ligações e podem ocorrer no plano ou fora do plano da molécula. Além dessas formas de vibração, interações ou acoplamentos de vibrações podem acontecer se as vibrações envolverem ligações de um mesmo átomo central e o resultado disso é uma variação nas características das vibrações envolvidas (COATES, 1999; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Para a região da espectroscopia vibracional correspondente ao infravermelho próximo, os sinais observados são essencialmente devido as regiões de sobretom e bandas de combinação de estiramentos e deformações angulares de transições fundamentais de ligações X-H, em que X representa átomos de oxigênio, nitrogênio, carbono, grupos aromáticos e também grupos funcionais importantes, tais como os C-O, grupos carbonila, C-N, C-C, entre outros, que sofrem estiramento (WORKMAN JR., 1996).

#### 1.2.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Entre as diferentes espectroscopias utilizadas para elucidar estruturas químicas, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR do inglês, *nuclear magnetic resonance*) é umas das principais ferramentas. A espectroscopia de NMR contribui na identificação do esqueleto carbono-hidrogênio de uma substância orgânica. Além de permitir identificar a funcionalidade de um carbono específico, ela permite também determinar com quem os carbonos vizinhos de uma estrutura se parecem, e assim, muitas vezes, identificar a estrutura inteira da molécula (BRUICE, 2006).

A fundamentação física da espectroscopia de NMR é relacionada as propriedades magnéticas de núcleos atômicos. Nesse caso, utilizando como base o espectro eletromagnético, a interação de um analito com a radiação eletromagnética na região da radiofrequência pode resultar na alteração de *spin*. Alguns núcleos atômicos giram com dois estados de *spin* permitido:  $+1/2$  e  $-1/2$  e esse fenômeno é que permite ser analisados por NMR. No entanto, na ausência de um campo magnético aplicado, estes *spins* permanecem orientados randomicamente, pois não há interferência do campo magnético. Do contrário, quando uma amostra é colocada em um campo magnético aplicado, o núcleo atômico gira e tende a alinhar-se a favor ou contra o campo de maior magnetismo. Quando os prótons se alinham a favor do campo, eles estão no estado de *spin* alfa ( $\alpha$ ) de menor energia. Quando os prótons se alinham contra o campo, eles estão em estado de *spin* beta ( $\beta$ ), considerado de maior energia. Frequentemente, um número maior de núcleos encontra-se no estado *spin*  $\alpha$  do que no estado *spin*  $\beta$ . Esta diferença é muito pequena, mas é suficiente para formar a base da espectroscopia de NMR (BRUICE, 2006; GUNTHER, 2013).

Os núcleos de alguns elementos e isótopos se comportam como se fossem magnetos rodando em torno de um eixo. De modo geral, como os núcleos de hidrogênio (prótons) foram os primeiros estudados, a designação “NMR” significa ressonância magnética nuclear de hidrogênio ou NMR  $^1\text{H}$ . Além do próton  $^1\text{H}$ , outros núcleos como de flúor  $^{19}\text{F}$ , os isótopos de nitrogênio  $^{14}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}$  e outros compostos químicos de interesse são estudados pela NMR. Contudo, o núcleo de carbono, relevante na química orgânica, não possui nenhum momento magnético e torna inviável sua avaliação. Portanto, estudos de NMR com carbono são limitados ao isótopo estável  $^{13}\text{C}$ , que tem uma abundância natural de 1,1% apenas (GUNTHER, 2013).

A diferença de energia entre os estados de *spin*  $\alpha$  e  $\beta$  depende da força do campo eletromagnético aplicado. Quando uma amostra é submetida a um pulso de radiação cuja energia corresponde à diferença de energia entre os estados *spin*  $\alpha$  e  $\beta$ , o núcleo no estado *spin*  $\alpha$  é promovido ao estado de *spin*  $\beta$ . Essa transição é denominada de “excitação” do *spin*. Como a diferença energética entre os estados de *spin*  $\alpha$  e  $\beta$  é muito pequena, apenas uma pequena quantidade de energia é necessária para excitar o *spin*. A radiação requerida para ocorrer esse fenômeno é a região de radiofrequência (rf) do espectro eletromagnético e é chamada de “radiação rf”. Quando os núcleos sofrem relaxamento, isto é, voltam a seu estado fundamental (de origem), emitem sinais eletromagnéticos cuja frequência depende da diferença de energia entre os estados *spin*  $\alpha$  e  $\beta$ . O espectrofotômetro de NMR detecta esses sinais e o apresenta como um registro da

frequência do sinal versus sua intensidade, o que resulta num espectro NMR. Isso se deve ao fato de os núcleos estarem em ressonância com a radiação rf, fazendo que a expressão “ressonância magnética nuclear” seja estabelecida. Assim, o termo ressonância refere-se ao giro de lá para cá do núcleo entre os estados *spin*  $\alpha$  e  $\beta$  em resposta a radiação rf (BRUICE, 2006).

A interação do momento magnético nuclear com um campo magnético externo leva, segundo as regras da mecânica quântica, a um diagrama de nível de energia nuclear, porque a energia magnética do núcleo é restrita a certos valores, os chamados autovalores. Associados aos autovalores estão os auto-estados, que são os únicos estados em que uma partícula elementar pode existir. Eles são chamados de estados estacionários. Através de um transmissor de radiofrequência, as transições entre esses estados podem ser estimuladas. A absorção de energia é então detectada em um receptor de RF e registrada como uma linha espectral, o chamado sinal de ressonância. Desta forma, um espectro somente pode ser gerado por uma molécula contendo átomos cujos núcleos têm momentos magnéticos não nulos (GUNTHER, 2013).

### 1.2.5 FERRAMENTAS DE ANÁLISE MULTIVARIADA

Normalmente, as informações que são obtidas por equipamentos de espectroscopia são processadas com o auxílio de *softwares* computacionais e então submetidos aos tratamentos por métodos quimiométricos adequados. A utilização da quimiometria se dá no contexto de aplicar métodos matemáticos e estatísticos para interpretar dados de origem química, de forma a extrair uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos dos procedimentos aplicados (OTTO, 1999).

A partir dos anos 60, com o crescimento na quantidade de dados de obtenção rápida e com menor esforço, foi preciso analisar todos esses dados e extrair maior quantidade de informações relevantes. Foi então, que teve início a pesquisa e utilização dos métodos matemáticos e estatísticos que acabaram resultando em uma nova área conhecida como quimiometria (OTTO, 1999) (VALDERRAMA, 2005).

Nos métodos de referência de análises, os resultados fornecem um valor escalar para cada parâmetro. Enquanto isso, um espectro, diferentemente das análises por métodos de referência,

resulta em um vetor de respostas instrumentais. Com isso, para avaliar os resultados obtidos a partir de métodos ópticos, como das espectroscopias NIR e NMR, a forma mais viável é utilizar as ferramentas de análise multivariada. Tais ferramentas são frequentemente aplicadas em conjuntos de dados complexos com o intuito de se extrair informações não triviais, adquirindo conhecimentos relevantes sobre os dados em estudo (MARÇO, 2009; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006; VALDERRAMA, 2009).

Existem diversos métodos quimiométricos aplicáveis a dados de uma análise química e, entre eles, os métodos PLS, PLS-DA e ComDim são apresentados a seguir.

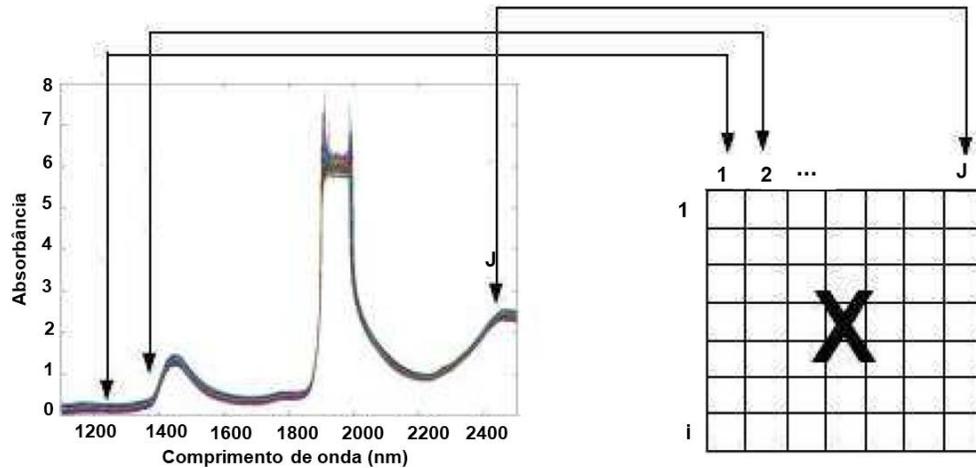
### 1.2.6 MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)

O método de Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*) é um método de calibração multivariada. Para sua utilização, os dados devem ser caracterizados por dados de primeira ordem. Os métodos que utilizam essa característica de dados necessitam que um vetor de medidas instrumentais para cada amostra seja obtido, como os espectros adquiridos em diferentes regiões do infravermelho, em particular, do infravermelho próximo (GELADI; KOWALSKI, 1986; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

O método PLS tem como base o método de reconhecimento de padrões não supervisionado conhecido como Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*), outro método quimiométrico. No PLS, os dados de primeira ordem como os espectros obtidos no NIR, são utilizados para verificar a relação linear entre  $\mathbf{Y}$  (valores obtidos pelo método de referência) e  $\mathbf{X}$  (valores obtidos por um vetor de respostas instrumentais). Entre estas medidas pode existir uma relação linear entre as variáveis dependentes representada por  $\mathbf{Y}$  (parâmetros físico-químicos do café ou atributos sensoriais para o caso do PLS) e a variável independente representada por  $\mathbf{X}$  (espectros NIR), o que exatamente o método busca determinar (GELADI; KOWALSKI, 1986; WOLD; ESBENSEN; GELADI, 1987; VALDERRAMA, 2005; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009; BASSBASI et al., 2014).

Para a utilização destes métodos, é necessário que os vetores de dados (espectros) sejam organizados na forma de uma matriz, como disposto na Figura 3.

Figura 3 – Construção da matriz  $X$  (variável independente) para o método PLS.



Fonte: Valderrama (2005).

Tomando-se como exemplo um conjunto de espectros que formam uma matriz  $X$ , esta matriz é decomposta em um produto de duas outras matrizes, sendo estes os *loadings* ( $P$  e  $Q$ ), que trazem informações acerca das variáveis e os *scores* ( $T$  e  $U$ ), que carregam as informações acerca das amostras, conforme as Equações 1 e 2 (OTTO, 1999).

Em uma PCA, a matriz  $X$  é decomposta em um produto de duas matrizes, sendo uma matriz de *scores* ( $T$ ) e uma outra matriz de *loadings* ( $P$ ) (WOLD; ESBENSEN; GELADI, 1987). O conjunto de *scores* e *loadings* é denominado de Componentes Principais (PCs) e a Figura 4 ilustra a decomposição da matriz  $X$  até estas PCs.

$$X = TP^T \quad \text{Equação (1)}$$

$$Y = UQ^T \quad \text{Equação (2)}$$

**Figura 4 – Decomposição da matriz X em componentes principais por PCA.**

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline m \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline t_1 \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline m \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline p_1^T \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline t_2 \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 + \dots +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline t_A \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline m \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline p_A^T \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array}
 \end{array}$$

Fonte: Adaptado de Otto (1999)

No PLS, uma PCA é aplicada simultaneamente às matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ . Neste caso, as matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  são decompostas em *scores* e *loadings* simultaneamente, enquanto cada PC sofre uma pequena modificação para buscar a máxima correlação entre  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ . Procurando-se obter uma maior correlação entre  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ , estes PCs perdem sua ortogonalidade original, e passam a ser chamados de variáveis latentes (VLs), devido à “pequena” rotação sofrida no eixo dos componentes principais (GELADI; KOWALSKI, 1986). A Figura 5 ilustra a decomposição das matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  pelo método PLS.

**Figura 5 – Decomposição das matrizes X e Y em variáveis latentes por PLS.**

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline m \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline t_1 \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 + \dots +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline t_A \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline m \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline p_A^T \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline m \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline E_x \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}$$
  

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline z \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline Y \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline u_1 \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 + \dots +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline u_A \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline q_A^T \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline l \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline z \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline E_y \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c|} \hline n \\ \hline \end{array}
 \end{array}$$

Fonte: Adaptado de Otto (1999).

Para escolher adequadamente o número de variáveis latentes (LVs, do inglês *Latent variables*) para composição do modelo, um procedimento de validação cruzada pode ser aplicado. Para isso, o número de LVs pode ser escolhido embasado no menor valor da raiz quadrada da soma do quadrado dos erros de validação cruzada (RMSECV, do inglês *Root Mean Square Error of*

*Cross Validation*), como apresentado na Equação 3. A validação cruzada se baseia na habilidade de previsão de um modelo construído por parte de um conjunto de dados seguido pela previsão do restante. Existem três maneiras de se realizar esta validação, podendo ser por blocos contínuos, blocos randômicos ou pelo modo “*leave-one-out*” (BRERETON, 2000).

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n}} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:  $Y_i$  é o valor de referência para a propriedade de interesse da amostra “i”,  $\hat{Y}_i$  é o valor da propriedade de interesse da amostra “i” previsto pelo modelo e n é o número de amostras previstas no processo de validação cruzada.

#### 1.2.6.1 Parâmetros de mérito e validação de modelos quimiométricos

Quanto a validação dos modelos de calibração multivariada, esta pode ser realizada por meio da determinação de parâmetros de mérito, que são indicadores do desempenho dos modelos quimiométricos frente as análises de previsão realizadas.

#### 1.2.6.2 Exatidão e Ajuste

A exatidão expressa o grau de concordância entre o valor estimado pelo modelo multivariado e o valor obtido pelo método de referência. Em calibração de primeira ordem, a exatidão pode ser avaliada com base nos valores de RMSEP (do inglês, *Root Mean Squares Error of Prediction*) e RMSEC (do inglês, *Root mean Square Error of Calibration*) (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007b), considerando também o coeficiente de correlação para o ajuste entre os

valores de referência da propriedade de interesse e os valores para essa propriedade previstos pelo modelo construído (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

Importante parâmetro de mérito, o coeficiente de correlação (R) fornece informações sobre a qualidade do ajuste do modelo, onde os valores encontrados podem variar de 0 a 1,0, sendo que, 0 sugere que o modelo não tem correlação e que 1,0 demonstra uma relação linear adequada entre os valores obtidos pelo método de referência e os valores previstos pelo modelo. Assim, determinando-se os coeficientes de correlação em modelos de calibração por meio da Equação 4, deseja-se que os valores de R sejam o mais próximo de 1,0 (POREP; KAMMERER; CARLE, 2015).

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:  $Y_i$  são valores de referência,  $\hat{Y}_i$  são os valores previstos e  $\bar{y}$  é a média dos valores de referência.

### 1.2.6.3 Linearidade

A avaliação da linearidade é problemática em calibração multivariada empregando o método PLS. Isso porque as variáveis são decompostas pelos componentes principais. Assim, a linearidade é avaliada qualitativamente a partir do gráfico dos resíduos de previsão para as amostras de calibração e validação. Quando este gráfico apresenta um comportamento aleatório, isto é um indicativo que os dados seguem um comportamento linear (VALDERRAMA, 2009; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

Outra maneira de se avaliar a linearidade dos modelos de calibração multivariada, é verificar a distribuição aleatória desses resíduos, por meio de um teste estatístico apropriado denominado de Jarque-Bera. Neste teste, quando  $JBSTAT < CRITVAL$ , a hipótese nula (os resíduos são normalmente distribuídos com média e desvio padrão não especificados) pode ser aceita no nível de significância de 95% (Aplicação 02) (BELTRAME et al., 2016).

#### 1.2.6.4 Sensibilidade e Sensibilidade Analítica

Em modelos de calibração multivariada baseados no método PLS, a sensibilidade pode ser avaliada a partir do vetor de coeficientes de regressão  $\mathbf{b}$ , como disposto na Equação 5.

$$\text{Sensibilidade} = \frac{1}{\|\mathbf{b}\|} \quad \text{Equação (5)}$$

A sensibilidade analítica apresenta a sensibilidade do método em termos de unidades de concentração ou como neste estudo, em resposta de cada análise e é definida como a razão entre a sensibilidade e o desvio padrão do sinal de referência ( $\delta x$ ), conforme a Equação 6. Por outro lado, o inverso da sensibilidade analítica (sensibilidade analítica<sup>-1</sup>), permite estabelecer a menor diferença de concentração entre amostras, que pode ser distinguida pelo método (BELTRAME et al., 2016).

$$\text{Sensibilidade analítica} = \frac{\text{sensibilidade}}{\delta x} \quad \text{Equação (6)}$$

#### 1.2.6.5 Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção e o limite de quantificação de um procedimento analítico, expressam as menores quantidades da espécie de interesse que podem ser detectadas e determinadas quantitativamente, respectivamente. Esses limites são calculados a partir da sensibilidade e do desvio padrão do sinal de referência ( $\delta x$ ), ilustrado nas Equações 7 e 8 (BÓQUE; RIUS, 1996; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009; VALDERRAMA, 2009).

$$\text{Limite de detecção} = 3,3 \delta x \frac{1}{\text{sensibilidade}} \quad \text{Equação (7)}$$

$$\text{Limite de quantificação} = 10 \delta x \frac{1}{\text{sensibilidade}} \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:  $\delta x$  é o desvio padrão do sinal de referência.

#### 1.2.6.6 Relação de Desempenho do Desvio

A relação de desempenho do desvio (RPD, do inglês *Residual Prediction Deviation*) é um parâmetro de mérito utilizado para estimar a capacidade preditiva dos modelos. Esse parâmetro é mais adequado para comparações em termos absolutos e é estimado para os conjuntos de calibração e validação de acordo com as Equações 9 e 10 (POREP; KAMMERER; CARLE, 2015).

$$\text{RPD}_{\text{cal}} = \frac{\text{DP}_{\text{cal}}}{\text{RMSECV}} \quad \text{Equação (09)}$$

$$\text{RPD}_{\text{val}} = \frac{\text{DP}_{\text{val}}}{\text{RMSEP}} \quad \text{Equação (10)}$$

Onde: RMSECV é o erro quadrático médio de validação cruzada, RMSEP é o erro médio quadrático da previsão e  $\text{DP}_{\text{cal}}$  e  $\text{DP}_{\text{val}}$  são os desvios padrão dos valores de referência dos conjuntos de calibração e validação, respectivamente.

### 1.2.7 MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS COM ANÁLISE DISCRIMINANTE (PLS-DA)

Utilizando a mesma estrutura de dados para construção de modelos multivariados, o método de Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante (PLS-DA, do inglês *Partial Least Squares with Discriminant Analysis*), é um método de reconhecimento de padrão supervisionado, que utiliza as informações prévias de amostras na decomposição de dados em *scores* e *loadings* (BARKER; RAYENS, 2003).

Da mesma forma que o PLS, o PLS-DA tem como base o método de reconhecimento de padrões não supervisionado conhecido como Análise de Componentes Principais. Em ambos os métodos é verificada a relação linear entre  $\mathbf{Y}$  (valores obtidos pelo método de referência) e  $\mathbf{X}$  (valores obtidos por um vetor de respostas instrumentais). No entanto, considerando o presente trabalho, no PLS-DA a relação linear entre as variáveis dependentes representada por  $\mathbf{Y}$  é alterada para o tipo do café (classe da bebida) enquanto a variável independente representada por  $\mathbf{X}$  permanece a mesma (espectros NIR). Da mesma forma que o PLS, o PLS-DA necessita que os vetores de dados sejam organizados na forma de uma matriz como exemplificado na Figura 3.

No PLS-DA, os dados também são organizados na forma de uma matriz e passam por uma decomposição gerando os *scores* e *loadings*. Em seguida, uma PCA também é aplicada simultaneamente nas matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  e são formados os componentes principais. Em ambos os casos quando se utiliza PLS ou PLS-DA, os componentes principais passam por pequena rotação no eixo para melhorar a correlação entre os resultados do método analítico e do método referência e, por esta razão passam a ser chamados de variáveis latentes. Para escolher adequadamente o número de variáveis latentes para composição do modelo PLS-DA, o procedimento de validação cruzada desenvolvido por Brereton (2000) citado acima, pode ser utilizado.

Especificamente no PLS-DA, em que a matriz  $\mathbf{Y}$  possui as informações sobre as classes das amostras, sabendo-se que o número de colunas é idêntico ao número de classes, cada classe possui uma coluna em  $\mathbf{Y}$ . Logo, para cada classe, assume-se o valor de 0 ou 1, que posteriormente indica se a amostra pertence à classe ou não. No entanto, os valores previstos pelo modelo PLS-DA não são idealmente zero e um, mas, na maioria das vezes, próximos destes (BARKER; RAYENS, 2003). Aplicado a um exemplo, no caso de quatro classes e a amostra pertencendo à

classe 2, o valor de  $\mathbf{y}$  para esta amostra seria  $\mathbf{y} = \{0 \ 1 \ 0 \ 0\}$ , indicando que a classe da amostra pertence a classe 2 e não às demais (BARKER; RAYENS, 2003).

Para o modelo PLS-DA, é calculado um valor limite entre os valores previstos, conhecido por *threshold*. Os valores que se apresentam acima deste valor limite, passam a indicar que a amostra analisada pertence à classe modelada, enquanto que os valores abaixo deste limite indicam que a amostra não pertence à classe modelada (BARKER; RAYENS, 2003; MASOUM et al., 2006).

### 1.2.8 IDENTIFICAÇÃO DE *OUTLIERS* EM MODELOS QUIMIOMÉTRICOS

Comumente, as amostras anômalas, ou seja, que agem com um comportamento diferente das demais amostras de um conjunto de dados, podem ser identificadas como *outliers* em conjuntos de calibração e validação. Em conjuntos de calibração, a presença desse tipo de amostra desenvolve modelos com baixa capacidade de previsão, produzindo elevados valores de erro. Ao estarem presentes em conjunto de validação, as influências de tais amostras levam a resultados que indicam que o modelo não é adequado ou que sua capacidade de previsão é inferior à que poderia ser apresentada na ausência destas amostras (VALDERRAMA, 2005; MARTENS; NAES, 1996).

Diferentes razões podem levar a presença de *outliers* em modelos de calibração e validação, tais como, os erros provenientes nas medidas experimentais no laboratório, erros instrumentais e amostras pertencentes a outra população (MARTENS; NAES, 1996). A identificação de *outliers* nos modelos pode ser realizada com base no *leverage* (ASTM, 2008), nos resíduos espectrais não modelados (MARTENS; NAES, 1996; ASTM, 2008) e nos resíduos não modelados na variável dependente (MARTENS; NAES, 1996).

Normalmente, quando há a presença de *outliers* no primeiro modelo de calibração construído, estas amostras anômalas são removidas para melhorar a capacidade do modelo e este é reconstruído. No entanto, neste novo modelo produzido (segundo modelo), novos *outliers* podem ser detectados, levando a necessidade de uma nova eliminação dos mesmos (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007a).

Em casos onde novos *outliers* são identificados em um segundo modelo, a recomendação da norma ASTM E-1655-05 (*Standards practices for infrared, multivariate, quantitative analysis*) (ASTM, 2008), que dispõe sobre as normas relacionadas ao desenvolvimento de modelos de calibração é: 1) O primeiro modelo é construído. 2) Os *outliers*, identificados com base no *leverage*, nos resíduos espectrais não modelados e nos resíduos na variável dependente são removidos. 3) Um segundo modelo é construído, com o mesmo número de variáveis latentes. 4) Os *outliers*, identificados com base no *leverage*, nos resíduos espectrais não modelados e nos resíduos na variável dependente são removidos. 5) Um terceiro modelo é construído, com o mesmo número de variáveis latentes. 6) Os *outliers* são avaliados e removidos do conjunto de validação.

### 1.2.9 COMDIM

Todas as ferramentas quimiométricas tem sua devida importância e devem ser utilizadas conforme o interesse do estudo. Entre as ferramentas que contemplam os métodos quimiométricos de reconhecimento de padrão não supervisionado, existe a análise de multiblocos. Inicialmente chamada de Componentes Comuns e Análise de Pesos Específicos (CCSWA do inglês, *Common Component and Specific Weights Analysis*), este método é agora denominado *Common Dimensions* (ComDim do inglês, *Common Dimensions*) (CARIOU et al., 2018).

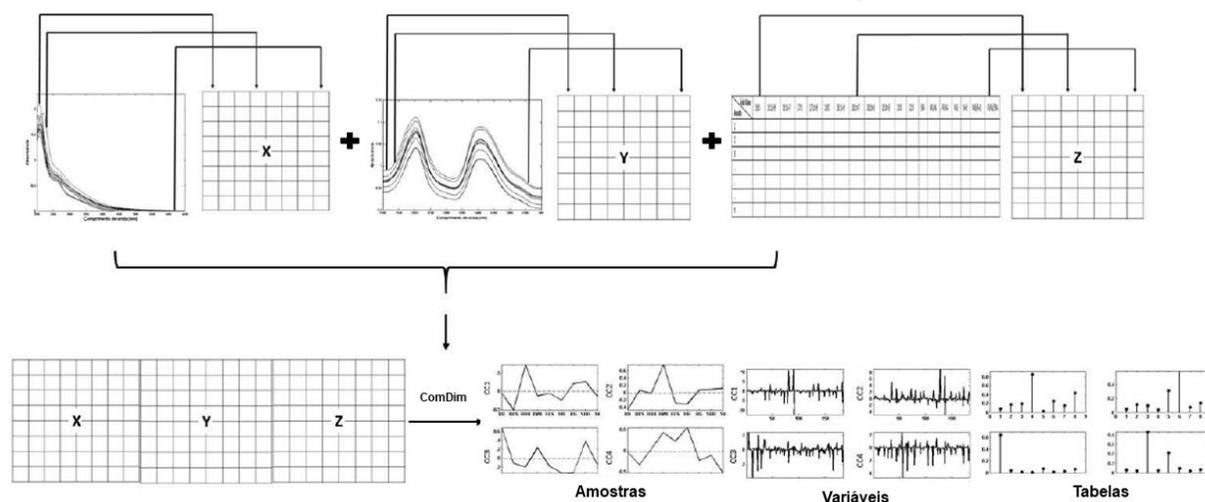
ComDim é um método multibloco não supervisionado (QANNARI et al., 2001) e foi utilizado pela primeira vez na área de análise sensorial de alimentos, ganhando destaque nas áreas de sensometria e quimiometria (MAZEROLLES et al., 2006; HANAFI et al., 2006; MONAKHOVA et al., 2016; DUBIN et al., 2016). Diferente de outras abordagens utilizando o multiblocos (por exemplo, MFA, STATIS), o ComDim visa determinar os componentes subjacentes juntamente com pesos de bloco específicos de componentes (ou saliências) que refletem a importância que os vários blocos de variáveis atribuem a esses componentes (CARIOU et al., 2018).

No ComDim, matrizes de dados são adquiridos para o mesmo número de amostras, enquanto o número de variáveis em cada matriz pode diferir. Na análise de multiblocos, as publicações reportam determinações simultâneas na mesma amostra utilizando diferentes

conjuntos de matrizes e com variáveis distintas (MAZEROLLES et al., 2010; MONAKHOVA et al., 2016; ROSA et al., 2017). Logo, o método de multiblocos mostra potencial para avaliar informações sobre um único conjunto de amostras, mas contendo uma variabilidade de sinais adquiridos por diferentes métodos analíticos (BOUVERESSE et al., 2011), como das técnicas de espectroscopia NIR e NMR.

A partir de uma série de matrizes de dados (para um mesmo conjunto de amostras) oriundas de diferentes técnicas analíticas, o método ComDim transforma estas matrizes em gráficos informativos que mostram a relação entre as amostras nos componentes comuns (CC), e variáveis no gráfico dos *loadings*. O gráfico das *saliences*, em particular, permite avaliar em qual das tabelas analisadas encontra-se a informação predominante para o padrão de agrupamento em cada um dos CC e por isso é considerado um indicador relevante (QANNARI et al.; 1995; QANNARI et al.; 2000). Na Figura 6 são apresentadas as etapas de aplicação do ComDim e a seguir alguns aspectos relevantes são discutidos.

**Figura 6 – Aplicação do método ComDim.**



Fonte: Adaptado de Rosa et al. (2017)

De acordo com a Figura 6, nas etapas A, B e C, os espectros NIR, os espectros NMR e os resultados dos parâmetros físico-químicos e sensoriais das amostras de café obtidos pelos métodos de referência, por exemplo, são organizados no formato de matrizes **X**, **Y** e **Z**, respectivamente (QANNARI et al.; 1995; QANNARI et al.; 2000; ROSA et al., 2017).

Seguindo as recomendações do ComDim, cada linha da matriz **X**, por exemplo, representa uma amostra, ou seja, o espectro de uma amostra de café, enquanto que cada coluna contém o valor da absorvância em um determinado comprimento de onda. Na Figura 6D, as matrizes **X**, **Y** e **Z** são dispostas lado a lado formando uma hipermatriz, onde somente então o ComDim é aplicado e fornece como resultados três gráficos: um gráfico de *scores* dos CC, que fornece informações acerca das amostras, um gráfico de *loadings* dos CC, que fornece informações sobre as variáveis e, por fim, um gráfico de *saliences*, que mostra em qual das tabelas analisadas está a informação predominante para o padrão de semelhanças e diferenças entre as amostras observado no gráfico dos *scores* (QANNARI et al.; 1995; QANNARI et al.; 2000).

O método ComDim calcula iterativamente, para cada CC, uma série de vetores de *scores* (coordenadas das amostras na dimensão comum). Cada tabela ou matriz tem um peso específico, chamado de *saliência* (*salience*), associado com cada dimensão no espaço comum. As diferenças significativas nos valores dos *loadings* específicos para uma dada dimensão refletem o fato da dimensão conter informações que estavam presentes em alguns blocos, mas não em outros. A ideia principal do método ComDim consiste em calcular uma soma ponderada da matriz de variância-covariância de cada bloco e, em seguida extrair seu primeiro componente principal normalizado denominado como primeiro CC (ou primeira dimensão comum). O algoritmo, em seguida, calcula iterativamente o peso de cada bloco para o CC calculado. Finalmente, a percentagem de variabilidade extraída pelo CC pode ser computada (QANNARI et al.; 1995; QANNARI et al.; 2000).

### **1.2.9 APLICAÇÕES DE ESPECTROSCOPIA COMBINADA COM QUIMIOMETRIA PARA ANÁLISE DE CAFÉ**

Com a necessidade de utilizar novos métodos analíticos, a espectroscopia NIR, MID e FAR passaram a se tornar viável para muitas determinações, inclusive no setor cafeeiro, o que a tornou uma alternativa aos métodos de referência para classificação e autenticação de café, predição da composição química e predição de atributos sensoriais. Algumas das aplicações dos últimos anos em amostras de café utilizando a espectroscopia no infravermelho são apresentadas na Tabela 2. Além disso, técnicas de pré-processamento espectral e de análise multivariada, como os métodos PLS e PLS-DA aplicados neste estudo, também são listados. Em contrapartida, as mais recentes aplicações da espectroscopia de NMR na análise de cafés são apresentadas na Tabela 3. Os resultados relevantes destas publicações utilizando ambas as técnicas são comparados e discutidos com os obtidos neste estudo.

**Tabela 2 – Aplicações mais recentes na análise de café por espectroscopia de infravermelho.**

<b>Aplicação</b>	<b>Estudo</b>	<b>Análise estatística</b>	<b>Referência</b>
Adulteração/autenticação	Presença de cevada em café Robusta	PLS e PLS-GA	Ebrahimi-Najafabadi et al. (2012)
	Autenticação do café Kona	PLS e PCR	Wang et al. (2009)
	Presença de casca de café	PLS	Tavares et al. (2012)
Classificação/Discriminação	Amostras de diferentes lotes e produtores	PLS-DA e SIMCA	Santos et al. (2012a)
	Identificação de Arábica e Robusta	PCA e FDA	Downey e Boussion (1996)
	Avaliação da origem geográfica e genotípica de café Arábica	PLS-DA	Marquetti et al. (2016)
	Discriminação de café Arábica lavado e não lavado e café Robusta	PCA e LDA	Buratti et al. (2015)
Discriminação/Predição	Avaliação quantitativa de defeitos em café torrado e moído	PCA e PLS-DA	Dias et al. (2018)
	Avaliação de grãos com defeito e sem defeitos	PCA e HCA	Craig et al. (2012)
	Avaliação de grãos com defeito	PCA e PLS	Santos et al. (2012b)
Composição	Teor de cafeína, teobromina e teofilina	PLS	Huck et al. (2005)
	Teor de proteína em café cru	PLS	Morgano et al. (2005)
	Teor de umidade em café cru	PLS	Morgano et al. (2008)
	Teor de cafeína e coloração da torra	PLS	Pizarro et al. (2007)
	Teor de cafeína	PLS	Zhang et al. (2013)
Predição sensorial	Atributos sensoriais	PCA e PLS-DA	Ribeiro et al. (2010b)
	Atributos sensoriais	PLS	Ribeiro et al. (2011)
	Propriedades sensoriais	PLS (IPW-PLS)	Esteban-Díez et al. (2004a)
Grau de torrefação	Predição do grau de torra	PLS, ANOVA LSD	Alessandrini et al. (2008)
	Predição do grau de torra e relação Arábica/Robusta	PLS	Bertone et al. (2016)

Fonte: Acervo do autor (2019).

**Tabela 3 – Aplicações mais recentes na análise de café por espectroscopia de NMR.**

<b>Aplicação</b>	<b>Estudo</b>	<b>Análise estatística</b>	<b>Referência</b>
Adulteração/autenticação	Presença de milho, casca de café, cevada e soja em café comercial	PCA	Ribeiro et al. (2017)
	Autenticação de cafés brasileiros	DA- PCA	Toci et al. (2018)
Classificação/Discriminação	Caracterização geográfica de café torrado	OPLS-DA	Consonni et al. (2012)
	Caracterização geográfica de café torrado colombiano	PCA e PLS-DA	Arana et al. (2015)
	Discriminação entre café Arábica e Robusta torrado	Regressão linear simples	Defernez et al. (2017)
Discriminação/Predição	Quantificação direta <i>C. arabica</i> e <i>C. canephora</i> var. Robusta em <i>blends</i> de café	OPLS	Cagliani et al. (2013)
	Identificação rápida de café Arábica e Robusta	PCA e HCA	Monakhova et al. (2015)
Composição	Determinação do teor de lipídeos em café verde	PLS	Caporaso et al. (2018)

Fonte: Acervo do autor (2019).

## 1.2.10 OBJETIVOS

### 1.2.10.1 Objetivo Geral

Este estudo tem por objetivo desenvolver metodologias alternativas para avaliação de cafés comerciais utilizando técnicas espectroscópicas de infravermelho próximo e de ressonância magnética nuclear associadas a ferramentas de análise multivariada.

### 1.2.10.2 Objetivos específicos

- Determinar parâmetros físico-químicos de amostras de café torrado e moído (granulometria, luminosidade, umidade e tempo de infusão) pelos métodos de referência utilizados na indústria cafeeira;
- Obter notas de atributos sensoriais (acidez, adstringência, amargor, aroma da bebida, corpo, fragrância do pó, sabor, sabor residual e qualidade global) de bebidas de cafés;
- Utilizar os espectros NIR do café torrado e moído para correlacionar com os parâmetros de qualidade e atributos sensoriais empregando o método PLS;
- Construir um modelo global de classificação para os tipos de bebidas de café (bebida dura/riada tradicional, dura/riada extraforte e riada/rio extraforte) a partir dos espectros NIR;
- Avaliar a potencialidade do método de reconhecimento de padrões, PLS-DA, no estudo de identificação da classe de bebida;
- Realizar a análise de NMR para correlacionar com os dados dos parâmetros de qualidade, propriedades sensoriais incluindo o tipo de bebida e o NIR através do método ComDim;

**CAPÍTULO II** – Parâmetros de controle de qualidade na  
indústria de café torrado: uma proposta utilizando a espectroscopia microNIR  
e calibração multivariada.

Estes resultados estão submetidos no periódico

*Food Analytical Methods*

---

## 2.1 INTRODUÇÃO

O café, uma das culturas agrícolas mais antigas existentes, está entre as bebidas mais populares em todo o mundo, com um consumo de mais de 400 milhões de xícaras por ano. A bebida de café é obtida a partir de misturas de grãos de café torrados e moídos, tanto de *Coffea arabica* quanto de *Coffea canephora* (Robusta) (BURATTI et al., 2015; MARTINI et al., 2016).

O Brasil permanece há décadas como o maior produtor e exportador de café. Somente em 2017, a produção mundial atingiu níveis próximos a 159,663 milhões de sacas (60 kg) e o Brasil foi responsável por 40% dessa produção. Entre os maiores importadores de café, estão a União Europeia, os Estados Unidos da América e o Japão (ICO, 2018).

A qualidade da bebida de café e suas propriedades sensoriais são totalmente dependentes de sua forma de produção (ESQUIVEL, JIMÉNEZ; 2012). Além dos fatores ambientais e do processo de colheita, os processos tecnológicos de torrefação e moagem influenciam as características do produto final (BRESSANELLO et al., 2017) e, por isso, são acompanhados por análises físico-químicas, como a determinação de granulometria, teor de umidade, luminosidade e tempo de infusão.

No Brasil, a Instrução Normativa nº 16 de 2010 dispõe sobre o regulamento técnico para comercialização de café torrado e moído. A granulometria, o teor de umidade e a luminosidade do café são parâmetros normalmente avaliados (BRASIL, 2010). A granulometria e a umidade são parâmetros críticos de qualidade, pois o tamanho da partícula dos grãos afeta a extração da bebida e a umidade afeta a vida útil do café. O café torrado com um teor de umidade superior a 5% desenvolve reações de oxidação lipídica e diminui o prazo de validade do café comercial (CAPORASO et al., 2018). Além disso, a granulometria afeta o tempo de infusão, uma vez que essa análise significa o tempo que a água leva para percolar o café em pó e extrair a bebida (BRASIL, 2010) e, portanto, é um parâmetro de controle no setor cafeeiro. Por fim, a luminosidade é outro parâmetro importante de controle, diferenciando o grau de torrefação, que vai de uma torra leve a média (café com sabor leve) até cafés com torra mais forte, que gera uma bebida de gosto amargo e forte (BELCHIOR et al., 2016). Em uma indústria de café, normalmente, as mesmas ou diferentes misturas de café são torradas com diferentes intensidades para obter cafés com qualidade diferente para aumentar o portfólio durante a comercialização.

Atualmente, a indústria do café tem se interessado cada vez mais no desenvolvimento de análises multivariadas para determinações quantitativas e qualitativas no café verde e torrado, utilizando métodos quimiométricos combinados com diferentes técnicas (BARBIN et al, 2014). O uso de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) neste campo vem aumentando devido à rapidez, simplicidade e segurança das análises, além de permitir a determinação de múltiplos parâmetros simultaneamente, com pouca ou nenhuma preparação de amostra (MARQUETTI et al., 2016). Devido à baixa ou inexistente necessidade de preparo da amostra, esta técnica é de custo relativamente baixo, sendo adequada para ser implementada na rotina das indústrias cafeeiras para as mais diversas aplicações (POREP et al., 2015).

Recentemente, alguns estudos têm sido relatados sobre a aplicação da espectroscopia NIR associada a métodos quimiométricos para análise de café (BURATTI et al., 2015; MARQUETTI et al., 2016; CAPORASO et al., 2018; MEES et al., 2018). No entanto, a maioria das aplicações se concentrou nas avaliações individuais das espécies de café (*C. arabica* ou *C. canephora*), e nenhum estudo foi encontrado aplicado a qualidade das misturas comerciais de café. Até onde sabemos, nenhum método adequado para determinar os parâmetros de controle de qualidade do café torrado e moído no processamento industrial de café foi publicado anteriormente, embora isso seja desejável em vários contextos. Por exemplo, ele permitiria que os controladores de processo analisassem rapidamente os parâmetros de qualidade usando apenas uma medida direta na amostra torrada e moída, funcionando inicialmente como uma ferramenta de verificação em linha e posteriormente como uma ferramenta de verificação final do produto.

Adicionalmente, não há estudos relatando a avaliação dos parâmetros de controle de qualidade do café comercial com base no NIR. Além disso, nenhum dos estudos considerou uma quantidade representativa de amostras de café comercial. Neste estudo, é importante notar que o desenvolvimento de modelos de calibração baseados nos espectros NIR de amostras comerciais é vantajoso, uma vez que representa amostras reais, incluindo a variabilidade no produto, bem como no processo que ocorre na indústria do café. Estudos realizados com um pequeno número de amostras, sob condições controladas de processamento e ensaios controlados em laboratório, podem não representar a realidade das amostras requerida pelo NIR (VALDERRAMA et al., 2007a; HASHIMOTO et al., 2018).

Com base no exposto acima, o objetivo principal deste estudo foi utilizar a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) acoplada aos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para determinar

a granulometria, luminosidade, teor de umidade e tempo de infusão das amostras de café torrado produzidas a partir de uma indústria de café no estado do Paraná - Brasil.

## 2.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.2.1 AMOSTRAS

Os grãos de café verde foram colhidos em 2016/2017 e 2017/2018 e adquiridos pela indústria fornecedora das amostras das espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (Robusta), cultivadas nos estados do Espírito Santo, Minas Gerais e Paraná - Brasil. O Paraná está localizado no sul do Brasil e Minas Gerais e Espírito Santo estão localizados na região sudeste do Brasil. Estas são as principais regiões do cultivo de café brasileiro. As variedades de bebida foram Dura/Riada, Riada/Rio e Dura tipo 5/6-17/18 - Robusta tipo 5/6.

As técnicas de processamento pós-colheita foram realizadas pela indústria, com aproximadamente 90% de processamento a seco e 10% de processamento a úmido. Apenas o café Robusta foi processado por via úmida. Cascas de café e impurezas foram separadas dos endospermas saudáveis e o café verde foi classificado pela forma dos grãos. Os grãos de café foram separados por peneira e número de defeitos, no caso da bebida superior. A variedade de grãos Robusta foi adquirida pelo número de defeitos e qualidade da bebida. O tipo 5/6 corresponde a um café Robusta com até 86 defeitos em 300 gramas de amostragem e a bebida foi classificada como excelente (café que possui sabor neutro e acidez média). O mesmo método de classificação por tipo de defeitos também foi utilizado na aquisição de bebidas duras para produzir o café superior. Apenas a bebida Riada/Rio tinha grãos classificados como "moca". Todas as outras variedades foram classificadas como grãos "achatados". O teor de umidade dos grãos de café verde foi de 12%.

### 2.2.2 PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DO CAFÉ

O torrefador industrial, laminador, peneira rotativa, triturador de martelo, silos, transportadores pneumáticos e mecânicos pertencem à indústria do café e são da marca Cia Lilla. Os grãos de café verde foram torrados em temperatura entre 200 e 260 °C, sob diferentes intervalos de tempo. O tempo de torrefação e a temperatura aproximada de cada café são descritos abaixo: o café tradicional Dura/ Riada foi torrado a 240 °C por 15 minutos. O café Dura/Riada extra forte foi torrado a 260 °C por 15 minutos. O café Riada/Rio extra forte foi torrado a 255 °C por 15 minutos. O café superior Dura tipo 5/6-17/18 - Robusta tipo 5/6 foi torrado a 210 °C durante 20 minutos. O Dura/Riada foi utilizado para produção de café com torrefação média (tradicional) e escura (extra forte).

### 2.2.3 COLETA DAS AMOSTRAS

Um total de 217 amostras de café foram coletadas durante a produção de janeiro a maio de 2017 e utilizadas para o estudo. De cada lote, vários pacotes de cafés foram selecionados aleatoriamente e analisados individualmente, de modo que a variabilidade inter e intra-lote foi incluída. As amostras foram classificadas de acordo com o tipo de bebida e grau de torrefação: tradicional Dura/ Riada (87 amostras), extra forte Dura/ Riada (42 amostras), extra forte Riada/ Rio (85 amostras) e superior Dura 5/6-17/18 - Robusta tipo 5/6 (03 amostras). A diferença no número de amostras foi associada à quantidade de produção de café durante os cinco meses de coleta. Por exemplo, o café superior é produzido menos e por esse motivo teve menos amostras coletadas (apenas 3 amostras).

A granulometria, a luminosidade, o teor de umidade e o tempo de infusão foram determinados por métodos de referência usados pela indústria do café, e uma quantidade de cada amostra foi subsequentemente armazenada em temperatura ambiente em um frasco de vidro âmbar antes da aquisição dos espectros NIR.

#### 2.2.4 GRANULOMETRIA

A granulometria das amostras de café foi analisada com base na porcentagem de retenção em peneiras (LINGLE, 1996). O conjunto de peneiras de inox (BERTEL, Caieiras, BR) utilizado tem como numeração 12, 16, 20 e 30 ABNT/ASTM, além da peneira de fundo. Foram inseridas três, duas e uma esfera de borracha, nas peneiras 30, 20 e 16 respectivamente, para auxiliar na agitação da amostra. A análise foi realizada utilizando 100 g de amostra de café torrado e moído. A análise ocorreu em uma plataforma vibratória (BERTEL, Caieiras, BR) durante dez minutos, com o reostato na posição 5. A massa de café foi primeiramente obtida individualmente de cada peneira, de acordo com a Equação 11, onde  $M_{\text{final}}$  (g) é a massa da peneira com café retido após análise e  $M_{\text{inicial}}$  (g) é a massa da peneira vazia. Para obter a granulometria final, o café retido após análise em todas as peneiras, exceto no fundo, foi somado de acordo com a Equação 2, onde  $M_{12}$  (g),  $M_{16}$  (g),  $M_{20}$  (g) e  $M_{30}$  (g) é a massa da peneira com café retido na peneira 12, 16, 20 e 30, respectivamente.

$$(\% \text{ em cada peneira}) = M_{\text{final}} - M_{\text{inicial}} \quad \text{Equação (11)}$$

$$(\% \text{ de todas as peneiras}) = 100 - (M_{12} + M_{16} + M_{20} + M_{30}) \quad \text{Equação (12)}$$

#### 2.2.5 TEOR DE UMIDADE

Um analisador de umidade infravermelho (Gehaka IV2000) foi usado para determinar o teor de umidade das amostras de café. Aproximadamente 3,0 g de amostra foram adicionados no prato de alumínio, cuja massa era conhecida. A configuração do equipamento foi utilizada no modo "auto-dry", com temperatura de secagem de 105 °C e os resultados de umidade foram expressos em porcentagem (ISENGARD; FÄRBER, 1999).

### 2.2.6 PARÂMETRO LUMINOSIDADE

A luminosidade das amostras de café torrado e moído foi verificada utilizando o equipamento colorímetro Minolta (CHROMA METER CR-410, Minolta CO., LTD, Japão) com iluminante padrão D65 e ângulo de zero grau, previamente calibrado com uma placa de cerâmica branca (CR-A44). As medições foram realizadas utilizando o sistema CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ). Os resultados de luminosidade das amostras ( $L^*$ ), parâmetro mais relevante na avaliação do grau de torrefação do café segundo Belchior, Franca e Oliveira (2016), foram anotados.

### 2.2.7 TEMPO DE INFUSÃO

Para preparar as bebidas do café, 1000 mL de água potável foram aquecidos a 92 °C, usando um termômetro digital para controle de temperatura (BRASIL, 2010). Para a percolação, foi utilizado o papel de filtro n° 103 (Mellita, Brasil). Na etapa de percolação, foram utilizados um porta-filtro e um bule doméstico. A água foi adicionada continuamente no centro do pó até o final, sem interrupções. O tempo, em minutos, foi cronometrado desde o início até o final da adição de água.

### 2.2.8 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NIR

As medidas espectrais na região NIR (910 a 1676 nm) foram realizadas em modo de refletância difusa, utilizando um equipamento microNIR (MicroNIR™ 1700, JDSU Uniphase Corporation, Estados Unidos da América), com um acessório para medição de amostras sólidas. O branco foi medido usando um padrão de refletância NIR (Spectralon™) com um coeficiente de reflexão difusa de 99%, enquanto uma referência escura (zero - para simular não reflexão) foi obtida com a lâmpada desligada. As amostras de café torrado foram submetidas à medição sem

preparo de amostras, à temperatura ambiente, utilizando-se um acessório para amostras sólidas. O microNIR, diferentemente do NIR comum, permite análises rápidas e não destrutivas durante o processamento industrial por ser um equipamento portátil. Ele pode ser utilizado em vários pontos de coleta de amostra da indústria e permite que as condições do processamento sejam identificadas em questão de segundos simultaneamente, enfatizando as operações de torrefação e moagem, onde é necessário um rigoroso controle de processo.

### 2.2.9 PROCESSAMENTO DOS DADOS POR PLS

Todo o pré-processamento de espectros e a construção do modelo PLS foram realizados no MATLAB R2007B (The MathWorks Inc., Natick, Estados Unidos da América). Os espectros obtidos por reflectância das amostras de café foram transformados em absorbância. Eles passaram pela correção do espalhamento multiplicativo (ISAKSSON; NAES, 1988), tiveram a linha de base corrigida através do algoritmo baseline da PLS Toolbox e foram suavizados usando o algoritmo Savgol (SAVITZKY; GOLAY, 1964) com 5 pontos e polinômio de primeira ordem.

Modelos de regressão PLS foram construídos usando 150 amostras para a etapa de calibração e 67 na etapa de validação, todas elas selecionadas pelo algoritmo de Kennard-Stone (KENNARD; STONE, 1969). Para a construção do modelo, os dados foram centrados na média e o número de variáveis latentes (LVs) foi escolhido com base no menor valor encontrado para a Raiz Quadrada do Erro Médio da Validação Cruzada (RMSECV) (BRERETON, 2000), por meio da validação cruzada em blocos contínuos de 10 amostras, utilizando o máximo de 20 LVs.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 ESTATÍSTICAS DESCRITIVAS PARA AS MEDIÇÕES DE REFERÊNCIA

Para cada amostra analisada pelos métodos de referência da indústria, foram obtidos quatro resultados: um para granulometria, um para teor de umidade, um para luminosidade e um para o tempo de infusão. As estatísticas descritivas obtidas pelos métodos de referência nas amostras de café torrado e moído são apresentadas na Tabela 4. A granulometria média do café moído torrado foi de  $87,84 \pm 3,76\%$ , enquanto a umidade média total foi de  $4,58 \pm 0,35\%$ . O tempo de infusão apresentou média total de  $4,05 \pm 0,39$  minutos e a luminosidade apresentou média de  $48,45 \pm 4,29$  L\*. A granulometria, em particular, pode afetar a medição do espectro NIR e os resultados pelo método de referência indicam quanto do café foi retido na peneira de fundo. A maioria dos cafés apresentou granulometria fina, indicando que 80 a 90% do café retido na peneira de fundo tinha granulometria em torno de 0,60 mm. Poucas amostras apresentaram granulometria grossa e todas foram inseridas no modelo para demonstrar a viabilidade do NIR. Em geral, houve uma prevalência de granulometria entre 0,60 a 0,85 mm.

**Tabela 4 – Estatística descritiva para as medidas de referência nas amostras de café torrado e moído.**

Parâmetros	Intervalo	Média <sup>a</sup> (n=217)	DP <sup>b</sup> (n=217)	CV <sup>c</sup> (%)
Granulometria (%)	51,04 – 93,53	87,84	3,76	4,3
Teor de umidade (%)	3,1 – 5,5	4,58	0,35	7,7
Luminosidade (L*)	38,69 – 59,11	48,45	48,45	8,9
Tempo de infusão (min)	3,17 – 5,23	4,05	0,39	9,8

<sup>a</sup> Resultados são expressos como média das 217 amostras.

<sup>b</sup> DP desvio padrão calculado para o conjunto de amostras.

<sup>c</sup> CV Coeficiente de variação calculado para o conjunto de amostras.

Fonte: Acervo do autor (2019).

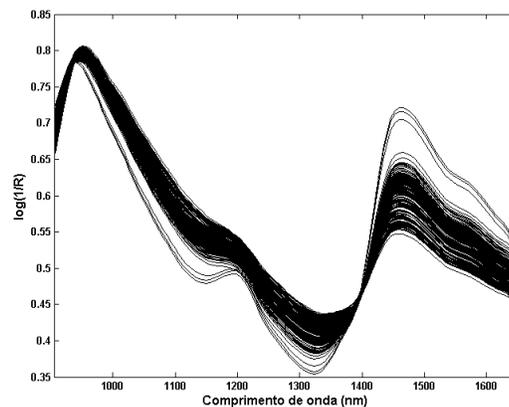
As 217 amostras de café torrado e moído apresentaram uma ampla variação de parâmetros medidos conforme a Tabela 1, o que só foi possível porque os cafés foram amostrados no período

de cinco meses. Segundo Hashimoto et al. (2018), é essencial que os modelos de calibração multivariados exibam boa previsibilidade para diferentes amostras e para todo o intervalo de concentração, pois incluem informações químicas e espectrais de um conjunto representativo de amostras reais. A menor dispersão (em termos do coeficiente de variação) foi observada para a granulometria, mas, como será apresentado a seguir, essa variabilidade foi suficiente para construir os modelos de calibração multivariada.

### 2.3.2 MODELOS DE PREVISÃO PARA OS PARÂMETROS DE CONTROLE DE QUALIDADE POR NIR

Quatro modelos PLS foram construídos para correlacionar os parâmetros de qualidade (granulometria, umidade, cor e tempo de infusão) com os espectros de refletância difusa NIR variando de 910-1676 nm. Para cada amostra, um espectro NIR foi adquirido e o conjunto dos espectros são apresentados na Figura 7.

**Figura 7 – Espectros NIR das amostras de café.**



Fonte: Acervo do autor (2019).

Modelos de regressão PLS foram construídos para granulometria, umidade, cor e tempo de infusão, utilizando 15, 6, 4 e 20 variáveis latentes (LVs), respectivamente. Esses números de

LVs foram escolhidos com base nos valores da Raiz Quadrada do Erro Médio de Validação Cruzada (RMSECV) e considerando a porcentagem de variância explicada no bloco  $y$  (bloco com os resultados obtidos pelos métodos de referência).

Amostras com um comportamento diferente da maior parte do conjunto de dados são nomeadas como *outliers* (VALDERRAMA et al., 2009). Estas amostras *outliers* foram avaliadas nos conjuntos de dados de calibração e validação com base no *leverage*, nos resíduos espectrais não modelados e nos resíduos da variável dependente. Um total de 48, 29, 32 e 45 *outliers* foram identificados para os modelos na granulometria, teor de umidade, cor e tempo de infusão, respectivamente (Tabela 5). De acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2005) e o guia brasileiro de validação (BOTELHO et al., 2013), os *outliers* podem ser removidos até 22,2% do número total de amostras no conjunto de dados. Aqui todos os modelos estão de acordo com estas recomendações.

**Tabela 5 – Conjuntos de amostras e número de *outliers* identificados.**

Parâmetro	Antes da otimização*		Após a otimização*		Total de outliers	LVs
	C. C.	C. V.	C. C.	C. V.		
Granulometria	150	67	133	36	48	15
Umidade	150	67	130	58	29	06
Cor	150	67	127	58	32	04
Tempo de infusão	150	67	136	36	45	20

C.C. = Conjuntos de Calibração; C. V. = Conjuntos de Validação.

Fonte: Acervo do autor (2019).

### 2.3.4 VALIDAÇÃO DOS MODELOS PLS

Em uma aplicação bem-sucedida para análises de rotina, é necessária uma validação apropriada para certificar a capacidade preditiva dos modelos construídos. Esta validação é baseada na determinação dos parâmetros de mérito (VALDERRAMA et al., 2007a). Os resultados para os parâmetros de mérito (exatidão, ajuste, linearidade, relação de desempenho do desvio,

sensibilidade, sensibilidade analítica, inverso da sensibilidade analítica, limites de detecção e quantificação) são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6 – Parâmetros de mérito do modelo PLS para os parâmetros de qualidade de café.**

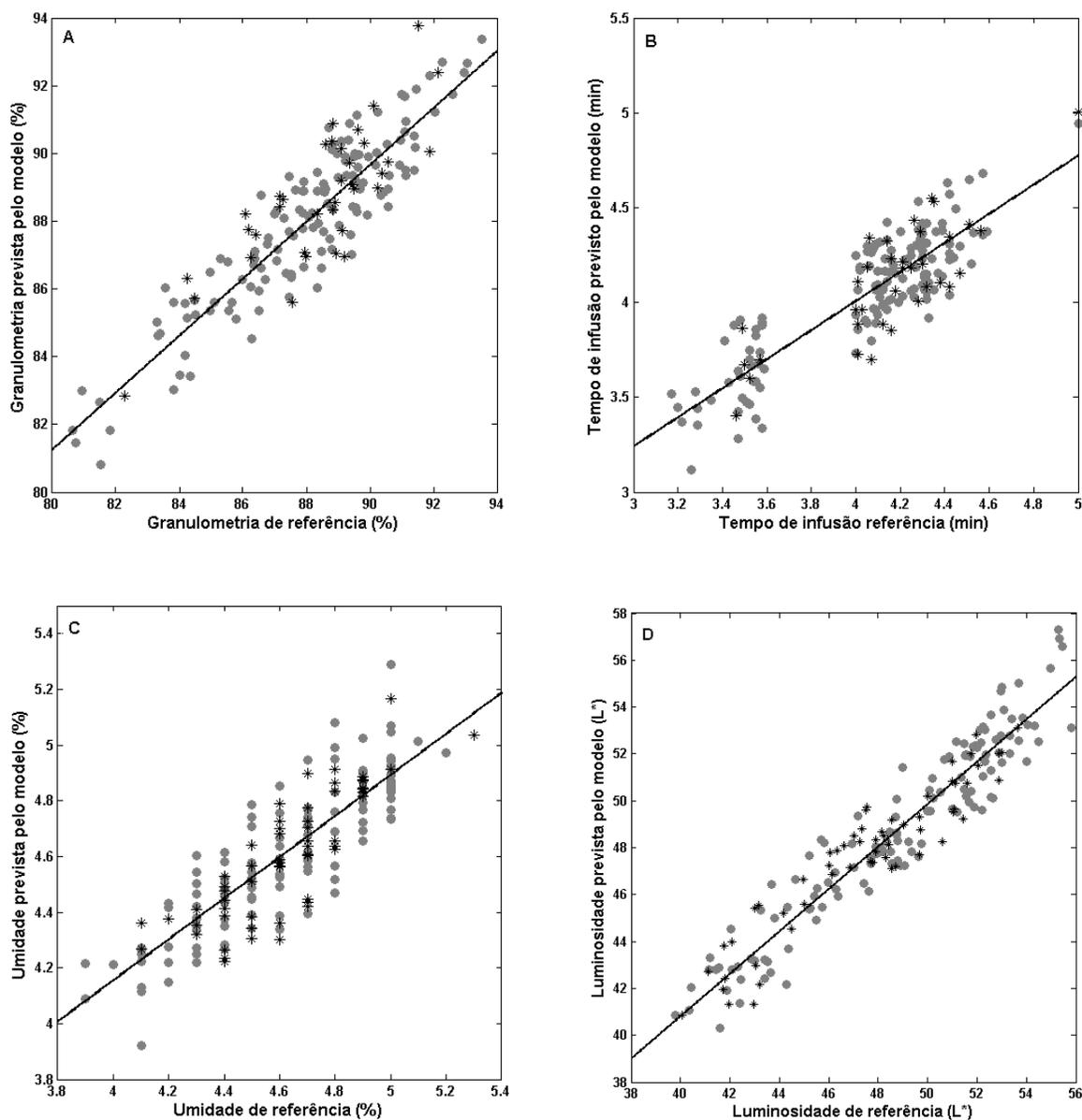
Parâmetros de mérito		Granulometria	Umidade	Luminosidade	Tempo de infusão
Exatidão	RMSEC	1,1458	0,1549	1,2750	0,2543
	RMSEP	1,3258	0,1364	1,2433	0,1953
Coefficiente de Correlação		0,8401	0,7379	0,9054	0,7662
RPDcal		1,6290	1,7912	3,0576	1,0898
RPDval		1,5887	1,7145	2,8463	1,6654
Sensibilidade		$6,7127 \times 10^{-5}$	0,0135	0,0066	$2,5820 \times 10^{-4}$
Sensibilidade Analítica		0,7945	58,004	15,528	5,0229
Sensibilidade Analítica <sup>-1</sup>		1,2587	0,0172	0,0644	0,1991
Limite de detecção		4,1538	0,0569	0,2125	0,6570
Limite de quantificação		12,5872	0,1724	0,6440	1,9909

Fonte: Acervo do autor (2019).

A exatidão dos modelos de calibração multivariada foi avaliada através do valor da Raiz Quadrada do Erro Médio da Calibração (RMSEC) e da Predição (RMSEP) (VALDERRAMA et al., 2007b). Esses resultados mostraram que a dimensão dos modelos foi bem escolhida, e os modelos não foram sobre ou sub-ajustados, já que os resultados de RMSEC e RMSEP para cada modelo são próximos (SANTOS et al., 2013). Na literatura, modelos baseados em NIR e PLS para predição da cor de café torrado obtiveram valores de erro de previsão (RMSEP) igual a 4,56, muito superiores ao encontrado neste estudo (1,2433) (ESTEBAN-DÍEZ et al., 2004b).

O RMSEP e RMSEC, indicadores de exatidão, são parâmetros globais que podem incorporar erros sistemáticos e aleatórios. Portanto, outro indicador de exatidão é a regressão dos valores de referência em relação aos valores estimados pelo modelo PLS (Figura 8), bem como o coeficiente de correlação para os modelos de regressão (Tabela 6).

Figura 8 – Ajuste dos modelos PLS para os parâmetros físico-químicos de amostra de café.



(A) Granulometria. (B) Tempo de infusão. (C) Umidade. (D) Luminosidade. (o) amostras de calibração. (\*) amostras de validação.

Fonte: Acervo do autor (2019).

Na Figura 8 é apresentado o ajuste dos modelos PLS. O coeficiente de correlação desses gráficos é apresentado na Tabela 5. Ao contrário da calibração univariada, não é comum obter coeficientes de correlação maiores que 0,95 na calibração multivariada de analitos (SANTOS et al., 2013; HASHIMOTO et al., 2018) ou em parâmetros de controle de qualidade como no caso

deste estudo. Todos os coeficientes de correlação foram considerados satisfatórios, pois pesquisas prévias relataram valores de coeficientes em torno de 0,70 quando o método de referência é trabalhoso, requer cautela durante a análise e requer preparação da amostra (SANTOS et al., 2013; SANTOS et al., 2016b). Neste trabalho, os coeficientes de correlação foram menores que 0,91.

Estudos estimaram a granulometria de amostras por meio de calibração multivariada e espectroscopia NIR, indicando que a qualidade dos espectros NIR é influenciada pela granulometria das amostras (PASIKATAN et al., 2001; ZHANG et al., 2011). No modelo para granulometria, as diferentes refrações sofridas pela radiação na matriz da amostra podem ter sido significativas na obtenção e diferenciação dos espectros para o parâmetro granulometria, justificando o alto valor do coeficiente de correlação encontrado (0,8401) e demonstrando que a espectroscopia NIR é capaz de diferenciar amostras de café com diferentes tamanhos de partículas.

O modelo PLS para predição da luminosidade apresentou o maior valor para o coeficiente de correlação (0,9054), semelhante ao obtido por Bertone et al. (2016) (0,93) utilizando o modelo PLS baseado na espectroscopia NIR na determinação do grau de torrefação de café torrado e moído.

A aplicação da espectroscopia NIR para determinar o teor de umidade tem se concentrado principalmente na avaliação do café verde (MORGANO et al., 2008), mas também houve estudos sobre o café torrado (CAPORASO et al., 2018). No presente trabalho, o modelo PLS para umidade apresentou o menor coeficiente de correlação (0,7379) em comparação aos modelos para luminosidade, tempo de infusão e granulometria. Na literatura científica, correlações mais altas (0,90) foram obtidas quando o estudo foi sobre o monitoramento do processo de torrefação em laboratório e sob condições controladas (ALESSANDRINI et al., 2008), o que demonstra não existir a variabilidade na amostragem reproduzida no presente estudo.

Com relação ao parâmetro tempo de infusão, com o melhor de nosso conhecimento, não há relatos que descrevam a aplicação de NIR e PLS nesta determinação. O coeficiente de correlação para o tempo de infusão apresentou um valor satisfatório considerando os erros analíticos e a variabilidade no método de referência (0,7662). Desta forma, é possível estimar quanto tempo leva para extrair a bebida do café e verificar se esse tempo é regular, lento ou muito rápido, o que reflete diretamente no rendimento e no conteúdo das substâncias extraídas do café, porém, sem as divergências do método de referência, como a necessidade de extrair a bebida e cronometrar o tempo. Além disso, o tempo de infusão está relacionado às propriedades sensoriais do café, uma

vez que um tempo prolongado na extração da bebida leva à perda de compostos voláteis, os principais responsáveis pela experiência sensorial da bebida (BHUMIRATANA et al., 2011).

A relação de desempenho do desvio (RPD) é mais útil para comparar modelos em diferentes conjuntos de dados ou em termos absolutos. RPD é a razão entre a variação natural nas amostras e o tamanho dos erros prováveis que ocorrem durante a previsão. Para tanto, a RPD foi calculada para os conjuntos de calibração e validação e apresentou valores que qualificam os modelos como tendo boa ou satisfatória capacidade preditiva. De acordo com a literatura (BOTELHO et al., 2013; POREP et al., 2015), os modelos de calibração com boa capacidade preditiva devem ter um valor de RPD acima de 2,4, enquanto valores entre 2,4 e 1,5 são considerados satisfatórios. Modelos com RPD menor que 1,5 não devem ser usados. Com base nessa observação, é possível concluir que o modelo com melhor capacidade preditiva foi o modelo construído para a luminosidade, enquanto os modelos para granulometria, umidade e tempo de infusão são considerados satisfatórios em termos de capacidade preditiva.

O inverso da sensibilidade analítica (sensibilidade analítica<sup>-1</sup>) determina a menor diferença entre as amostras que podem ser distinguidas por um modelo PLS, considerando o erro aleatório instrumental como a única fonte de erros (BELTRAME et al., 2016). Desta forma, é possível distinguir amostras de café com uma diferença de até 1,2587% de granulometria, 0,0172% de umidade, 0,0644 L\* de luminosidade e 0,1991 min para o tempo de infusão.

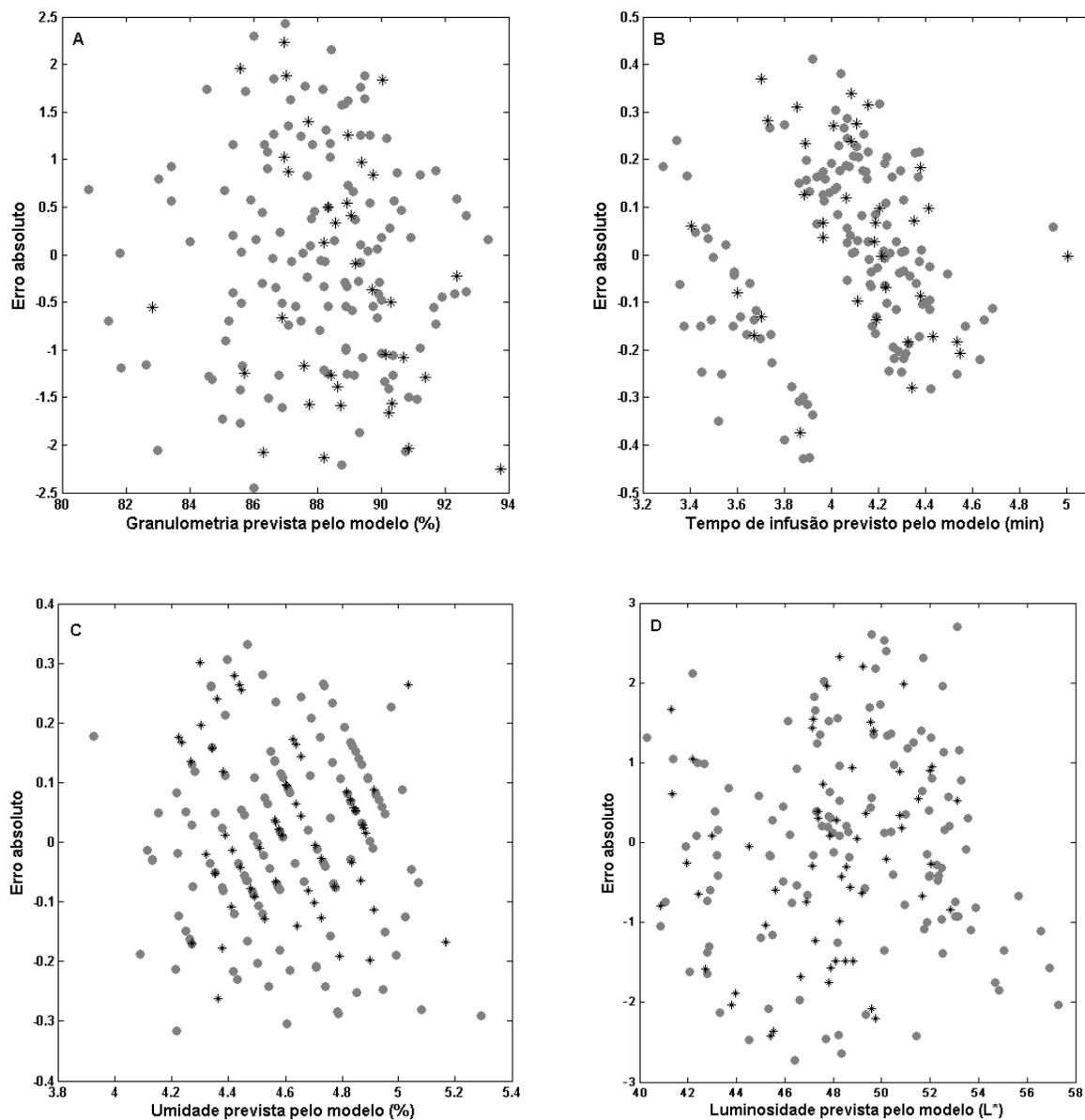
O limite de detecção é a concentração mais baixa da substância de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, e o limite de quantificação, representa a menor concentração da substância de interesse que pode ser quantificada com confiabilidade (BÓQUE; RIUS, 1996; VALDERRAMA et al., 2009). Considerando esses aspectos, o valor mínimo que pode ser detectado com segurança pelo modelo NIR/PLS foi de 4,1538% para granulometria, 0,0569% para umidade, 0,2125 L\* para luminosidade e 0,6570 min para o tempo de infusão, indicando que valores mais baixos desses parâmetros nas amostras podem não ser detectados.

Os limites de quantificação obtidos mostraram que amostras com granulometria, umidade, luminosidade e tempo de infusão, inferiores a 12,5872%, 0,1724%, 0,6440 L\* e 1,999 min, respectivamente, podem não ser determinados com precisão.

O gráfico de resíduos a partir de amostras de calibração e validação é mostrado na Figura 9 e foi utilizado para avaliar a linearidade dos modelos de regressão PLS. Os erros absolutos são

distribuídos aleatoriamente, e esses resultados sugerem que esse conjunto de dados se encaixa em um modelo linear (SANTOS et al., 2016b).

**Figura 9 – Resíduos do modelo PLS para os parâmetros físico-químicos.**



(A) Granulometria. (B) Tempo de infusão. (C) Umidade. (D) Luminosidade. (•) amostras de calibração. (\*) amostras de validação.

Fonte: Acervo do autor (2019).

Durante a produção industrial de café, toneladas do grão café são processadas e uma ferramenta como o NIR pode ser útil para a rápida determinação dos parâmetros de qualidade de controle (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012; POREP et al., 2015; ICO, 2018). No entanto, para ter um desempenho confiável, o NIR exige muitas vezes que um grande número de amostras seja coletado para construir um modelo representativo, como foi feito aqui. Por este motivo, gostaríamos de salientar que este estudo de viabilidade foi desenvolvido usando um plano de amostragem abrangente semelhante ao relatado por Hashimoto et al. (2018) na previsão de parâmetros de qualidade em grãos de cacau, mas com mais de duas vezes a quantidade de amostras utilizada por eles.

Modelos de regressão PLS foram construídos a partir dos espectros NIR de 217 cafés amostrados por cinco meses, com diversos fatores de variação: região produtora, espécie, variedade, processo pós-colheita, condições de secagem, transporte, armazenamento, composição do café, variação do processo de torrefação, *blend* de café, variação intra e inter lote e variações entre analistas no desenvolvimento das análises. Por outro lado, isso foi crucial para demonstrar a viabilidade do NIR para prever os parâmetros de controle de qualidade do café, uma vez que fornece uma variabilidade realista e exibe a maior parte da interferência natural das amostras.

Na avaliação dos nossos resultados, podemos sugerir o uso do NIR tanto dentro do laboratório de controle de qualidade para determinação rápida e simultânea dos parâmetros de qualidade quanto durante o processamento do café, já que o equipamento microNIR é portátil e permite a locomoção até pontos estratégicos. Por exemplo, a granulometria poderia ser determinada no ponto de coleta da amostra, da mesma forma que a cor e a umidade poderiam ser medidas logo após a torrefação, contribuindo para a padronização dos cafés. No processo de envase, apenas uma medida do NIR no café pode mostrar se os parâmetros de qualidade estão alinhados com o padrão de qualidade da indústria.

Considerando os resultados de maneira geral, se o NIR foi capaz de prever em grau satisfatório para uma gama grande de amostras, será ainda mais eficiente se a indústria realizar a sua própria calibração dentro do universo amostral que ela utiliza, tornando ainda mais promissor o método proposto.

Para finalizar, as determinações de granulometria, umidade, cor e tempo de infusão com base nos espectros de NIR e calibração multivariada foram construídas e validadas pela determinação dos parâmetros de mérito, usando um número representativo de amostras. Foram

obtidos resultados aceitáveis, que podem ser considerados validados de acordo com os guias brasileiros (BOTELHO et al., 2013) e internacionais (ASTM, 2005). Os modelos mostraram uma grande capacidade de sensibilidade, diferenciando as amostras com uma pequena diferença da propriedade de interesse. Os valores de exatidão e outros parâmetros de mérito apresentaram resultados promissores, indicando que os modelos desenvolvidos para espectroscopia NIR para granulometria, luminosidade, umidade e tempo de infusão podem ser utilizados com segurança no café como alternativa aos métodos de referência.

## 2.4 CONCLUSÃO

A espectroscopia NIR associada à regressão PLS permitiu o desenvolvimento de um método rápido para predição da granulometria, luminosidade, teor de umidade e tempo de infusão do café torrado e moído. Os parâmetros de mérito avaliados apresentaram resultados satisfatórios indicando que este método pode ser utilizado na indústria de café para verificação de parâmetros de qualidade. A tecnologia NIR fornece uma excelente alternativa para substituir os métodos tradicionais usados para o controle de qualidade do café industrial. O método proposto apresenta vantagens interessantes em relação aos métodos tradicionais, como agilidade na obtenção de resultados, redução de variação nos resultados em relação aos métodos de referência, determinação simultânea, não é destrutivo, não gera resíduos, é livre de preparo de amostras e promove a redução de custos.

**CAPÍTULO III** — *Blends* de café brasileiros: um método simples e rápido por espectroscopia de infravermelho próximo para a determinação dos atributos sensoriais elicitados na degustação de café profissional

Estes resultados estão aceitos com menores revisões  
no periódico *Journal of Food Science*

---

### 3.1 INTRODUÇÃO

O café é uma das três bebidas mais consumidas no mundo, juntamente com água e chá. A avaliação do café permite a classificação qualitativa, inclusive quanto a discriminação de espécies, presença de defeitos e outros inúmeros atributos (LUCA et al., 2016; MARCUCCI et al., 2017). O Brasil é o maior produtor de café e exportador de café verde, o que torna a análise sensorial do café uma via na determinação da qualidade da bebida (ICO, 2018).

A avaliação sensorial do café é complexa devido às variações de aromas, sabores e diversidade de compostos químicos especialmente formados durante o processo de torrefação (ALVARADO; LINNEMANN, 2010). A qualidade da bebida do café é baseada no teste de degustação ou muito conhecido como “prova de xícara”, uma análise recomendada pela Associação de Cafés Especiais (SCA, do inglês *Specialty Coffee Association*) (LINGLE, 2011). Nesse método, os provadores especialistas avaliam os atributos sensoriais e pontuam a fragrância do pó (sentindo o cheiro da amostra moída a seco), o aroma (sentindo o cheiro da infusão da água) e, depois de degustar a bebida, pontuam os demais atributos como sabor, acidez, adstringência, amargor, corpo e sabor residual (BRESSANELLO et al., 2017). A soma das pontuações individuais de todos os atributos constitui a pontuação final, que representa a qualidade global do café (TOLEDO et al., 2016). De acordo com o protocolo de degustação (*Cupping*) da SCA (2018), este teste sensorial é feito por três razões: para determinar as reais diferenças sensoriais entre as amostras, para descrever o sabor das amostras e determinar a preferência dos produtos.

O teste de degustação é o método profissional mais popular de análise sensorial de cafés (SCA, 2018, ABIC, 2017, BRESSANELLO et al., 2017). Neste método, os provadores especialistas são adequadamente treinados para identificar, definir e entender os aspectos sensoriais que determinam a qualidade do café na xícara. Na realização dessas avaliações, ano após ano e por um longo período de tempo, os provadores de café tornam-se muito sensíveis às mudanças sensoriais que podem ocorrer no café (FERIA-MORALES, 2002). Embora esses profissionais desenvolvam uma sensibilidade aguda para a avaliação sensorial de cafés, infelizmente este teste tem sido criticado devido à sua subjetividade e, muitas vezes, os testadores são os únicos instrumentos para avaliar os atributos sensoriais dos cafés nas indústrias. Algumas desvantagens, como a falta de profissionais suficientemente qualificados, a variação da percepção no dia a dia,

falsas expectativas, falta de reprodutibilidade nos resultados, a influência de fatores externos e a diferença de percepção de um especialista para outro estão associados ao teste. Além disso, o longo tempo consumido para realizar a análise sensorial, a necessidade de preparação do café e a geração de resíduos são outras exigências negativas do método (FERIA-MORALES, 2002; ESTEBAN-DÍEZ; GONZÁLEZ-SÁIZ; PIZARRO, 2004a; RIBEIRO et al., 2009).

Nos últimos anos, o setor cafeeiro vem buscando métodos complementares nas determinações quantitativas de atributos sensoriais (SUNARHARUM; WILLIAMS; SMYTH, 2014). Por esta razão, a espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) tem atraído atenção por ser uma técnica rápida, de aplicação quase universal, de baixo custo, fácil de realizar, requer um mínimo de preparo de amostra, não gera resíduos e pode ser usada para caracterização e quantificação de propriedades em amostras sólidas (BARBIN et al., 2014; LUCA et al., 2016; BERTONE et al., 2016; MEES et al., 2018). No entanto, poucos estudos enfatizam a determinação dos atributos sensoriais do café por métodos alternativos, como a espectroscopia NIR, e apenas alguns desses estudos são baseados na análise de dados quimiométricos com o objetivo de correlacionar os atributos sensoriais do café.

Diferentes métodos analíticos e análises multivariadas têm sido utilizados para estudar as propriedades sensoriais do café. A cromatografia em fase gasosa associada aos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi utilizada por Ribeiro et al. (2009) e Bressanello et al. (2017). A espectroscopia NIR (ESTEBAN-DÍEZ; GONZÁLEZ-SÁIZ; PIZARRO, 2004a; RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011) e espectroscopia por reflexão difusa com Transformada de *Fourier* na região do infravermelho (BELCHIOR; FRANCA; OLIVEIRA, 2016) também foram combinadas para avaliação de café, mas nenhuma associação com o “teste de degustação” foi estudada.

Uma série de estudos, alguns dos quais envolveram uma análise limitada dos atributos sensoriais dos cafés, foram conduzidos para investigar a relação entre a percepção sensorial dada por uma xícara de café (MENDES et al., 2001; MONTEIRO et al., 2005; LAZIM; SURIANI, 2009; RIBEIRO et al., 2010a; RIBEIRO et al., 2014). No entanto, esse número é limitado e não envolve uma análise completa de todos os atributos sensoriais recomendados pela SCA no “teste de degustação”.

Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar a espectroscopia de NIR associada à análise de PLS para determinar os atributos sensoriais de café comercial. O desempenho dos modelos PLS

foi avaliado por parâmetros de mérito como exatidão, ajuste, linearidade, relação de desempenho do desvio, sensibilidade, sensibilidade analítica, limites de detecção e quantificação.

## 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.2.1 CAFÉ VERDE

O café verde da safra brasileira de 2016/2017 foi fornecido por uma indústria de café do estado do Paraná (Brasil). O café utilizado é proveniente das espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (Robusta) cultivadas nos estados do Espírito Santo, Minas Gerais e Paraná, Brasil. O Paraná está localizado no sul do Brasil e Minas Gerais e Espírito Santo estão localizados na região sudeste do Brasil.

### 3.2.2 TRATAMENTO PÓS-COLHEITA E CLASSIFICAÇÃO DO CAFÉ VERDE

Variedades de café verde classificadas como Dura, Riada, Rio e Robusta foram adquiridas pela indústria. Tratamentos pós-colheita e o processamento a seco foram realizados pela indústria. Os grãos de café verde foram secos em secador mecânico até atingirem 12% de umidade. Cascas de café e impurezas foram separadas dos endospermas saudáveis e o café verde foi classificado pela forma dos grãos. O café verde beneficiado foi separado por peneira e pelo número de defeitos, no caso da bebida superior. A classificação por peneiras foi realizada por um conjunto de peneiras que separa os grãos por forma e tamanho. As peneiras têm vários tamanhos e duas formas diferentes: podem ser oblongas, para separar o café “moca”, ou circular, para separar os cafés com formato achatado. O café achatado representa os grãos com desenvolvimento adequado e contêm duas sementes na fruta. Por outro lado, o café "moca" representa um café com desenvolvimento inadequado, onde há apenas uma semente por fruto, que se desenvolve ocupando o espaço da outra

semente e tem uma forma arredondada e longa. As medições da tela da peneira são dadas em frações de 1/64 polegadas e o número da peneira corresponde ao numerador da fração. Por exemplo: 20 = peneira de 20/64 polegadas. A variedade de café bebida Dura foi separada pelas peneiras 17/18. A variedade Dura/Riada foi separada por peneiras 15/16. A variedade Riada/Rio foi separada pelas peneiras 09/10. A variedade de grãos Robusta foi adquirida pelo número de defeitos e qualidade da bebida. O tipo 5/6 corresponde a um café Robusta com até 86 defeitos em 300 gramas de amostragem e a bebida foi classificada como excelente (café que possui sabor neutro e acidez média). O mesmo método de classificação por tipo de defeitos também foi utilizado na aquisição da bebida Dura para produzir o café superior, pois a mesma variedade de café pode apresentar diferentes qualidades e número de defeitos de um produtor para outro. Portanto, a indústria adquiriu cafés das variedades Dura e Robusta com aspectos específicos de defeitos numéricos para produzir o café superior. Apenas a bebida Riada/Rio apresentou grãos classificados como "moca". Todas as outras variedades foram classificadas como achatadas.

### 3.2.3 TORREFAÇÃO E MOAGEM INDUSTRIAL E COLETA DE AMOSTRAS

Equipamentos industriais como torrefador, laminador, peneira rotativa, triturador de martelo, silos, transportadores pneumáticos e mecânicos pertencem à indústria do café e foram adquiridos na empresa Cia Lilla. Os grãos de café verde foram torrados em temperatura entre 200 e 260 °C, sob diferentes intervalos de tempo. O tempo de torrefação e a temperatura aproximada de cada café são descritos abaixo: o café Dura/Riada tradicional foi torrado a 240 °C por 15 min. O café Dura/Riada extra forte foi torrado a 260 °C por 15 min. O café Riada/Rio extra forte foi torrado a 255 °C por 15 min. O café superior 5/6 - 17/18 - Robusta tipo 5/6 foi torrado a 210 °C durante 20 min. Um total de 217 amostras de café torrado e moído foram coletadas e os atributos sensoriais foram determinados por meio do "teste de degustação".

Durante cinco meses de produção, amostras de café torrado e moído foram coletadas. Neste período, monitoramos a produção e coletamos amostras de café diariamente para obter uma melhor representatividade. Desta forma, procuramos incluir no estudo a maior diversidade de

matéria-prima recebida (café verde) e posteriormente torrada e moída, uma vez que os grãos de café verde foram obtidos em diferentes regiões brasileiras.

#### 3.2.4 CLASSIFICAÇÃO DO GRAU DE TORREFAÇÃO

A luminosidade do café torrado e moído foi medida usando um colorímetro Minolta (CROMA METER CR-410, Minolta CO, Japão) previamente calibrado em uma placa cerâmica branca (CR-A44, Minolta), com iluminação padrão D65 e ângulo de observador colorimétrico normal de zero grau. As leituras foram realizadas utilizando o sistema CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) e o valor de luminosidade ( $L^*$ ) foi utilizado para determinar o grau de torrefação das amostras, conforme sugerido por Belchior, Franca e Oliveira (2016).

#### 3.2.5 PAINEL

Um total de 2 provadores especialistas, também chamados de degustadores oficiais, com mais de 20 anos de experiência na avaliação de bebidas de café, participaram deste estudo. No teste de degustação, tradicionalmente, a mesma amostra de café é experimentada várias vezes. Apenas um ou dois provadores são responsáveis pelo teste, podendo saborear mais de 200 xícaras de café por dia. Esses profissionais desenvolvem uma capacidade única de reconhecer a qualidade das bebidas de café, a presença de defeitos e a distinção dos atributos sensoriais, devido à experiência adquirida ao longo de vários anos. Esses profissionais são contratados pelas indústrias de café para realizar apenas essa função, a de degustar os cafés (FERIA-MORALES, 2002). Os profissionais deste estudo são funcionários da indústria que forneceram as amostras e responsáveis pela análise sensorial de toda a produção de café e pela liberação de lotes de café acabado.

### 3.2.6 LOCAL DE TESTE

Todos os testes foram realizados nas instalações de avaliação sensorial da indústria de café situada no estado do Paraná - Brasil. A sala tinha iluminação adequada, ar condicionado (cerca de 22 °C) e não tinha odores estranhos.

### 3.2.7 ANÁLISE SENSORIAL PELO “TESTE DE DEGUSTAÇÃO”

Bebidas de café foram preparadas pelo processo de percolação utilizando 100 g de café torrado e moído para 1000 mL de água filtrada aquecida à 92 °C, utilizando um termômetro digital (Incoterm - modelo 9791.16.1.00) para controle de temperatura. A bebida foi filtrada através de papel de filtro nº 103 (Mellita, Brasil). Um porta-filtro e um bule doméstico foram usados. A água foi adicionada continuamente no centro do pó até o final, sem interrupções. As amostras de bebida foram servidas em xícaras de porcelana branca, livres de odores estranhos após 15 minutos de preparação da bebida. Antes de cada amostra e depois de analisar a bebida, a água mineral era servida aos provadores. Os provadores treinados avaliaram o conjunto de atributos sensoriais das amostras e forneceram uma nota para cada atributo, de 1 a 10, sendo a média dos valores obtidos a qualidade global. Esta metodologia é recomendada pela Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC) e por diretrizes brasileiras (BRASIL, 2010) e é baseada em guias profissionais de *Cupping* descritos por Lingle (2011), SCA (2018) e Bressanello et al. (2017). Os provadores avaliaram os seguintes atributos sensoriais: fragrância do pó, aroma da bebida, acidez, amargor, sabor, corpo, adstringência e sabor residual, utilizando a ficha de avaliação sensorial apresentada na Figura 11. Nesta pesquisa, foi utilizada uma terminologia específica para avaliar o tipo de bebida. Este trabalho foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da UTFPR sob o número de protocolo 2.810.398.

**Figura 10 – Ficha de avaliação sensorial.**

Marca:		n° da amostra:		Lote:	Fabricação:		Validade:		
Nota	Atributos	Fragrância do pó	Aroma da bebida	Acidez	Amargor	Sabor	Corpo	Adstringência	Sabor residual
1	Péssimo								
1,5 a 3	Muito ruim								
3,1 a 4	Ruim								
4,1 a 4,5	Regular								
4,6 a 7	Bom								
7,1 a 9	Muito bom								
9,1 a 10	Excelente								
Obs:							Nota final:		

Fonte: Acervo do autor (2019).

### 3.2.8 PADRONIZAÇÃO DE GRANULOMETRIA

A análise granulométrica foi realizada por uma peneira automática (BERTEL, Caieiras, Brasil). Peneiras de aço inoxidável com aberturas de 0,85 e 0,60 mm foram utilizadas. O procedimento foi realizado utilizando 100 g de café torrado e moído. As análises foram realizadas por 10 min, com o reostato na posição 5.

### 3.2.9 ESPECTROS NIR

Uma quantidade de café torrado e moído foi armazenada em frasco âmbar à temperatura ambiente para obtenção dos espectros NIR. As medidas espectrais foram realizadas em temperatura ambiente e o modo de refletância difusa foi utilizado em um equipamento microNIR (MicroNIR -

JDSU). O equipamento NIR está localizado nos laboratórios da UTFPR Campus Campo Mourão e opera na região de 900 a 1650 nm. Os espectros foram obtidos diretamente no café torrado e moído. O branco foi medido utilizando um padrão de refletância NIR (Spectralon™) com um coeficiente de reflexão difusa de 99%, enquanto uma referência escura (zero - para simular não reflexão) foi obtida com a lâmpada desligada. Segundo a literatura (BARBIN et al., 2014), grupo de compostos, compostos e grupos químicos, como carboidratos, água, lipídios, proteínas, aromáticos, ácido clorogênico, cafeína, CH aromático, C=C-H, H<sub>2</sub>O, ->CH, >CH<sub>3</sub>, >CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, RNH e ROH são compostos do café que absorvem na região de 900 a 1650 nm.

### 3.2.10 MODELOS PLS

Para o desenvolvimento dos modelos PLS, a matriz **X** (espectros NIR) foi correlacionada com um vetor **y** (bloco **y**) que continha os atributos sensoriais determinados pelo "teste de degustação" em uma correlação PLS1. Todos os modelos de pré-processamento de espectros e PLS foram realizados no *software* MATLAB R2007B (The MathWorks Inc., Natick, Estados Unidos da América). Os espectros de refletância foram transformados em absorbância, passaram pela correção de espalhamento multiplicativo (ISAKSSON; NAES, 1988), tiveram a linha de base corrigida pelo algoritmo baseline do PLS Toolbox e foram suavizados pelo algoritmo Savgol (SAVITZKY; GOLAY, 1964) com 5 pontos e polinômio de primeira ordem.

Um total de 150 amostras foram empregadas na etapa de calibração, enquanto 67 amostras foram usadas na etapa de validação externa, todas selecionadas pelo algoritmo de Kenston (KENNARD; STONE, 1969). Os dados foram centrados em média e o número de variáveis latentes (LVs) foi escolhido com base no menor valor encontrado para o Erro Médio Quadrático da Validação Cruzada (RMSECV) (BRERETON, 2000), através da validação cruzada de blocos contínuos de 10 amostras.

### 3.2.11 PARÂMETROS DE MÉRITO

Os modelos multivariados foram validados pela determinação dos parâmetros de mérito como a exatidão, ajuste, linearidade, relação de desempenho do desvio, sensibilidade, sensibilidade analítica, limites de detecção e quantificação, conforme descrição apresentada na literatura (SANTOS et al., 2016b; BELTRAME et al., 2016).

## 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.3.1 ATRIBUTOS SENSORIAIS AVALIADOS PELO “TESTE DE DEGUSTAÇÃO”

Para cada amostra analisada pelos provadores treinados foi obtida uma pontuação para cada atributo sensorial. Assim, um total de 1953 respostas sensoriais foram obtidas (217 amostras avaliadas para 9 atributos sensoriais).

No "teste de degustação", cada atributo sensorial revela uma característica do café e, por isso, é necessário realizar a análise sensorial dos cafés por provadores experientes. A acidez está relacionada à percepção causada por substâncias como os ácidos clorogênico, cítrico, málico e tartárico e produzem o sabor ácido. A adstringência traduz a sensação de secura na boca deixada depois de degustar o café. A amargura é revelada pela percepção do sabor causada por substâncias como cafeína, trigonelina, ácidos cafeico e quínico, e outros compostos fenólicos que produzem o sabor amargo do café. A fragrância do pó induz a percepção olfativa causada pelos compostos voláteis liberados do café torrado e moído, enquanto o aroma da bebida revela a mesma percepção olfativa, porém, após o preparo da bebida. O atributo corpo expressa a percepção de oleosidade e viscosidade na boca. O sabor está relacionado com a sensação causada pelos compostos químicos da bebida quando introduzidos na boca. Por fim, o sabor residual indica a persistência da sensação de sabor após a degustação do café (BRASIL, 2010; LINGLE, 2011).

A Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC) certifica a qualidade do café através da análise sensorial do “teste de degustação”. A ABIC considera as seguintes categorias de qualidade do café e, em seguida, determina o intervalo de pontuação de qualidade global (QG) em uma escala de 1 a 10 em: Tradicional e Extra Forte ( $QG \geq 4,5$  e  $<5,9$ ), Superior ( $QG \geq 6,0$  e  $<7,2$ ) e Gourmet (QG de 7,3 a 10,0) (ABIC, 2017). Nossos provadores treinados diferenciaram as amostras comerciais de café de acordo com os atributos sensoriais, mesmo em cafés com misturas de grãos similares e com diferente grau de torrefação. Os escores obtidos para os atributos sensoriais e para a QG mostraram que 87 amostras foram classificadas como bebida Dura/Riada tradicional, 42 como Dura/Riada extraforte, 85 como Riada/Rio extraforte e 03 como Dura tipo 5/6-17/18/ Robusta tipo 5/6 superior. Em geral, analisando as notas obtidas para cada atributo e para a qualidade global, foi possível observar que as amostras de café com qualidade superior, como a Dura tipo 5/6-17/18/ Robusta tipo 5/6 superior, tiveram escores mais altos para todos os atributos, conforme esperado. Por outro lado, as amostras de café de menor qualidade, como a Riada/Rio, tiveram escores mais baixos quando comparadas aos demais conjuntos de bebidas, conforme sugerido pela ABIC.

Segundo a classificação oficial brasileira (COB - Classificação Oficial Brasileira), um café denominado bebida Dura possui um sabor ácido, adstringente, áspero e sem doçura, apresentando uma bebida encorpada e agradável. O café Riada, por sua vez, tem um leve sabor típico de iodofórmio ou ácido fênico e o café Rio é considerado característico por seu sabor desagradável, típico e acentuado, assemelhando-se ao iodofórmio ou ao ácido fênico (FARAH et al., 2006). Usando a combinação dessas variedades de café, as indústrias de café, como no caso deste estudo, produzem cafés com diferentes qualidades e valores comerciais. É possível verificar que foram coletadas menos amostras da bebida considerada de melhor qualidade, isto porque, cafés de qualidade superior são produzidos uma ou duas vezes durante um ano pela indústria que concedeu as amostras. Os cafés de qualidade menos apreciada são normalmente mais baratos e mais consumidos pela população brasileira em geral.

### 3.3.2 GRAU DE TORREFAÇÃO

Os quatro grupos de bebidas discriminados por atributos sensoriais no “teste de escavação” também tiveram os graus de torrefação determinados pela análise colorimétrica para complementar a descrição da amostra, conforme sugerido por Reis, Franca e Oliveira (2015). A luminosidade ( $L^*$ ), variando de 0 (preto) a 100 (branco) foi utilizada para determinação dos graus de torrefação (claro, médio, escuro e muito escuro).

Nesta avaliação, as 03 amostras de bebidas Dura tipo 5/6-17/18-Robusta tipo 5/6 superior foram classificadas com torra clara, ou seja,  $L^*$  entre 50 e 60. As 87 amostras de bebidas Dura/Riada tradicional foram classificadas com torra média ( $L^*$  entre 45 e 55) e as 42 amostras com bebida Dura/Riada extra forte foram classificadas como torra muito escura ( $L^*$  entre 35 e 45). Por fim, as 85 amostras da bebida Riada/Rio foram classificadas com torra escura ( $L^*$  entre 40 e 50). Analisando o resultado do grau de torrefação de todas as amostras, foi possível observar que as misturas de café formuladas com grãos de qualidade sensorial superior, como no caso da bebida Dura tipo 5/6-17/18-Robusta tipo 5/6 superior, tem grau de torrefação mais brando do que os cafés de qualidade inferior ou com menor qualidade global, como outras bebidas. Assim, quanto mais torrado o café, menores são os pontos dos atributos sensoriais, possivelmente associados à torra mais intensa dessas amostras e a degradação de compostos químicos e voláteis. Na literatura, estudos mostram que temperaturas mais altas e tempos de torrefação longos afetam a formação e degradação de compostos voláteis e outros marcadores da qualidade sensorial do café, como o sabor amargo (RIBEIRO et al., 2009). Além disso, a qualidade sensorial da variedade de café também implica nesta classificação (FRANCA; MENDONCA; OLIVEIRA, 2005). Neste estudo, a mistura de café com torrefação mais leve tem uma classificação de qualidade superior. Esta mistura é torrada pela indústria a uma temperatura mais amena para preservar os compostos voláteis, o sabor e outros marcadores da qualidade superior desta mistura de café.

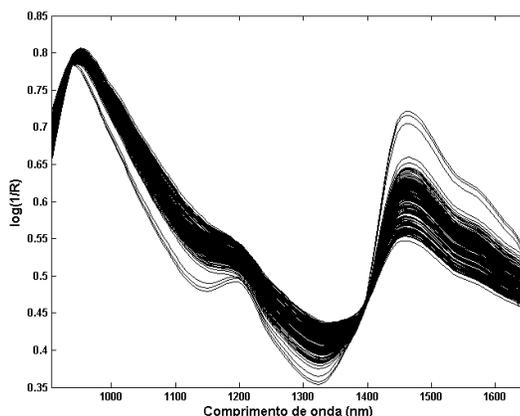
### 3.3.3 ANÁLISE DA GRANULOMETRIA

As amostras de café apresentaram granulometria muito semelhante, com uma prevalência de partículas na faixa de 0,85 a 0,60 mm. Os resultados mostraram que de cada 100 g de amostra analisada, 80 a 92% da amostra foi classificada com granulometria de 0,60 mm.

### 3.3.4 MODELOS PLS

Na determinação dos atributos sensoriais pela espectroscopia NIR, foi obtido um vetor de respostas instrumentais para cada amostra de café torrado e moído. Na Figura 12 são apresentados os espectros obtidos na região NIR para todas as amostras.

**Figura 11 – Espectros NIR das amostras de café.**



Fonte: Acervo do autor (2019).

Os modelos PLS foram construídos individualmente para cada atributo sensorial (modelos PLS1), utilizando 5 LVs para os atributos sabor residual, acidez, amargor, fragrância do pó, sabor, aroma de bebida e qualidade global, 11 LVs para adstringência e 20 LVs para corpo (Tabela 7), considerando os valores de RMSECV e a porcentagem de variância explicada nas respostas

sensoriais obtidas pelos provadores (bloco *y*). Para otimizar os modelos PLS, as amostras *outliers* foram avaliadas. *Outliers* correspondem às amostras com comportamento diferente do conjunto de dados (VALDERRAMA, BRAGA; POPPI, 2007b). Na identificação de *outliers* no conjunto de calibração apenas para o atributo corpo foram encontradas amostras consideradas *outliers* baseadas na *leverage* e resíduos na variável dependente. Esses *outliers* foram eliminados e o modelo de calibração foi reconstruído. Após a reconstrução do modelo para o atributo corpo, tanto para ele quanto para os demais modelos dos demais atributos, houve uma etapa de otimização nos conjuntos de validação, também pela identificação e eliminação de *outliers*. Todos os modelos tiveram a identificação de *outliers* avaliada nos conjuntos de validação e esses *outliers* também foram eliminados. O número de *outliers* eliminados nos modelos de calibração e validação está descrito na Tabela 7.

**Tabela 7 – Conjuntos de amostras utilizados e número de *outliers* identificados.**

Atributos sensoriais	Antes da otimização		Após a otimização		Total de <i>outliers</i>	VLs
	C. C.	C. V.	C. C.	C. V.		
Corpo	150	67	137	49	31	20
Sabor	150	67	150	65	02	05
Adstringência	150	67	150	67	00	11
Acidez	150	67	150	65	02	05
Amargor	150	67	150	65	02	05
Fragrância do pó	150	67	150	66	01	05
Aroma da bebida	150	67	150	66	01	05
Sabor residual	150	67	150	66	01	05
Qualidade global	150	67	150	66	01	05

C.C. = Conjuntos de Calibração; C. V. = Conjuntos de Validação.

Fonte: Acervo do autor (2019).

A otimização dos conjuntos de calibração e validação após a eliminação *outliers* resultou em 150 amostras de calibração para todos os atributos, exceto pelo atributo corpo que teve 31 *outliers* removidos durante a etapa de calibração, resultando em 137 amostras de calibração. Para os conjuntos de validação, a avaliação *outliers* resultou em 49 amostras de validação para o atributo corpo, 65 para o sabor, acidez e amargor, 66 para o sabor residual, fragrância do pó, aroma de bebida e qualidade global e 67 para a adstringência.

### 3.3.5 MODELOS PLS E PARÂMETROS DE MÉRITO

A identificação de *outliers* permite a construção de modelos de calibração multivariada com maior capacidade preditiva (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007b). No entanto, a exclusão dessas amostras pode ser realizada até um limite. Algumas recomendações de guias brasileiros (BOTELHO; MENDES; SENA, 2013) e internacionais (ASTM, 2005) mostram que amostras classificadas como *outliers* podem ser removidas até um máximo de 22,2% do número total de amostras. Mesmo para o atributo sensorial corpo que apresentou o maior número de *outliers* identificados nos conjuntos de calibração e validação, este, assim como os demais atributos, não ultrapassou o número de amostras retiradas, recomendado por esses guias.

Os valores obtidos para parâmetros de mérito, como exatidão, ajuste, linearidade e relação de desempenho do desvio são apresentados na Tabela 8 e discutidos abaixo.

**Tabela 8 – Parâmetros de mérito dos modelos PLS para os atributos sensoriais.**

Parâmetros de mérito		Corpo	Sabor	*Ads.	Acidez	Amargor	*Frag. do pó	*Ar. da bebida	*S. residual	*Q global
Exatidão	RMSEC	0,2536	0,1581	0,1300	0,1467	0,1289	0,1618	0,1733	0,1732	0,1698
	RMSEP	0,2849	0,1313	0,1339	0,1104	0,0996	0,1493	0,1633	0,1545	0,1594
C. de correlação*		0,7988	0,7724	0,8398	0,7986	0,8351	0,7514	0,7533	0,7469	0,7357
Teste Jarque-Bera	JBSTAT	1,4881	1,3041	2,685	1,206	0,5366	3,157	1,7907	3,0236	3,2268
	CRITVAL	5,1203	5,1795	5,2009	5,1795	5,1795	5,1904	5,1904	5,1904	5,1904
RPDcal		1,1771	1,8505	1,8529	1,7291	1,9422	1,7521	1,7772	1,7115	1,7167
RPDval		1,8627	1,2305	1,0856	5x10 <sup>-14</sup>	0,7381	1,0549	1,0152	0,8942	1,0225
Sensibilidade		2,4x10 <sup>-4</sup>	0,0226	0,0018	0,0169	0,0195	0,0228	0,0222	0,0193	0,0223
Sensibilidade Analítica		4,6098	49,865	15,242	35,963	41,289	50,328	49,805	42,049	48,862
Sensibilidade Analítica <sup>-1</sup>		0,2169	0,0201	0,0656	0,0278	0,0242	0,0199	0,0201	0,0238	0,0205
Limite de detecção		0,7159	0,0662	0,2165	0,0918	0,0799	0,0656	0,0663	0,0785	0,0675
Limite de quantificação		2,1693	0,2005	0,6561	0,2781	0,2422	0,1987	0,2008	0,2378	0,2047

\*C. de correlação= coeficiente de correlação; Ads= adstringência; Frag. do pó= fragrância do pó; Ar. da bebida= aroma da bebida; S. residual= sabor residual; Q. global= qualidade global.

Fonte: Acervo do autor (2019).

A exatidão dos modelos quimiométricos pode ser avaliada pelo valor da Raiz Quadrada do Erro Médio de Calibração (RMSEC) e Predição (RMSEP) (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007). Quando estes valores estão próximos um do outro, isto indica que os valores previstos pelo modelo têm uma boa concordância com o método de referência (respostas do “teste de degustação”) e que o número de LVs foi apropriadamente escolhido, pois não há sobre-ajuste ou sub-ajuste (SANTOS; MARÇO; VALDERRAMA, 2013).

Os valores de RMSEP e RMSEC expressam a exatidão dos modelos, mas esses parâmetros podem incorporar erros sistemáticos e aleatórios. Portanto, o coeficiente de correlação é outro indicador de exatidão importante. Este parâmetro consiste no coeficiente de correlação para o ajuste entre os valores de referência (respostas sensoriais obtidas pelo teste de degustação) e as respostas sensoriais previstas pelo modelo PLS. A adstringência e o amargor apresentaram os maiores coeficientes de correlação, em torno de 0,8, enquanto para os demais atributos os coeficientes de correlação estão na faixa de 0,73 a 0,79 (Tabela 8). Para modelos de calibração multivariada elaborados a partir de resultados obtidos com alta variabilidade (como neste caso), um coeficiente de correlação de até 0,7 pode ser considerado satisfatório (SANTOS et al., 2016b; BELTRAME et al., 2016). Além disso, sabe-se que o coeficiente de correlação está diretamente relacionado aos erros embutidos na execução do método de referência, neste caso, o “teste de degustação”. Este método de análise requer a preparação dos cafés por percolação de café torrado e moído para posterior análise e demanda de provadores com um alto nível de experiência em degustação de café, capaz de distinguir e quantificar os atributos sensoriais. Portanto, se este método apresentar altos níveis de erros analíticos, eles possivelmente serão inseridos nos modelos de calibração multivariados modelados, conseqüentemente diminuindo os valores dos coeficientes de correlação. Por fim, este estudo é uma aplicação real, sem simulação de laboratório, com todos os escores dos atributos sensoriais adquiridos durante a produção industrial do café.

A linearidade dos modelos de calibração multivariados desenvolvidos foi avaliada pela distribuição dos erros usando o teste estatístico de Jarque-Bera. Neste teste, quando os valores de JBSTAT são inferiores aos de CRITVAL, considera-se a uma significância de 95% que os resíduos exibem um comportamento aleatório, e isso é uma indicação de linearidade para os modelos PLS (BELTRAME et al., 2016). Analisando os resultados obtidos, todos os modelos apresentaram valores JBSTAT inferiores aos de CRITVAL, confirmando que os erros apresentam um comportamento aleatório e que os dados sensoriais são apropriados para o modelo PLS.

Modelos quimiométricos podem usar a relação de desempenho do desvio (RPD) para avaliar a capacidade preditiva. Os valores de RPD podem ser considerados satisfatórios entre 1,5 e 2,4 e acima, indicando uma boa qualidade preditiva (BOTELHO et al., 2013; POREP; KAMMERER; CARLE, 2015). Na avaliação dos valores de RPD para os conjuntos de calibração, o atributo sensorial corpo foi o que obteve a menor capacidade preditiva (1,17), enquanto, para os demais atributos a RPD foi superior a 1,7, indicando que os modelos PLS apresentam capacidade preditiva satisfatória. Em contrapartida, nos valores de RPD para os conjuntos de validação, o atributo sensorial corporal foi o que obteve o maior valor (1,86), enquanto os demais atributos apresentaram menores valores de RPD.

A sensibilidade e a sensibilidade analítica dos modelos foram avaliadas de acordo com Beltrame et al. (2016), demonstrando que os modelos são altamente sensíveis para prever respostas sensoriais para amostras de café. O inverso da sensibilidade analítica (sensibilidade analítica<sup>-1</sup>) determina a menor diferença de medida de resposta entre as amostras, que pode ser distinguida pelo método, considerando o erro aleatório instrumental como a única fonte de erro (BELTRAME et al., 2016). Assim, os modelos PLS mostraram que é possível distinguir as amostras de café utilizando a espectroscopia NIR com uma diferença nas respostas sensoriais de até 0,2169, 0,0201, 0,0656, 0,0278, 0,0242, 0,0199, 0,0201, 0,0238 e 0,0205 para os atributos corpo, sabor, adstringência, acidez, amargor, fragrância do pó, aroma da bebida, sabor residual e qualidade global, respectivamente.

O limite de detecção é a menor concentração da substância de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada e o limite de quantificação representa a menor concentração da substância de interesse que pode ser quantificada com confiabilidade (BÓQUE; RIUS, 1996; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007b). Todos os limites de detecção foram abaixo de 0,10, exceto para o atributo corpo e para a adstringência (Tabela 8). Os limites de detecção foram maiores para os atributos sabor, acidez, amargor, fragrância do pó, aroma da bebida, sabor residual e qualidade global do que para os atributos corpo e adstringência. Isso pode estar associado ao número de *outliers* e as respostas do método de referência utilizado.

Os limites de quantificação mostraram que as amostras de cafés com respostas sensoriais para o corpo, sabor, adstringência, acidez, amargor, fragrância do pó, aroma da bebida, sabor residual e qualidade global foram inferiores a 2,1693, 0,2005, 0,6561, 0,2771, 0,2422, 0,1987, 0,2878, 0,2378 e 0,2047, respectivamente, podem não ser quantificados com precisão, porque

excedem o limite de quantificação dos modelos PLS. No mesmo sentido, houve menor capacidade de quantificação dos modelos PLS para o atributo corpo (2,17) e adstringência (0,66), enquanto para os demais atributos, melhores desempenhos de quantificação foram obtidos (entre 0,19 e 0,27). O atributo corpo apresentou o menor desempenho na quantificação, mas ainda obteve resultados satisfatórios, uma vez que o café não possui notas sensoriais inferiores a 4,6 para ambas as amostras de cafés.

Com exceção do atributo corpo, os limites de quantificação apresentaram valores variando de 0,2 a 0,6, distanciados dos valores obtidos pelo método sensorial de referência (“teste de degustação”) para os diferentes atributos (escores entre 4,6 - 7,0), demonstrando que os modelos PLS apresentaram alto desempenho para discriminação dos atributos sensoriais dos cafés classificados com diferentes tipos de bebida e graus de torrefação, permitindo a implementação na rotina das indústrias cafeeiras. Embora a classificação de cafés com nota sensorial inferior a 4,5 não seja interessante por estarem abaixo da qualidade mínima exigida por associações como a ABIC, gostaríamos de enaltecer a capacidade dos modelos na quantificação dos atributos sensoriais. Além de permitir a classificação de cafés com qualidade regular e superior, a ferramenta proposta neste estudo permite também identificar um café de qualidade inferior que pode ser comercializado pelo produtor ou por outras indústrias cafeeiras. Muitos cafés são vendidos sem rótulos de pureza e sem qualquer certificação de qualidade. Nesses casos, a ferramenta proposta pode ser testada em novas amostras para identificar se a qualidade desses cafés desconhecidos se enquadra na qualidade regular, superior ou inferior requerida por indústrias de café certificadas.

Embora a predição de atributos sensoriais de amostras de café já tenha sido estudada, existem relatos insuficientes na literatura que mostram o uso da espectroscopia NIR associada ao método PLS para a avaliação sensorial de café torrado e moído comercial e há muitos estudos onde são realizados ensaios de torrefação e produção de café em laboratório. Além disso, diferenciar os atributos sensoriais dos cafés classificados com diferentes tipos de bebidas e graus de torrefação é uma tarefa que exige provadores experientes (ESTEBAN-DÍEZ; GONZÁLEZ-SÁIZ; PIZARRO, 2004a) e, por isso, deve haver uma dificuldade em realizar estudos com este foco. A maioria dos estudos relata a avaliação de *C. arabica* ou *C. canephora* (Robusta), com poucos estudos envolvendo a análise de misturas comerciais dessas espécies, como neste estudo.

Ao longo dos meses, muitos cafeicultores entregam seu produto à indústria, que tenta lidar com a variabilidade na matéria-prima recebida. Nestes cinco meses de coleta, muitos lotes de café

verde beneficiados foram recebidos e utilizados para produzir os cafés comerciais. Desta forma, a indústria tenta manter padronizada a qualidade sensorial das marcas de café. Um aspecto fundamental desta pesquisa foi que os modelos de predição foram construídos a partir dos espectros de 217 amostras de grãos de café industrial adquiridos em diferentes regiões produtoras brasileiras amostradas durante os cinco meses de produção da indústria de café. Esta característica é crucial para demonstrar a viabilidade do NIR para predizer os atributos sensoriais do café moído torrado, uma vez que fornece uma variabilidade realista nos modelos PLS.

### 3.4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que os atributos sensoriais do café comercial, classificados com diferentes tipos de bebidas e graus de torrefação, podem ser previstos pela espectroscopia NIR acoplada à regressão quimiométrica por PLS. Os modelos foram validados pelos parâmetros de mérito demonstrando que os modelos PLS foram sensíveis para diferenciar, detectar, quantificar e prever os atributos sensoriais de amostras de cafés. A metodologia proposta, quando comparada ao “teste de degustação”, é uma alternativa à análise sensorial tradicional do café, que não requer preparação da amostra, não gera resíduos e contribui para a redução de custos, sendo uma ferramenta promissora para o setor cafeeiro. Com base nos resultados de nossos estudos, no futuro, também será possível avaliar outras variedades de café produzidas no Brasil e no mundo, contribuindo para a discriminação rápida e analítica de atributos sensoriais de cafés de diferentes qualidades.

**CAPÍTULO IV** — Discriminação da *Coffea arabica* por tipo de  
bebida utilizando espectros NIR e mínimos quadrados parciais com análise  
discriminante: uma abordagem qualitativa

## 4.1 INTRODUÇÃO

*Coffea arabica* e *Coffea canephora* (Robusta) são as espécies de café mais cultivadas no mundo. Apesar disso, os grãos de *Coffea arabica* são mais apreciados pela maioria dos consumidores, porque resultam em uma bebida de qualidade superior. A diferença entre as espécies de café é perceptiva pela avaliação sensorial, devido ao aroma intenso, menor amargor e menor teor de cafeína associado à composição dos grãos de *Coffea arabica* (GARRETT et al., 2013; BARBIN et al., 2014).

A maioria dos cafés comerciais é formulada por meio de misturas entre grãos de café com diferente qualidade chamados *blends* (FARAH et al., 2006). Essas misturas são produzidas pela combinação de cafés classificados com diferentes tipos de bebidas para obter cafés de diferentes qualidades, com aroma, corpo e sabor equilibrados, resultando em um café de melhor qualidade (FRANCA et al., 2005; TOLEDO et al., 2016).

No Brasil e em outros países, uma classificação para os tipos de bebida que a espécie *Coffea arabica* pode ter é adotada de acordo com a Associação de Cafés Especiais da América (SCA) (LINGLE, 2011). A identificação do tipo de bebida de café é realizada por meio da análise sensorial "prova de xícara", onde provadores especializados na degustação de cafés avaliam as características da bebida extraída do café torrado e moído e classificam o café de acordo com o tipo de bebida. Esta bebida pode ser classificada em uma das seguintes classes: estritamente mole, considerada de melhor qualidade sensorial, mole, apenas mole, dura, riada, rio e rio zona (FRANCA et al., 2005; FARAH et al., 2006).

Um café chamado estritamente mole, tem um sabor muito suave, ligeiramente doce e com baixa acidez. Um café mole tem um sabor suave e levemente adocicado. O café apenas mole tem sabor suave, mas com ligeira adstringência. Um café classificado como bebida dura, tem um sabor ácido, adstringente, áspero e sem doçura, apresentando uma bebida encorpada e agradável. O café com bebida riada, tem um ligeiro sabor típico de iodofórmio ou ácido fênico. O café rio é considerado característico pelo seu sabor desagradável, típico e acentuado, assemelhando-se ao iodofórmio ou ao ácido fênico. Finalmente, um café rio zona tem um sabor e aroma muito acentuados de iodofórmio ou ácido fênico (FARAH et al., 2006).

Considerada uma das bebidas mais consumidas no mundo, o café tem sido cada vez mais investigado pelas propriedades físicas, químicas e sensoriais devido as exigências cada vez mais apuradas dos consumidores (BRESSANELLO, et al., 2017; MARCUCCI et al., 2017; DIAS et al., 2018; MEES et al., 2018). Essas características têm sido utilizadas para discriminar os grãos de café de várias maneiras. Nos últimos anos, estudos relataram a discriminação de grãos de café pelo teor de tocoferol (ALVES et al., 2009), kahweol e cafestol (CAMPANHA; DIAS; BENASSI, 2010), via de beneficiamento dos grãos de café verde (BURATTI et al., 2015), variedade (GARRETT et al., 2013; EL-ABASSY; DONFACK; MATERNY, 2011), origem geográfica e genotípica (MARQUETTI et al., 2016; TOCI et al., 2018) e por marcas de café comercial (SANTOS et al., 2012a), mas um estudo de discriminação de misturas de café classificadas com diferentes tipos de bebida e grau de torrefação ainda não é relatado na literatura.

Diferentes técnicas analíticas têm sido utilizadas para a discriminação de grãos de café. Entre elas, a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) tem emergido como um método alternativo para análises rápidas, não destrutivas e de fácil execução, com mínimo ou nenhum preparo de amostras e ainda com a possibilidade de ser utilizada para discriminação de amostras com diferentes aspectos (LEME et al., 2018). O uso dessa técnica como método analítico tem sido muito aplicado em diversos estudos envolvendo a análise de cafés (RIBEIRO; SALVA; FERREIRA, 2010b; SANTOS et al., 2012a; BURATTI et al., 2015; MARQUETTI et al., 2016; DIAS et al., 2018).

Na discriminação dos grãos de café, as bandas de vibração obtidas na região do infravermelho próximo podem ser favoráveis para avaliar as diferenças entre cada café, como indicado por Santos et al. (2016a). No entanto, para encontrar essas diferenças é necessário utilizar as chamadas ferramentas quimiométricas, que são capazes de diferenciar grupos amostrais diferentes de acordo com alguma característica em particular, como são os casos das discriminações por origem geográfica, variedade ou teor de alguns compostos químicos, conforme discutido anteriormente.

Desta forma, métodos baseados em análises multivariadas são necessários para discriminação de amostras, como foi aplicado neste estudo. Os Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante (PLS-DA) é um método quimiométrico supervisionado que pode ser implementado para classificação de amostras, baseado em Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e Análise de Componentes Principais (PCA), útil para examinar a relação entre duas matrizes

(BARKER; RAYENS, 2003). Assim, usando este método, é possível diferenciar amostras de diferentes classes e prever se elas pertencem ou não à classe modelada. O PLS-DA pode ser utilizado para autenticação e discriminação de amostras, pois permite identificar bandas de absorção características de cada conjunto de amostras e detectar se outras amostras estão sendo previstas de forma incorreta (VALDERRAMA; VALDERRAMA 2016; DIAS et al., 2018).

Os cafés podem ser diferenciados de acordo com o tipo de bebida pela análise sensorial, mas para isso é necessário conhecimento, prática e experiência dos provadores, limitando sua aplicação. Neste estudo, misturas de grãos de café torrado e moído foram analisadas pelo tradicional método “prova de xícara” e separadas em três classes. Cada amostra foi avaliada pela espectroscopia NIR e os espectros obtidos foram correlacionados a cada classe de café e utilizados na construção de um modelo PLS-DA para diferenciar as amostras de café de acordo com o tipo de bebida. A presença de *outliers* nos conjuntos de calibração e validação também foi analisada. O modelo foi validado pela determinação de parâmetros de mérito como exatidão, coeficiente de correlação, especificidade e sensibilidade. Além disso, os gráficos de *scores* e *loadings* foram interpretados.

## 4.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.2.1 AMOSTRAS DE CAFÉ

Os grãos de café verde utilizados são da safra 2016/2017 e 2017/2018. As amostras foram adquiridas por uma indústria de café do estado do Paraná (Brasil). Os *blends* de café relacionadas a diferentes tipos de bebida foram obtidas a partir de variedades *Coffea arabica* cultivadas nos estados de Minas Gerais e Paraná - Brasil. O Paraná está localizado no sul do Brasil e Minas Gerais está localizado na região sudeste do Brasil.

Os grãos de café verde foram secos em secador mecânico até atingirem 12% de umidade. As cascas de café e as impurezas foram separadas dos endospermas saudáveis. O café verde beneficiado foi classificado por um conjunto de peneiras que separa os grãos por forma e tamanho.

Torrefador industrial, laminador, peneira rotativa, triturador de martelo, silos, transportadores pneumáticos e mecânicos pertencem à indústria e foram instalados pela Cia Lilla, empresa de equipamentos para indústrias de café. Os grãos de café verde foram torrados em temperatura entre 225 e 260 °C, sob diferentes intervalos de tempo. O café com torra média foi torrado a 240 °C por 15 min. O café com torra escura foi torrado a 260 °C por 15 min. O café com torra média foi torrado a 255 °C por 13 min.

Durante cinco meses de produção (janeiro a maio de 2017), foram coletadas no total 214 amostras de café torrado moído. A cada dia, as amostras eram coletadas na indústria, e tentou-se obter a maior representatividade possível.

O grau de torrefação (leve, médio e escuro) foi verificada com um colorímetro Minolta (CHROMA METER CR-410, Minolta CO., LTD, Japão) com iluminante padrão D65 e ângulo de zero graus, previamente calibrado com uma cerâmica branca (CR-A44). A luminosidade foi determinada nas amostras de café moído e torrado utilizando um acessório para medida de amostras sólidas. As medições foram realizadas utilizando o sistema CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ). Os resultados de luminosidade das amostras ( $L^*$ ), parâmetro mais relevante na avaliação do grau de torrefação do café sugerido por Belchior, Franca e Oliveira (2016), foram anotados.

A análise granulométrica foi realizada por uma peneira automática (BERTEL Caieiras, BR). Peneiras com aberturas de 0,85 e 0,60 mm foram utilizadas. O procedimento foi realizado utilizando 100 g de café torrado e moído. As análises foram realizadas por 10 min, com o reostato na posição 5.

#### 4.2.2 ANÁLISE SENSORIAL E DETERMINAÇÃO DO TIPO DE BEBIDA

Este estudo foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da UTFPR sob o número de protocolo 2.810.398. A análise sensorial pelo "teste de degustação" foi realizada por dois provadores treinados em uma indústria de café, situada no estado do Paraná (Brasil). Todas as avaliações foram realizadas em uma sala livre de odores sob luz fluorescente, onde a temperatura foi mantida a 22 °C e 55 a 75% de umidade com condicionadores de ar.

As avaliações sensoriais das amostras de café foram realizadas de acordo com Lingle (2011). Os extratos de café foram preparados por percolação utilizando 100 g de grãos de café torrado e moído para 1000 mL de água filtrada a 92 °C, utilizando um termômetro digital para controle de temperatura (Incoterm - modelo 9791.16.1.00). Um porta-filtro e um bule doméstico foram usados. A água foi adicionada continuamente no centro do pó de café, sem interrupções. Xícaras de porcelana livres de odores estranhos foram usadas para acondicionar a bebida e água mineral à temperatura ambiente (22 °C) foi servida em copos de plástico entre as análises individuais de cada café. Um padrão de café com o tipo de bebida de cada bebida foi previamente preparado e utilizado quando havia dúvida entre os provadores. As bebidas de café foram testadas duas a quatro vezes até que os provadores definissem o tipo de bebida da amostra. As análises sensoriais foram realizadas por dois provadores oficiais com mais de 20 anos de experiência na avaliação de bebidas de café. Esses profissionais avaliaram as características de cada café e diferenciaram as amostras de acordo com o tipo de bebida/mistura.

#### 4.2.3 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

As amostras de café torrado e moído foram armazenadas em um frasco âmbar à temperatura ambiente até a aquisição dos espectros NIR. As medidas espectrais foram realizadas no modo de leitura por reflectância difusa em um equipamento microNIR (MicroNIR™ 1700, JDSU *Uniphase Corporation*), empregando-se um acessório para medida de amostras sólidas. Este equipamento permite a varredura *online* para a região entre 910 até 1676 nm, com um intervalo constante de 6,2 nm. A medida do branco foi realizada utilizando-se um padrão de reflectância NIR (*Spectralon™*) com um coeficiente de reflexão difusa de 99%, enquanto que uma referência escura (zero – para simular não-reflexão) foi obtida com a lâmpada apagada.

#### 4.2.8 CONSTRUÇÃO DO MODELO PLS-DA

Todo o pré-processamento dos espectros e a construção do modelo PLS-DA foram realizados no *software* MATLAB R2007B (The MathWorks Inc., Natick, EUA). O pré-processamento foi realizado nos espectros obtidos por reflectância. Todos os espectros de amostras de café obtidos por reflectância foram transformados em absorbância e passados pela correção do espalhamento multiplicativo (ISAKSSON; NAES, 1988). As linhas de base foram corrigidas através do algoritmo de linha de base da PLS Toolbox e foram suavizadas usando o algoritmo Savgol (SAVITZKY; GOLAY, 1964) com 5 pontos e polinômio de primeira ordem.

O PLS-DA é um método de reconhecimento de padrões supervisionado usado para dados de primeira ordem, como os espectros NIR. O PLS-DA usa informações prévias de amostras na decomposição dos dados em *scores* e *loadings*, onde os *scores* carregam as informações sobre as amostras e os *loadings* trazem informações sobre as variáveis. Neste método, é necessário organizar os vetores de dados em matriz, conforme realizado no presente estudo. Assim, a matriz **X** composta pelos espectros NIR foi então correlacionada a um vetor **Y** que continha as informações sobre o tipo de bebida de café/classe (GELADI; KOWALSKI, 1986; BARKER; RAYENS, 2003).

O modelo PLS-DA foi construído utilizando 160 e 54 amostras para calibração e validação, respectivamente, todas selecionadas pelo algoritmo de Kenstone (KENNARD; STONE, 1969). Os dados do NIR foram centrados na média e o número de variáveis latentes (LVs) foi escolhido com base no menor valor encontrado para o Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV) (BRERETON, 2000), por meio da validação cruzada em blocos contínuos de 10 amostras, utilizando no máximo 20 LVs. Além disso, uma análise para a identificação de *outliers* foi aplicada ao modelo e os gráficos de *scores* e *loadings* foram avaliados.

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CAFÉ

Durante o peneiramento do café verde, existem duas maneiras de classificar os grãos: grão “moca” ou grão achatado. O grão “moca” tem formato oblongo e representa um café com desenvolvimento inadequado, onde há apenas uma semente por fruto que se desenvolveu ocupando o espaço da outra semente. Ao contrário, o café achatado é um grão com desenvolvimento adequado e contém duas sementes no fruto e refere-se aos grãos de qualidade superior. As medições das telas das peneiras utilizadas nesta classificação são dadas em frações de 1/64 polegadas e o número da peneira corresponde ao numerador da fração. Por exemplo: n° 20 representa uma peneira de 20/64 polegadas. A variedade Dura/Riada foi separada por peneiras 15/16 e a Riada/Rio foi separada pela peneira 09/10. Apenas a bebida Riada/Rio continha grãos classificados como “moca”.

Os valores de luminosidade ( $L^*$ ), que variam de 0 (luminosidade nula) a 100 (luminosidade máxima), representam um parâmetro potencial para determinar o grau de torrefação de cafés (BELCHIOR; FRANCA; OLIVEIRA, 2016). Das 214 amostras de café, 87 amostras foram classificadas com torra clara ( $L^*$  entre 45 e 55), 42 como torra escura ( $L^*$  entre 35 e 45) e 85 com torra média ( $L^*$  entre 40 e 50).

As amostras de café apresentaram granulometria muito semelhante, com uma prevalência de partículas na faixa de 0,85 a 0,60 mm. Os resultados mostraram que de cada 100 g de amostra analisada, 80 a 92% da amostra foi classificada com granulometria de 0,60 mm.

### 4.3.2 AVALIAÇÃO DO TIPO DE BEBIDA DE CAFÉ

As mesmas amostras de café torrado e moído foram avaliadas pelos provadores treinados utilizando o “teste de degustação” e separadas de acordo com o tipo de bebida em três classes: as

amostras com torra clara foram classificadas como bebida Dura/Riada (classe 1), as amostras de torra escura foram classificadas como bebida Dura/Riada (classe 2), mas, com maior grau de torrefação, e as amostras de torra média foram identificadas como bebida Riada/Rio (classe 3).

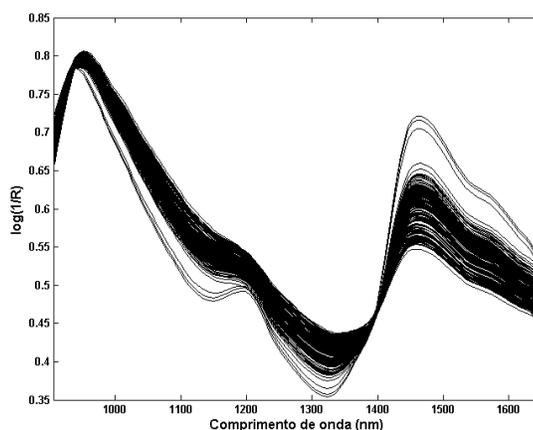
#### 4.3.3 MODELO PLS-DA PARA DISCRIMINAÇÃO DE AMOSTRAS DE CAFÉ

No PLS-DA, a matriz  $\mathbf{Y}$  possui as informações sobre as classes de amostra, sabendo que o número de colunas é idêntico ao número de classes, cada classe possui uma coluna em  $\mathbf{Y}$ . Por exemplo, no caso de cinco classes de amostras e uma amostra a ser prevista na classe 3, o valor de  $\mathbf{y}$  para esta amostra seria  $\mathbf{y} = \{0\ 0\ 1\ 0\ 0\}$ , indicando que a classe de amostra pertence à classe 3 e não às outras. Portanto, cada classe pode ter valores de 0 ou 1, o que posteriormente indica se a amostra pertence ou não à classe. No entanto, os valores previstos pelo modelo PLS-DA não são idealmente zero e um, mas na maioria das vezes, próximos a estes (BARKER; RAYENS, 2003; BASSBASI et al., 2014).

Em classes modeladas pelo PLS-DA, um valor limite, conhecido como *threshold*, é calculado entre os valores previstos. As amostras previstas acima deste valor limite indicam que elas pertencem à classe modelada, enquanto as amostras abaixo deste limite indicam que não pertencem à classe modelada (BARKER; RAYENS, 2003; MASOUM et al., 2006).

Utilizando a espectroscopia NIR, um vetor de respostas instrumentais foi obtido a partir do espectro NIR de cada amostra de café. Esses espectros são apresentados na Figura 13. O melhor modelo de discriminação foi construído com os dados centrados na média, utilizando 20 variáveis latentes selecionadas com base no valores do RMSECV e 100% da variância explicada em  $\mathbf{X}$  e 74,67% da variância explicada em  $\mathbf{Y}$ . Na literatura, um estudo recente relatou a construção de modelos PLS-DA para discriminação de amostras de café por características sensoriais, com variância explicada em  $\mathbf{Y}$  (62,7%) inferior à utilizada neste estudo (BELCHIOR; FRANCA; OLIVEIRA, 2016).

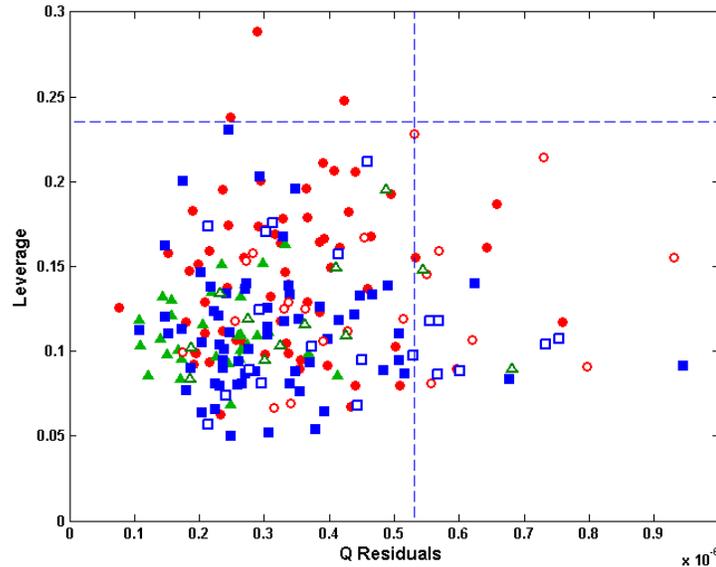
Figura 12 – Espectros NIR das amostras de café.



Fonte: Acervo do autor (2019).

A presença de *outliers* em modelos de calibração multivariada como o PLS-DA reduz a capacidade preditiva do modelo, que pode classificar amostras de uma classe pertencente a outra classe. Conjuntos de calibração e validação foram analisados de acordo com os testes de leverage e *Q Residuals* para identificação de *outliers*. O *leverage* representa o quanto uma amostra está longe do centro das outras, enquanto o *Q Residuals* representa os resíduos espectrais não modelados (ALVES; VALDERRAMA, 2015). Na Figura 14, o resultado deste teste é apresentado. Apesar de algumas amostras possuírem altos valores de *leverage* e *Q Residuals*, nenhuma amostra apresentou valores altos de *leverage* e *Q Residuals* simultaneamente, demonstrando que nenhuma amostra foi identificada como *outliers*.

Figura 13 –  $Q$  Residuals versus leverage para o modelo PLS-DA.



(●) amostras classe 1 na calibração. (○) amostras classe 1 na validação. (▲) amostras classe 2 na calibração. (△) amostras classe 2 na validação. (■) amostras classe 3 na calibração. (□) amostras classe 3 na validação.

Fonte: Acervo do autor (2019).

#### 4.3.4 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE PREDITIVA DO MODELO PLS-DA

A exatidão de modelos de calibração multivariada pode ser avaliada pela similaridade entre os valores do erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV), erro médio quadrático de predição (RMSEP) e calibração (RMSEC) (VALDERRAMA; VALDERRAMA, 2016). Os resultados desses parâmetros são apresentados na Tabela 9. A proximidade destes valores indica que o número de variáveis latentes foi escolhido de forma adequada e que o modelo não apresenta sobre-ajuste ou sub-ajuste. Na avaliação destes parâmetros de validação, espera-se que os valores gerados sejam os mais próximos possíveis, isto porque sugere-se que a classe estimada pelo modelo de predição apresenta uma boa concordância com a classe de café determinada pelo método de referência (análise sensorial).

Em geral, é possível notar também que os erros associados ao modelo foram menores para as classes de café 1 e 2 (entre 0,18 a 0,30) quando comparados aos erros de regressão para a classe de café 3 (entre 0,29 a 0,47). No entanto, todas as classes apresentaram valores considerados baixos

para o modelo de classificação desenvolvido. Resultados muito semelhantes foram obtidos por Marquetti et al. (2016) que estudaram a discriminação geográfica e genotípica de cafés verdes.

**Tabela 9 – Desempenho do modelo PLS-DA.**

Parâmetros de mérito	Amostras de cafés		
	Classe 1	Classe 2	Classe 3
RMSECV	0,307	0,281	0,473
RMSEP	0,238	0,222	0,366
RMSEC	0,203	0,188	0,292
Coefficiente de correlação ( $R^2$ )	0,826	0,779	0,648

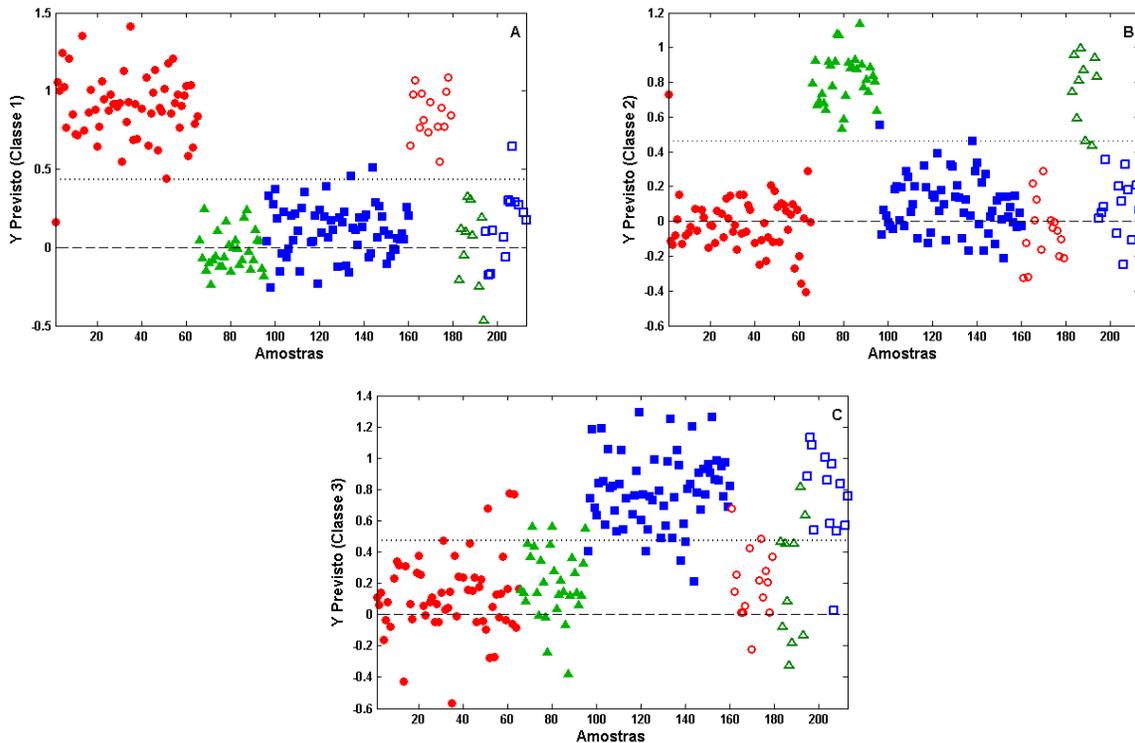
Fonte: Acervo do autor (2019).

O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) fornece informações sobre a qualidade do ajuste do modelo. No entanto, em contraste com a calibração univariada, os coeficientes de correlação superiores a 0,95 nos modelos de calibração multivariada não são incomuns. Valores de correlação próximos a 0,60, quando os modelos são de calibração multivariada, são considerados satisfatórios em muitos casos (HASHIMOTO et al., 2018). A classe de café 1 apresentou o maior coeficiente de correlação (0,826), seguida pela classe 2 (0,779) e pela classe 3 (0,648). Portanto, pode-se afirmar que todas as classes de café apresentaram correlação aceitáveis entre os valores de referência (teste de degustação) e os valores preditos pelo modelo NIR/PLS-DA, conforme apresentados. É possível observar que houve boa correlação na classificação das amostras de classe 1 e ligeiramente menor nas demais classes. Além disso, é importante considerar que este estudo é uma aplicação real, para discriminar amostras de café de uma produção de café industrial, sem simulação em laboratório. Adicionalmente, a análise sensorial utilizada como método de referência é uma análise com alta variabilidade na execução, muito subjetiva e sujeita a diversas fontes de erro, conforme descrito por Feria-Morales, (2002), Esteban-Díez, González-Sáiz e Pizarro (2004a) e Alvarado e Linnemann (2010).

O valor limite (*threshold*) de um modelo PLS-DA é importante para verificar se amostras de outras classes estão sendo previstas na classe modelada (ALVES; VALDERRAMA, 2015). Na Figura 15 é apresentada a distribuição das amostras de calibração e validação das três classes de café, separadas pelo valor limite estabelecido pelo modelo PLS-DA. Para as três classes de café,

pode-se observar uma clara separação entre as classes. Também é possível verificar que mais amostras das classes 2 e 3 foram previstas incorretamente do que as da classe 1 (mais amostras acima da linha tracejada - *threshold*) contribuindo para os menores coeficientes de correlação obtidos para as classes 2 e 3 em relação à classe 1 (Tabela 9 e Figura 15).

**Figura 14 – Distribuição das amostras de calibração e validação nas classes 1 (A) 2 (B) e 3 (C).**



(●) amostras classe 1 na calibração. (○) amostras classe 1 na validação. (▲) amostras classe 2 na calibração. (△) amostras classe 2 na validação. (■) amostras classe 3 na calibração. (□) amostras classe 3 na validação.

Fonte: Acervo do autor (2019).

A Figura 15 mostra como as amostras são distribuídas nas classes modeladas. A partir desta distribuição, é possível determinar a sensibilidade e especificidade do modelo. A sensibilidade do modelo corresponde à sua capacidade de prever corretamente todas as amostras de validação de uma determinada classe e refere-se ao número de amostras esperadas na classe, dividido pelo número de amostras efetivamente presentes na classe. Se todas as amostras de validação de uma determinada classe forem classificadas corretamente, a sensibilidade do modelo

para essa classe será igual a 1 (DIAS et al., 2018). Para o modelo construído, a sensibilidade para a classe de café 1 foi igual a 1,0, mostrando que todas as amostras dessa classe foram corretamente preditas. Para as classes 2 e 3, a sensibilidade do modelo forneceu valores de 0,900 e 0,923, respectivamente, indicando que o modelo não foi capaz de classificar corretamente todas as amostras dessas classes de café, contudo a classificação foi superior a 90%.

A especificidade corresponde à previsão incorreta de amostras de validação de outras classes em uma determinada classe e refere-se ao número de amostras previstas que não são da classe, dividido pelo número real de amostras que não pertencem à classe. Se o modelo não apresentar erros de previsão, a especificidade do modelo será igual a 1 (ALVES; VALDERRAMA, 2015). No modelo PLS-DA desenvolvido, para a classe de café 1, a especificidade foi igual a 0,957, enquanto para as classes 2 e 3 foram obtidos valores de 1,000 e 0,840, respectivamente. Portanto, nenhuma amostra de validação das classes 1 e 3 foram previstas na classe de café 2. Por outro lado, valores de especificidade menores que 1,0 para as classes 1 e 3 demonstraram que tiveram amostras de outras classes sendo previstas nessas classes.

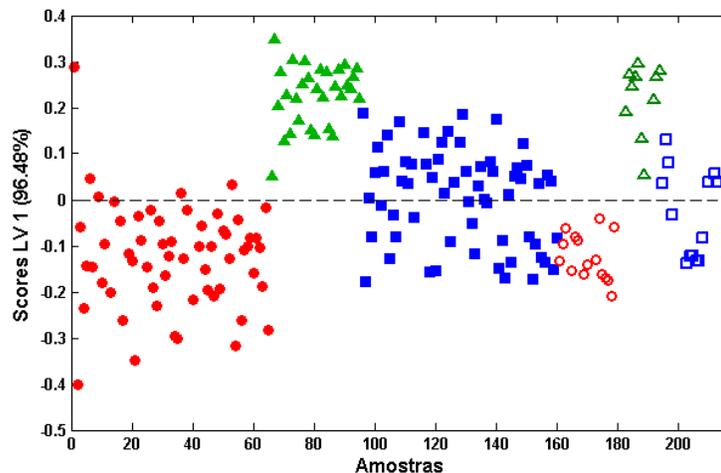
As menores capacidades de diferenciação para as três classes de café podem estar associadas aos *blends* de café utilizados na indústria. A similaridade entre os grãos de café utilizados nos *blends* pode ter diminuído a capacidade do modelo PLS-DA em classificar corretamente todas as amostras quanto ao tipo de bebida, uma vez que as três classes de café possuem características comuns. Comparando alguns dos resultados de especificidade e sensibilidade em torno de 0,70 obtidos por Belchior, Franca e Oliveira (2016) para discriminação de cafés com os do presente estudo, houve uma maior habilidade do modelo para discriminação das amostras deste estudo. Todas as classes de café têm a bebida Riada em comum na composição das misturas, mas com diferentes graus de torrefação. As classes de café 1 e 2 são o mesmo *blend*, um com torra clara e a outro com torra escura, respectivamente. Essa composição semelhante dos grãos pode ter influenciado a capacidade de discriminação do modelo PLS-DA, reduzindo a sensibilidade para identificar e classificar as classes de café 2 e 3.

#### 4.3.5 SCORES E LOADINGS NA DISCRIMINAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CAFÉ

Outra alternativa para avaliar as diferenças entre as classes amostrais, como os cafés classificados em diferentes tipos de bebidas, é interpretar os gráficos de *loadings* e *scores*, que permitem associar quais possíveis compostos do café tiveram absorção na região do infravermelho próximo.

Os *scores* do modelo PLS-DA são apresentados na Figura 16, onde, por meio deste gráfico, pode-se observar que houve uma separação entre as classes de café. Os resultados indicaram que as amostras de café pertencentes a classe 1 são alocadas na parte negativa da variável latente 1 (LV1), enquanto que as amostras da classe de café 2, estão na parte positiva de LV1. As amostras de café da classe 3 foram discriminadas por estarem entre as duas partes, ou seja, na parte negativa e na parte positiva da LV1.

Figura 15 – Scores da primeira variável latente do modelo PLS-DA.



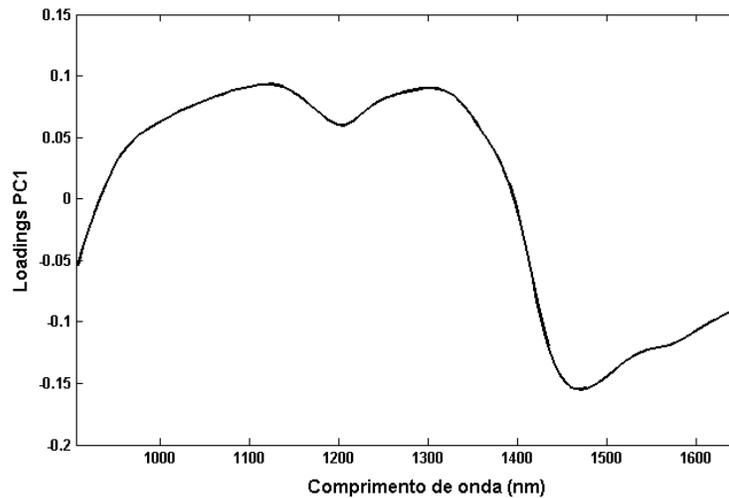
(●) amostras classe 1 na calibração. (○) amostras classe 1 na validação. (▲) amostras classe 2 na calibração. (△) amostras classe 2 na validação. (■) amostras classe 3 na calibração. (□) amostras classe 3 na validação.

Fonte: Acervo do autor (2019).

Para interpretação das regiões espectrais responsáveis pela diferenciação das classes de café, o gráfico dos *loadings*, apresentado na Figura 17 foi utilizado. A região do NIR entre 950 – 1400 nm contribui para a discriminação das amostras de café da classe 2. Por outro lado, a região

NIR entre 1400 – 1650 nm é a responsável pela discriminação das amostras de café da classe 1. No caso do café da classe 3, o que foi responsável por discriminar esta classe é um sinal intermediário referente às absorções tanto na parte positiva quanto na parte negativa dos *loadings*. Na região do NIR entre 950 – 1400 nm existem absorções relativas a componentes do café tais como carboidratos, água, lipídeos, ácido clorogênico, cafeína e ligações de RNH, ROH, H<sub>2</sub>O e ->CH<sub>3</sub>. Na região do NIR entre 1400 – 1650 nm houve absorções relativas a componentes como carboidratos, lipídeos, proteínas, aromáticos, cafeína e a ligações de H<sub>2</sub>O, CH, >CH<sub>3</sub>, >CH<sub>2</sub>, e -CH<sub>3</sub>. Estas regiões de absorção relacionadas aos componentes e ligações de grupos químicos do café já foram reportadas previamente por outros autores que utilizaram o NIR na análise de café (OSBORNE et al. 1993; RIBEIRO et al., 2011 e BARBIN et al., 2014) e corroboram com os resultados encontrados para as amostras de café analisadas.

**Figura 16 – Loadings do modelo PLS-DA.**



Fonte: Acervo do autor (2019).

Ao analisar os resultados de absorção na região NIR, devemos considerar as regiões conforme as amostras foram distribuídas no gráfico de *scores* (Figura 16). A classe 1 está na parte negativa dos *scores* e, logo teoricamente, a intensidade da absorção dos compostos para esta classe é menor, enquanto que para a classe 2 é maior e para a classe 3 é intermediária. Mesmo estando na parte negativa dos *scores*, as amostras classe de café 1 apresentaram absorção e conseqüentemente

vibrações com maior intensidade para alguns componentes importantes do café como ácido clorogênico e água, enquanto a classe 2 apresentou estas absorções e vibrações em menores intensidades, provavelmente relacionado ao processo de torração mais intenso realizado nesta classe de grãos, e que leva a diminuição do teor de água (PITTIA; NICOLI, SACCHETTI., 2007; BAGGENSTOSS et al., 2008) e de ácido clorogênico (HECIMOVIC et al., 2011; VIGNOLI et al., 2014), como reporta a literatura. A vibração relacionada à proteína foi perceptiva para a classe 2, o que pode estar associado à reação de *Maillard* mais intensa nesses grãos do que nas demais classes.

Considerando esses aspectos, foi possível associar que os cafés com maiores graus de torrefação (classe 2), tiveram absorções em regiões de menor comprimento de onda (1200 a 1220 nm), quando comparados a cafés menos torrados (classe 1), que apresentaram absorções em regiões de maior comprimento de onda (1460 a 1480 nm). No caso da terceira classe de café, com nível de torrefação intermediário, todos os comprimentos de onda contribuíram para essas absorções, demonstrando que componentes como água e ácido clorogênico estão possivelmente presentes nos grãos desta classe.

Para confirmar essas considerações, os resultados obtidos por Esteban-Díez et al. (2004b) corroboram com os resultados do presente trabalho, indicando que há uma relação entre a cor do café torrado e sua composição química, que pode ser detectada pelo infravermelho próximo. Além disso, Ribeiro et al. (2010b) utilizaram o método PLS-DA para classificar cafés analisados por espectroscopia de infravermelho médio (MIR). Esses autores observaram que o método PLS-DA permitiu a discriminação do café utilizando o grau de torrefação e que a combinação de PLS-DA e MIR permitiu associar um maior conteúdo lipídico e menor teor de água em cafés com torra clara e média quando comparado ao café com torra escura, o que corrobora os resultados encontrados no presente estudo, indicando que cafés torrados podem não apresentar bandas de absorção de água. Assim, pode-se afirmar que, mesmo em cafés classificados como sendo de mesmo tipo de bebida, o grau de torrefação utilizado pode alterar drasticamente a composição química dos grãos de café, levando a diferenças detectadas pela espectroscopia NIR quando associada à análise quimiométrica.

Como verificou-se que o potencial de discriminação varia conforme o grau de torrefação, a eficiência do método proposto possivelmente deve aumentar se houver uma padronização do grau

de torrefação das amostras. Dessa maneira, outras diferenças importantes em termos de discriminação poderão ser evidenciadas.

#### 4.4 CONCLUSÃO

O modelo de predição baseado em mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA) associado a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) mostrou que o método desenvolvido apresenta grande potencial para identificação e diferenciação de *blends* de cafés torrado e moído classificados sensorialmente com diferentes tipos de bebida, mesmo em cafés similares e somente com grau de torrefação diferente, possibilitando uma análise rápida sem qualquer preparação de amostra. A análise sensorial foi realizada e as amostras de café foram divididas em três classes. Testes para identificar *outliers* nos conjuntos de calibração e validação de dados sensoriais não identificaram tais amostras, o que indicou uma boa capacidade preditiva do modelo. O modelo PLS-DA permitiu a classificação correta de todas as amostras de café na classe 1, com sensibilidade igual a 1, enquanto que para as classes 2 e 3, a sensibilidade foi em torno de 0,9.

Influências significativas relacionadas à luminosidade do café foram observadas no modelo. O café com torra escura (classe 2) apresentou bandas de absorção para compostos como água e ácido clorogênico com menor intensidade, enquanto os cafés menos torrados (classes 1 e 3) apresentaram bandas de absorção no NIR para esses compostos com maior intensidade. Esse comportamento foi atribuído ao processo de torração mais intenso nos grãos da classe 2 que possivelmente modificaram a composição química e, conseqüentemente, a concentração desses compostos. Portanto, a metodologia proposta pode ser considerada uma contribuição relevante para a discriminação de cafés por tipo de bebida, uma vez que proporciona uma maneira simples, rápida, não destrutiva e eficiente de analisar diretamente cafés torrados e moídos, identificando os tipos de bebida estudados.

**CAPÍTULO V— Análise multi-bloco utilizando ComDim: relação  
entre parâmetros físico-químicos, propriedades sensoriais e qualidade da  
bebida de cafés comerciais com as espectroscopias de  $^1\text{H-NMR}$  e NIR**

## 5.1 INTRODUÇÃO

Os grãos de café são uma das *commodities* agrícolas mais comercializadas no mundo (ICO, 2018; USDA, 2018). As duas principais espécies cultivadas são a *Coffea arabica* (cerca de 70% do mercado) e a *Coffea canephora* (variedade Robusta). A bebida extraída dos grãos de café é uma das mais populares no mundo. O Brasil é o maior produtor, bem como um dos maiores consumidores de café (RIBEIRO et al., 2017; ICO, 2018; USDA, 2018).

O consumo de café aumentou nos últimos anos estimulado pelos avanços feitos em termos de qualidade do produto. De 2014 para 2018, o consumo mundial de café elevou-se de 145,637 para 163,589 milhões de sacas de 60 kg (USDA, 2018). Cafés comerciais são muitas vezes produzidos misturando-se cafés com diferentes qualidades e proporções, para satisfazer as demandas do mercado e do consumidor. Esse procedimento pode aumentar a qualidade e o valor comercial do produto final e padronizar suas características de acordo com a definição da indústria (CONSONNI; CAGLIANI; COGLIATI, 2012). Uma vez que o controle de qualidade na indústria de café torrado não depende somente da avaliação das propriedades sensoriais do café, é importante realizar análises adicionais, como a determinação da umidade, cor, granulometria e tempo de infusão, para fornecer informações úteis relacionadas ao padrão de identidade e qualidade de cada produto e a estabilidade no armazenamento (BRASIL, 2010; ABIC, 2017). Além disso, a avaliação destes parâmetros de controle permite uma maior padronização do produto final através do acompanhamento do processo de fabricação dos cafés.

Os requisitos de qualidade do café estão relacionados com a origem do grão, processo pós-colheita, processamento industrial (torrefação e moagem) e as propriedades sensoriais (TOLEDO et al., 2016). A crescente conscientização dos consumidores quanto à qualidade e segurança dos alimentos exigiu o desenvolvimento de métodos analíticos específicos. Neste sentido, a espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) e a de Ressonância Magnética Nuclear de 1 Hidrogênio ( $^1\text{H-NMR}$ ) já demonstraram sua capacidade: várias matrizes de alimentos foram investigadas com sucesso pelo NIR (POREP; KAMMERER; CARLE, 2015; ROSA et al., 2017) e pela  $^1\text{H-NMR}$  (MONAKHOVA; KUBALLA; LACHENMEIER, 2013), reforçando assim o papel fundamental desempenhado por essas técnicas em procedimentos de avaliação de qualidade.

Contudo, a aplicação da  $^1\text{H-NMR}$  na análise de café é ainda muito limitada comparada a espectroscopia NIR.

A obtenção de informações sobre a composição química de amostras como o café por estes métodos analíticos é de grande interesse para a indústria e para os pesquisadores, porque informações moleculares (obtidas pelo NIR) e estruturais (obtidas pela  $^1\text{H-NMR}$ ), podem ser identificadas por estas técnicas. A espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$ , em particular, tem a capacidade de elucidar estruturas químicas e foi demonstrado que diferentes produtos podem ser caracterizados quimicamente com exatidão por ela (OHMENHAEUSER et al., 2013; MONAKHOVA et al., 2015). Recentemente, muitas substâncias do café torrado foram identificadas pela espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$  (TOCI et al., 2018), contudo nenhuma associação entre os parâmetros físico-químicos, as propriedades sensoriais e as informações espectrais do NIR foi estudada em conjunto, principalmente se tratando de misturas de café comercial com conhecimento sobre a qualidade da bebida a priori.

A aplicação da espectroscopia NIR e da  $^1\text{H-NMR}$  dependem de ferramentas quimiométricas para melhor interpretação dos resultados. O uso da espectroscopia NIR combinada com a quimiometria na análise de café é crescente e diversos estudos publicados mostram sua capacidade (MEES et al., 2018), pois a técnica inclui muitas vantagens: rápida (1 min ou menos de análise por amostra), não destrutiva, adequada para uso em linha, quase universal, exige o mínimo de preparação de amostras e é uma técnica multi-analítica, permitindo que várias determinações sejam feitas simultaneamente (PASQUINI, 2003). Em contraste, a espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$  acoplada a quimiometria também tem demonstrado sua capacidade na análise de muitos produtos, incluindo o café (MONAKHOVA; KUBALLA; LACHENMEIER, 2013; TOCI et al., 2018). A espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$  representa uma técnica eletiva capaz de monitorar diferentes classes de compostos químicos simultaneamente com um único experimento, sem qualquer processo de purificação ou derivatização da amostra, como outras técnicas requerem. A análise de  $^1\text{H-NMR}$  é muito reprodutível, rápida (CAGLIANI et al., 2013), utiliza pequenas quantidades de amostra, evita a produção de resíduos tóxicos, não é destrutiva e gera múltiplos dados de um único espectro (RIBEIRO et al., 2017).

Atualmente, as determinações de controle de qualidade na indústria de café torrado são realizadas por analistas no caso dos parâmetros de qualidade e por especialistas em degustação de café quando se trata das propriedades sensoriais, cuja resposta é subjetiva e muitas vezes não é

unânime (CONSONNI; CAGLIANI; COGLIATI, 2012). Por outro lado, uma ferramenta analítica objetiva que permita a determinação da composição química, das propriedades sensoriais e dos parâmetros de qualidade do café torrado e moído será particularmente atraente e confiável e por isso concentramos esta ideia como objetivo deste estudo.

O presente trabalho descreve, pela primeira vez, a correlação entre resultados de  $^1\text{H-NMR}$  com o tipo de bebida, propriedades sensoriais, parâmetros de qualidade e espectros NIR usando a uma abordagem baseada no método multi-bloco (Análise de Componentes Comuns e de Pesos Específicos - CCSWA, cujo algoritmo foi chamado ComDim do inglês *Common Dimension*) (QANNARI et al., 2000) no café torrado e moído comercial, afim de identificar as substâncias presentes nos diferentes tipos de bebidas e correlacionar esses compostos com as propriedades sensoriais, parâmetros de qualidade e absorções na região do NIR.

## 5.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.2.1 REAGENTES

Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma Aldrich, com exceção dos solventes deuterados que foram adquiridos da Eurisotop.

### 5.2.2 AMOSTRAS E PROCESSO DE TORREFAÇÃO

O café verde da safra brasileira de 2016/2017 e 2017/2018 foi beneficiado e torrado por uma indústria de café do Paraná (Brasil) certificada pela ABIC (Associação Brasileira da Indústria de Café). Os grãos de cafés foram colhidos em diferentes fazendas do Brasil localizadas no Paraná (Sul do Brasil), Minas Gerais e Espírito Santo (Sudeste do Brasil). As amostras utilizadas são

*blends* das espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (var. Robusta), produzidas com grãos de diferentes qualidades, classificadas como bebida Dura, Riada e Rio.

As amostras foram torradas em um torrador industrial (HB-30 and HBE-30 - Cia Lilla), utilizando um programa de temperatura de 240 °C (15 min) para o *blend* de café tradicional Dura/Riada, 260 °C (15 min) para o café Dura/Riada extra forte, 255 °C (15 min) para o café Riada/Rio extra forte e 210 °C (20 min) para o café superior Dura tipo 5/6-17/18 - Robusta tipo 5/6. O *blend* de café Dura/Riada foi utilizado para produção do café com torra média (tradicional) e com torra escura (extra forte). Ao todo, foram coletadas 48 amostras de café de janeiro a maio de 2017.

### 5.2.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

As amostras de café torrado e moído tiveram os parâmetros de controle de qualidade analisados pelos métodos de referência utilizados na indústria cafeeira. Os procedimentos para avaliação da granulometria, teor de umidade, cor e tempo de infusão são descritos nos itens 2.2.4, 2.2.5, 2.2.6. e 2.2.7 no capítulo II, respectivamente, e por isso não apresentados aqui.

### 5.2.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES SENSORIAIS

A fragrância do pó, aroma da bebida, acidez, amargor, sabor, corpo, adstringência e sabor residual e qualidade global das amostras foi determinada através da metodologia descrita no item 3.2.7 do Capítulo III, conforme recomendações da ABIC e de diretrizes nacionais (BRASIL, 2010) e internacionais (LINGLE, 2011; SCA, 2018). Além disso, a análise sensorial permitiu discriminar as amostras conforme o tipo de bebida, como é descrito no Capítulo IV, e estas informações também foram utilizadas. Este trabalho foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da UTFPR sob o número de protocolo 2.810.398.

### 5.2.5 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NIR

As 48 amostras de café torrado e moído foram analisadas no equipamento microNIR (MicroNIR – JDSU) que opera na região de 900 a 1650 nm, conforme a metodologia descrita nos itens 2.2.8, 3.2.9 e 4.2.3 dos Capítulos II, III e IV, respectivamente. Os espectros de refletância foram transformados em absorbância, passaram pela correção de espalhamento multiplicativo (ISAKSSON; NAES, 1988), tiveram a linha de base corrigida pelo algoritmo baseline do PLS Toolbox e foram suavizados pelo algoritmo Savgol (SAVITZKY; GOLAY, 1964) com 5 pontos e polinômio de primeira ordem. Este pré-processamento dos espectros NIR foram realizados no *software* MATLAB R2007B (The MathWorks Inc., Natick, Estados Unidos da América).

### 5.2.6 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE <sup>1</sup>H-NMR.

Esta parte do trabalho tem sido realizada em colaboração com a Universidade de Bolonha localizada na Itália, por meio da pesquisadora Dra. Manuela Mandrone e do professor Dr. Ferruccio Poli.

#### 5.2.6.1 Preparo de amostras para análise metabolômica por <sup>1</sup>H-NMR.

Cem miligramas de café torrado e moído foram extraídos com 1,5 mL de tampão fosfato (90 mM, pH 6,0) em D<sub>2</sub>O contendo 0,01% de padrão interno TMSP (sal de sódio (trimetilsilil) propiônico-2,2,3,3 ácido-d<sub>4</sub>) por aquecimento durante 1h com temperatura controlada de 90 °C. Após este período as amostras foram centrifugadas por 10 min (1700 × g) e 700 μL do sobrenadante foi transferido para tubos de RMN para análise posterior.

### 5.2.6.2 Análise de $^1\text{H}$ -NMR.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram adquiridos a 25 °C em um espectrômetro de RMN Varian 14,4 T (600,13 MHz, operando na frequência do  $^1\text{H}$ ) equipado com uma sonda de ressonância tripla de alto sampo. Água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) foi usada para efetuar o “lock” do campo magnético. O tempo de relaxação foi de 2,0 s, o pulso observado de 5,80  $\mu\text{s}$ , com 256 “scans” resultando em um tempo de aquisição de 16 min e a largura espectral  $\delta$  16,0. Uma sequência de pré-saturação foi usada para suprimir o sinal residual de  $\text{H}_2\text{O}$  em 4,83 ppm (potência 22 Hz, atraso de pré-saturação 2s).

### 5.2.6.3 Processamento dos dados de $^1\text{H}$ -NMR para análise multivariada

Os decaimentos livres de indução (FID do inglês, *Free induction decays*) foram submetidos a transformada de Fourier. As fases dos espectros resultantes foram ajustadas, as linhas de base foram corrigidas e os espectros calibrados utilizando o sinal do TMS como 0,0 ppm. As intensidades espectrais foram reduzidas para regiões integradas com larguras de  $\delta$  0,04 correspondentes à região de  $\delta$  0,0 a 12,0 com escala de deslocamento referenciada pelo padrão em 0 ppm usando o *software* NMR Mestrenova (Mestrelab Research, Espanha). A região de 5-4,5 ppm referente aos sinais residuais da água foram excluídas. O “binning” foi realizada usando o *software* Mestrenova, normalizando para o padrão e cada “bin” foi uma soma média de intervalos de  $\delta$  0,04.

### 5.2.7 ANÁLISE DE DADOS POR COMDIM

O ComDim, inicialmente chamado de Análise de Componentes Comuns e de Pesos Específicos (CCSWA, do inglês *Common Components and Specific Weights Analysis*), é um método de análise de dados multi-bloco não supervisionado (QANNARI et al., 2000) que tem sido

usado em vários estudos para combinar diferentes tipos de dados de um conjunto de amostras. Em contraste com a maioria dos outros métodos de análise de dados multivariados (por exemplo, Análise de Componentes Principais), onde a matriz de variância-covariância das variáveis é calculada, o método ComDim calcula uma soma ponderada da matriz de variância-covariância da amostra e extrai seu primeiro componente principal normalizado como a primeira "Dimensão Comum". O algoritmo usa uma ponderação inicial (ou "saliência") para cada tabela igual a 1, mas recalcula iterativamente a saliência de cada bloco para a Dimensão Comum ou componente comum (CC) calculada. Assim, a porcentagem de variabilidade extraída pelo CC pode ser calculada. Após o cálculo do primeiro CC, cada matriz de bloco de dados original é esvaziada e o procedimento repetido para o cálculo do segundo CC, e assim por diante. Portanto, cada CC é o primeiro componente principal de uma soma ponderada das amostras 'covariância de variância' de matrizes deflacionadas (LOUDIYI; RUTLEDGE; AÏT-KADDOUR, 2018). Para aplicação do ComDim neste estudo, o *software* MATLAB R2007B (The MathWorks Inc., Natick, EUA) foi utilizado.

## **5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E SENSORIAL DO CAFÉ TORRADO E MOÍDO**

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos avaliados na indústria de café. Em seguida, na Tabela 11, são apresentados os resultados relacionados as propriedades sensoriais determinadas por especialistas na degustação dos cafés. O controle de qualidade durante a produção de café é essencial para a padronização do produto final. A avaliação dos parâmetros físico-químicos institui uma ferramenta importante de controle de processo para manter o padrão do produto na indústria de café, enquanto a avaliação sensorial é a principal via para determinar a qualidade da bebida e os valores de comercialização do café (BRESSANELLO et al., 2017; SCA, 2018).

Para melhor interpretação dos resultados e discussão, uma separação dos cafés por grupo foi adotada, sendo que o *blend* de café tradicional Dura/Riada foi representado pelo “Grupo 1”, o *blend* Dura/Riada extra forte pelo “Grupo 2”, o *blend* Riada/Rio extra forte pelo “Grupo 3” e o café superior Dura tipo 5/6-17/18 - Robusta tipo 5/6 pelo “Grupo 4”.

**Tabela 10 – Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de café.**

Amostra	Granulometria (%)	Umidade (%)	Infusão (min)	Cor (L*)	Cor (a*)	Cor (b*)
313	83,34	4,9	4,09	48,48	9,60	7,28
320	81,26	4,9	3,28	52,19	10,1	8,15
326	89,23	4,7	4,05	51,56	10,2	8,03
356	80,95	5,1	3,41	51,73	9,89	8,15
365	86,51	4,8	3,49	50,37	9,75	7,62
371	83,29	4,9	3,35	52,77	9,99	8,45
560	84,35	4,6	3,52	53,94	10,6	9,26
565	87,56	4,5	4,26	51,62	10,5	8,73
578	91,58	4,5	4,12	51,9	10,2	8,41
617	86,8	4,7	3,48	52,64	10,5	8,51
644	82,9	4,7	3,47	52,56	10,1	8,36
686	92,03	4,6	4,59	54,02	10,8	9,52
716	89,38	4,5	4,32	55,83	11,0	10,34
779	91,66	4,7	4,51	42,97	8,50	6,00
805	85,79	5,5	3,58	54,49	10,7	9,33
299	82,67	4,7	4,26	42,84	7,98	5,22
302	87,89	4,5	4,16	41,16	7,67	4,75
461	84,97	4,9	4,07	42,99	8,76	5,79
471	91,12	4,6	4,31	44,3	8,72	6,10
513	88,97	4,5	4,13	41,86	7,82	4,90
525	89,2	4,4	3,43	40,06	8,05	4,95
584	90,21	4,4	4,05	40,34	8,29	5,03
606	91,38	4,5	3,58	39,8	8,26	4,92

---

643	91,01	4,6	4,01	43,06	8,19	5,37
664	90,11	4,6	4,14	41,94	8,06	5,37
689	90,92	4,6	4,47	41,61	8,01	5,33
695	90,33	4,6	4,11	42,41	8,24	5,63
736	91,12	4,5	4,15	43,66	8,55	6,05
738	91,41	4,6	4,34	43,51	8,51	6,02
839	91,13	4,7	4,16	43,4	8,08	5,05
377	88,21	4,1	4,01	45,79	9,15	6,64
395	87,91	4,7	4,05	43,81	8,35	5,90
396	88,89	4,7	4,01	44,98	8,75	6,16
399	89,68	4,5	3,45	45,24	8,79	6,19
418	86,08	4,6	4,0	45,08	8,83	6,32
434	89,48	4,6	4,28	46,06	9,21	6,41
449	87,55	3,9	4,44	44,17	8,69	5,89
514	87,15	4,6	4,16	47,03	9,31	6,63
524	88,56	4,9	3,56	44,37	9,25	6,45
599	88,97	4,7	4,13	46,03	9,07	6,46
662	89,37	4,4	4,08	44,66	8,97	6,51
710	81,89	4,4	4,14	46,39	9,39	6,87
854	91,38	4,2	4,19	49,63	9,73	7,48
874	87,45	4,5	3,47	48,18	9,58	7,42
903	87,28	4,3	4,27	48,76	9,59	7,68
1539	91,87	3,2	4,33	58,81	12,9	12,2
1540	93,27	3,1	4,39	59,11	13,0	12,5
1541	92,43	3,2	5,23	58,01	12,9	11,9

---

Fonte: Acervo do autor (2019).

**Tabela 11 – Resultados da avaliação sensorial das amostras de café.**

<b>Amostra</b>	<b>F. P.</b>	<b>A. B.</b>	<b>Ac.</b>	<b>Am.</b>	<b>Sabor</b>	<b>Corpo</b>	<b>Adstrin.</b>	<b>S. Res.</b>	<b>Q. Gl.</b>	<b>Bebida</b>
313	5.1	5.1	4.7	4.9	5.1	6.1	4.9	4.9	5.10	1
320	5.2	5.1	4.7	5.0	5.2	6.0	4.9	5.0	5.14	1
326	5.1	5.1	4.7	4.8	5.1	6.0	4.9	4.9	5.08	1
356	5.0	5.0	4.7	4.8	5.0	6.0	4.9	4.9	5.04	1
365	5.0	5.0	4.7	4.8	5.0	6.0	4.9	4.9	5.04	1
371	5.0	5.0	4.7	4.8	5.0	6.0	4.9	4.9	5.04	1
560	5.1	5.1	4.7	4.9	5.1	6.1	4.9	4.9	5.10	1
565	5.1	5.1	4.7	4.8	5.1	6.0	4.9	4.9	5.08	1
578	5.1	5.1	4.7	4.9	5.1	6.1	4.9	4.9	5.10	1
617	5.1	5.1	4.7	4.8	5.1	6.1	4.9	4.9	5.09	1
644	5.1	5.1	4.7	4.9	5.1	6.1	4.9	4.9	5.10	1
686	5.1	5.1	4.7	4.9	5.2	6.2	4.9	4.9	5.13	1
716	5.1	5.2	4.7	4.9	5.2	6.1	4.9	4.9	5.13	1
779	4.9	5.0	4.7	4.7	4.8	5.7	4.8	4.8	4.93	1
805	5.1	5.2	4.7	4.8	5.2	6.2	4.9	4.9	5.13	1
299	5.0	4.9	4.7	4.7	4.9	5.7	4.9	4.8	4.95	2
302	5.0	4.9	4.7	4.7	5.0	5.8	4.9	4.8	4.98	2
461	5.0	4.9	4.7	4.7	4.9	6.0	4.8	4.8	4.98	2
471	5.0	5.0	4.7	4.7	4.9	6.0	4.8	4.8	4.99	2
513	5.0	5.0	4.7	4.7	4.9	5.8	4.8	4.8	4.96	2
525	5.0	4.9	4.7	4.7	4.9	5.8	4.8	4.8	4.95	2
584'	5.0	4.9	4.7	4.8	5.0	5.8	4.8	4.8	4.98	2
606	5.0	4.9	4.7	4.7	4.9	5.8	4.8	4.8	4.95	2
643	5.0	5.0	4.7	4.8	4.9	5.9	4.8	4.8	4.99	2
664	5.0	4.9	4.7	4.8	4.9	5.8	4.8	4.8	4.95	2
689	4.9	4.9	4.7	4.6	4.9	5.8	4.8	4.8	4.93	2
695	5.0	5.0	4.7	4.8	4.9	5.7	4.8	4.8	4.96	2
736	5.0	4.9	4.7	4.7	4.9	5.8	4.8	4.8	4.95	2
738	4.9	4.9	4.7	4.7	4.9	5.7	4.8	4.8	4.93	2
839	5.0	4.9	4.7	4.8	4.9	5.8	4.8	4.8	4.96	2

377	4.8	4.6	4.6	4.8	4.8	5.5	4.6	4.6	4.81	3
395	4.8	4.7	4.7	4.8	4.7	5.0	4.6	4.6	4.74	3
396	4.8	4.8	4.7	4.7	4.8	5.0	4.6	4.6	4.76	3
399	4.9	4.8	4.7	4.8	4.8	5.2	4.6	4.6	4.79	3
418	4.9	4.8	4.7	4.8	4.9	5.0	4.6	4.6	4.79	3
434	4.8	4.8	4.7	4.8	4.8	4.9	4.6	4.6	4.75	3
449	4.8	4.7	4.7	4.8	4.8	5.2	4.6	4.6	4.78	3
514	4.8	4.8	4.7	4.8	4.8	5.0	4.6	4.6	4.76	3
524	4.8	4.7	4.7	4.8	4.7	4.9	4.6	4.6	4.73	3
599	4.8	4.8	4.7	4.8	4.8	5.0	4.6	4.6	4.76	3
662	4.8	4.7	4.7	4.8	4.8	5.0	4.6	4.6	4.75	3
710	4.8	4.8	4.6	4.8	4.8	4.9	4.6	4.6	4.74	3
854	4.8	4.8	4.7	4.8	4.8	5.0	4.6	4.6	4.76	3
874	4.8	4.8	4.7	4.8	4.9	5.0	4.6	4.6	4.78	3
903	4.8	4.7	4.7	4.8	4.8	5.0	4.6	4.6	4.75	3
1539	7.0	7.1	7.0	7.0	7.0	7.0	6.8	7.0	6.99	4
1540	7.0	7.1	7.0	7.0	7.0	7.0	6.8	7.0	6.99	4
1541	7.0	7.1	7.0	7.0	7.0	7.0	6.8	7.0	6.99	4

F. P. = Fragrância do pó; A. B. = Aroma da bebida; Ac. = Acidez; Am. = Amargor; Adstrin. = Adstringência;  
S. Res. = Sabor residual; Q. Gl.= Qualidade Global.  
Fonte: Acervo do autor (2019).

### 5.3.2 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO PARA ANÁLISE DE $^1\text{H-NMR}$

Para análise metabolômica baseada em  $^1\text{H-NMR}$ , as amostras são geralmente extraídas diretamente em solventes deuterados, neste caso  $\text{D}_2\text{O}$  contendo um tampão e um padrão interno. O tampão é necessário para evitar que o deslocamento químico de sinais de hidrogênios que possam ser afetados pelas flutuações nos valores de pH seja alterado, pois caso isso ocorra, a comparação entre os espectros pode ser prejudicada. O padrão interno é necessário tanto para a calibração do espectro quanto para uma análise quantitativa.

A possibilidade de extrair amostras diretamente com a solução que contenha o padrão interno permite aumentar a precisão da análise se comparada com a adição do padrão interno a cada amostra individualmente, principalmente por se trabalhar com um grande número de amostras.

Assim, as amostras foram extraídas da forma mais similar possível com a extração realizada para as análises sensoriais, para que não houvesse diferença nos compostos extraídos. Para tanto, antes de se proceder com as análises de  $^1\text{H-NMR}$  algumas variáveis foram analisadas no processo de extração.

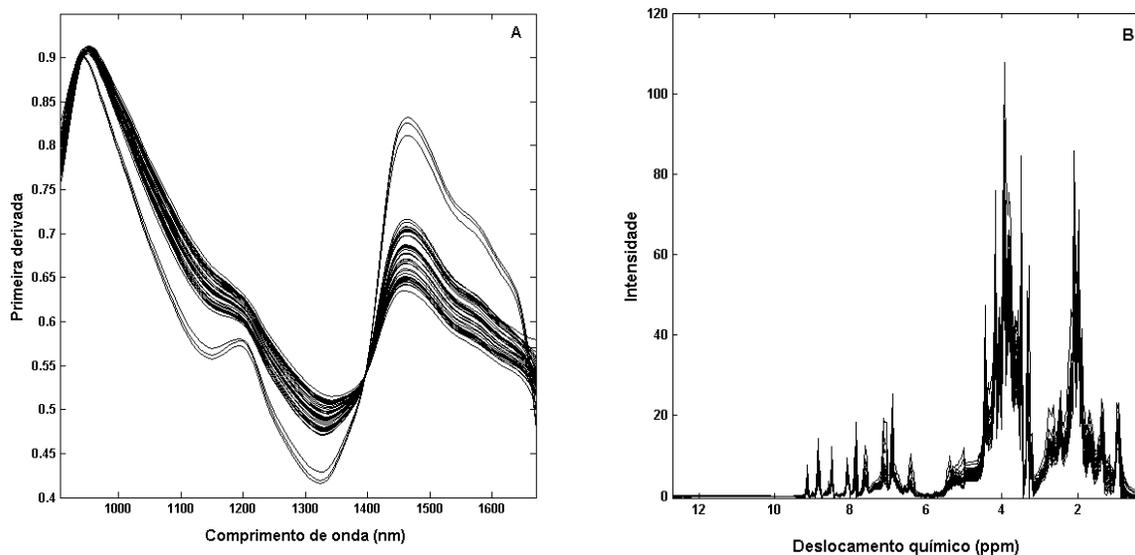
Primeiramente foi necessário estabelecer se o padrão interno (TMSP) aquecido a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  por 1h, temperatura e tempo de extração para o café, sofreria alterações de concentração ou degradação, devido a uma eventual diminuição da quantidade de solvente e exposição a uma temperatura relativamente alta. Para este fim, 1,5 mL de solução estoque de  $\text{D}_2\text{O}$  / tampão contendo 0,01% de TMSP foi aquecida por 1h a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  enquanto outra amostra foi preparada com a mesma solução estoque original mantida à temperatura ambiente com o objetivo de verificar se o padrão TMSP estaria sofrendo alguma degradação. Após o preparo das duas amostras, com e sem aquecimento, um segundo padrão na concentração de 1,25 mM foi adicionado a estas amostras, sendo este padrão a arbutina. Os espectros de  $^1\text{H-NMR}$  de ambas as amostras, apresentaram o mesmo perfil e o TMSP foi quantificado usando a arbutina como padrão. Os sinais referentes ao TMSP foram integrados e quantificados gerando para ambas as soluções a mesma concentração de 0,01% de TMSP. Assim, a incubação durante 1 h a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  não afetou a concentração do padrão interno e o procedimento mostrou-se assim adequado para a preparação de amostras.

Como as amostras seriam preparadas pelo aquecimento em tubos de plástico, outra verificação foi realizada. Para tanto, uma solução contendo apenas  $\text{D}_2\text{O}$  foi submetida ao procedimento de extração descrito e analisada para verificar se o processo de aquecimento poderia estar causando uma eventual contaminação da solução com substâncias provenientes dos tubos plásticos usados sob alta temperatura. Nenhum contaminante foi evidenciado pela análise de  $^1\text{H-NMR}$  desta amostra controle.

### 5.3.3 INFORMAÇÕES ESPECTRAIS

Na avaliação das amostras pelos métodos espectroscópicos, houve a utilização de duas técnicas, a espectroscopia NIR e a de  $^1\text{H-NMR}$ . Os espectros NIR pré-processados obtidos para as 48 amostras são apresentados na Figura 18A, enquanto os espectros  $^1\text{H-NMR}$  pré-processados são apresentados na Figura 18B. Devido à dificuldade de tirar conclusões acerca dos espectros NIR e de  $^1\text{H-NMR}$  registrados na coleção de amostras de café, o ComDim foi utilizado tanto para extrair as informações relevantes sobre a relação dos métodos espectroscópicos na análise do café, quanto para obter informações dos métodos tradicionais utilizados para determinar os parâmetros de qualidade e os atributos sensoriais das amostras de café.

**Figura 17 – Espectros NIR (A) e espectros de  $^1\text{H-NMR}$  (B) de todas amostras de café.**



Fonte: Acervo do autor (2019).

### 5.3.4 PREPARAÇÃO DOS BLOCOS DE DADOS

Para avaliar conjuntamente o efeito das diferentes variáveis estudadas (parâmetros físico-químicos e propriedades sensoriais) utilizando diferentes técnicas (espectroscopia NIR e  $^1\text{H-NMR}$ ) e para melhorar a interpretabilidade e a confiabilidade dos resultados, a metodologia quimiométrica de análise multibloco ComDim foi utilizada. Antes de executar o ComDim nos dados é necessário organizá-lo em blocos, com cada bloco contendo os dados relacionados a uma técnica ou um conjunto de condições experimentais. Neste caso, o ComDim foi escolhido porque este método pode fornecer informações sobre a importância, ou saliência, de cada bloco para a Dimensão Comum (CC) calculada, que mostra quanto cada bloco (cada técnica) contribui para cada CC. Além disso, quando a importância é similar é possível correlacionar os resultados das diferentes técnicas.

Na análise pelo ComDim, os dados foram constituídos em quatro tabelas. A primeira tabela foi composta pelos espectros de  $^1\text{H-NMR}$ , a segunda pelos espectros NIR, a terceira pelos dados dos parâmetros físico-químicos e a quarta pelos dados sensoriais. Apenas os dados referentes a análise físico-química das amostras de café foram autoescalados, enquanto os dados sensoriais, os espectros NIR e de  $^1\text{H-NMR}$  foram normalizados individualmente. Posteriormente, os dados foram concatenados e novamente normalizados.

Para cada Dimensão Comum, o ComDim calcula as *saliences* de cada tabela, os *scores* para as amostras e os *loadings* das variáveis em cada tabela. As *saliences* indicam em qual tabela contém a informação responsável pelo padrão de pontuação em cada CC. Os *scores* trazem as informações sobre as semelhanças e diferenças entre as amostras e os *loadings* fornecem informações sobre quais variáveis em cada tabela são importantes para os padrões observados nos *scores* (LOUDIYI; RUTLEDGE; AÏT-KADDOUR, 2018). Neste trabalho buscou-se encontrar resultados de *saliences* que evidenciassem correlação entre as diferentes técnicas/métodos.

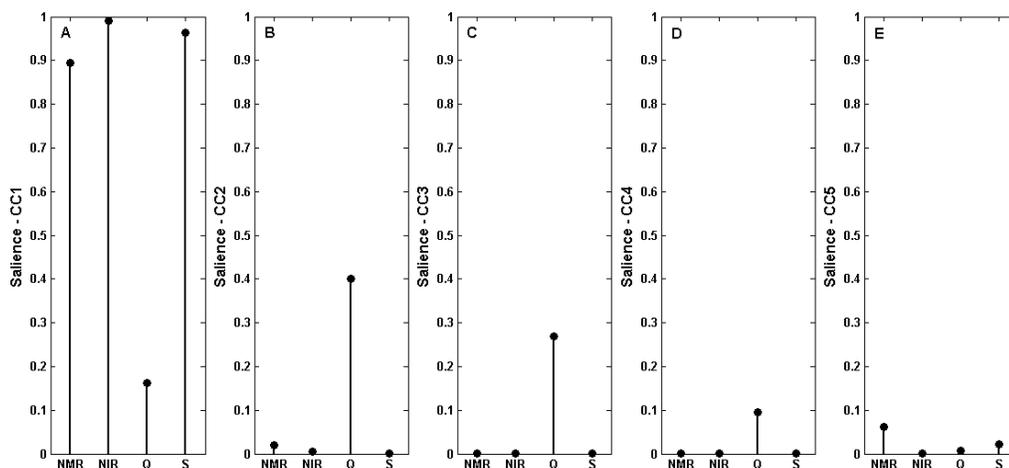
### 5.3.5 ANÁLISE DE DADOS MULTI-BLOCO

Cinco dimensões comuns foram identificadas como suficientes para levar em conta todas as fontes de variação nos quatro blocos de dados (Figura 19). As *saliências* mostraram que a informação predominante para o padrão de distribuição das amostras de café encontra-se nos espectros NIR, embora ocorra também uma forte contribuição das informações metabolômicas obtidas pela espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$  e as propriedades sensoriais. As análises físico-químicas de controle de qualidade apresentaram a menor contribuição, contudo, também foram correlacionadas com as informações do NIR,  $^1\text{H-NMR}$  e sensoriais.

Neste estudo, um dos objetivos foi avaliar especificamente a correlação da espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$  com as propriedades sensoriais e os parâmetros físico-químicos do café. De maneira geral, as *saliências* mostraram uma alta correlação entre os dados de  $^1\text{H-NMR}$  com os atributos sensoriais e menor com os parâmetros físico-químicos. Das cinco Dimensões Comuns (CCs) calculadas, o CC1 (Figura 19A) apresentou o melhor resultado, o que justifica não ser necessário calcular mais CCs, uma vez que a variabilidade explicada diminuiu conforme aumentou-se o número de CCs. O fato de a CC1 apresentar projeções elevadas no mesmo CC indica que as informações contidas em cada tabela são complementares e correlacionadas e que existem altas correlações entre as variáveis das quatro tabelas. Deste modo, apenas os resultados de *scores* e *loadings* de CC1 serão interpretados.

Para as *saliências* projetadas para os CC2, CC3 e CC4 houve um destaque para os parâmetros físico-químicos, o que significa que estes CCs são, portanto, influenciados apenas por esta tabela de resultados. No CC5, as *saliências* apontaram um destaque para análise de  $^1\text{H-NMR}$ , o que indica que esse CC é principalmente influenciado por esta tabela técnica.

**Figura 18 – Saliences para as amostras de café.**

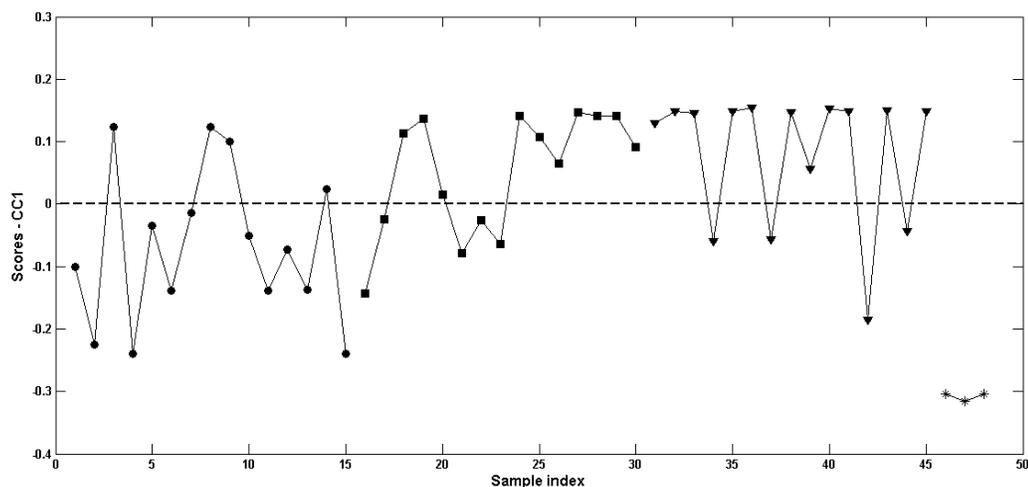


\* NMR= espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$ ; NIR = espectroscopia NIR; Q = Parâmetros de qualidade; S = Atributos sensoriais

Fonte: Acervo do autor (2019).

Os *scores* das amostras, representando a importância de cada amostra na distribuição do CC1 (Figura 20), demonstraram que as amostras de café com torra mais clara (Grupo 1 e 4) se encontram na parte negativa de CC1, enquanto que as amostras com torra mais intensa (Grupo 2 e 3), se encontram na parte positiva de CC1. Todas as amostras do Grupo 4 foram discriminadas pela parte negativa dos *scores* de CC1, enquanto que o Grupo 1 teve a maioria das amostras de café discriminadas pela mesma porção. Por outro lado, os Grupos 2 e 3 tiveram a maior parte das amostras discriminadas pela parte positiva dos *scores* de CC1, com poucas amostras se encontrando na parte negativa. Analisando os dados referentes aos *scores*, é possível demonstrar que o grau de torrefação do café possivelmente interfere na discriminação entre as amostras. Além disso, é possível notar também que no caso das amostras do Grupo 1 e 2, se tratam do mesmo *blend* de café, porém com diferentes intensidades de torrefação, e por isso as amostras se encontram divididas na região positiva e negativa dos *scores*. Mesmo não havendo uma discriminação de 100% das amostras de forma correta em relação ao grau de torrefação, é possível evidenciar que a diferença no grau de torrefação interfere na separação das amostras, mesmo se tratando de qualidades de café similares. Em relação aos Grupos 3 e 4, uma melhor separação pode ser observada. No caso do Grupo 4, em particular, se trata de um café de qualidade superior e menos torrado, o que permitiu uma separação mais nítida entre as demais amostras.

**Figura 19 – Scores da análise ComDim para as amostras de café.**



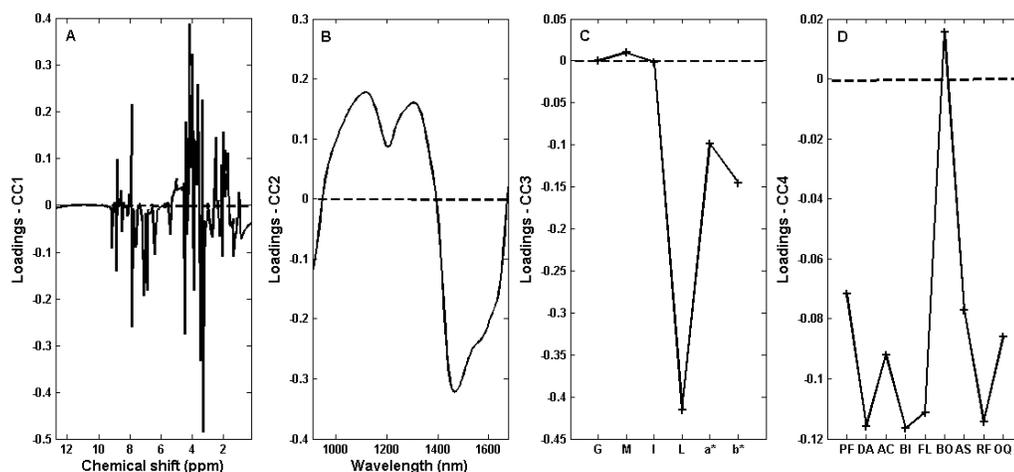
(●) Grupo 1. (■) Grupo 2. (▼) Grupo 3. (\*) Grupo 4.

Fonte: Acervo do autor (2019).

Analisando os *scores* da Figura 20 em conjunto com os *loadings* da Figura 21, é possível verificar que as amostras com torra menos intensa (Grupo 1 e 4) estão correlacionadas com os picos localizados na parte negativa do espectro de  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 21A), com as bandas de absorção do NIR na parte negativa (Figura 21B), com os parâmetros de qualidade de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) (Figura 21C) e com todos os atributos sensoriais (fragrância do pó, aroma da bebida, acidez, amargor, sabor, adstringência, sabor residual e qualidade global), exceto o atributo corpo (Figura 21D). Em contrapartida, pode se notar que as amostras com torra mais intensa (Grupo 2 e 3) estão correlacionadas com os picos na parte positiva do espectro de  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 21A), com as bandas de absorção do NIR na parte positiva (Figura 21B) e com o atributo sensorial corpo (Figura 21D). Assim, pode-se dizer que apenas o atributo sensorial corpo está correlacionado com as bandas do NIR e os picos da  $^1\text{H-NMR}$  localizados na parte positiva dos *loadings*. Analisando os parâmetros de qualidade, houve uma pequena correlação entre a umidade com as informações do NIR e da  $^1\text{H-NMR}$  e nenhuma com a granulometria e o tempo de infusão.

Em relação as bandas de absorção do NIR e aos componentes das amostras de café analisados pela  $^1\text{H-NMR}$ , estão em fase de identificação e serão inseridos em breve nesta dissertação.

Figura 20 – Loadings da análise ComDim para as amostras de café.



(A)  $^1\text{H-NMR}$ . (B) NIR. (C)\* Parâmetros de qualidade. (D)\* Atributos sensoriais.

\* Siglas de parâmetros de qualidade e atributos sensoriais em inglês: G= granulometria; M= teor de umidade; I= tempo de infusão; Cor= L\*, a\* e b\*; PF= fragrância do pó; DA= aroma da bebida; AC= acidez; BI= amargor; FL= sabor; BO= corpo; AS= adstringência; RF= sabor residual; OQ= qualidade global.

Fonte: Acervo do autor (2019).

Os resultados discutidos neste estudo evidenciaram que a ferramenta multivariada de multiblocos ComDim é útil na análise de dados diferentes provenientes das mesmas amostras de café comercial. Estudos com fins de discriminação, caracterização, autenticação, avaliação da qualidade e de propriedades sensoriais de diversos produtos alimentícios têm sido algumas das abordagens realizadas utilizando o ComDim como ferramenta de análise multivariada. Análise de queijos (LOUDIYI; RUTLEDGE; AÏT-KADDOUR, 2018), óleos comestíveis (ROSA et al., 2017), polpas de frutas (STAFUSSA et al., 2018), ingredientes para bolos (TORMENA et al., 2017) e de produtos à base de peixe (FUCHS et al., 2018) são alguns dos relatos. Contudo, um estudo englobando a qualidade físico-química e as propriedades sensoriais determinadas pelos métodos tradicionais da indústria do café e as informações espectrais do NIR e da NMR, ainda não foi publicado. A análise de multiblocos ComDim mostrou-se vantajosa para interpretação conjunta destes resultados. Numa análise de literatura, apenas uma publicação recente apresenta a aplicação do ComDim para avaliação de cafés instantâneos (MAKIMORI; BONA, 2019), o que demonstra que a potencialidade da ferramenta quimiométrica na análise de cafés ainda não foi totalmente explorada.

A utilização da análise multivariada por multi-bloco permitiu uma visualização das correlações entre as diferentes técnicas analíticas utilizadas na análise da qualidade sensorial e físico-química do café (métodos de referência e métodos analíticos), contribuindo para melhorar o processamento industrial do café e a interpretação das informações relacionadas aos métodos tradicionais de análise do café torrado e moído, dando a devida importância às informações relacionadas à composição química das amostras obtidas pela técnicas espectroscópicas.

Verificou-se que o potencial de discriminação das amostras variou conforme o grau de torrefação. Para melhores discriminações, utilizando-se parâmetros de maior interesse como os atributos sensoriais, por exemplo, é importante que a torra seja padronizada, pois possivelmente evidenciaria outras diferenças importantes para discriminação das amostras.

## 5.4 CONCLUSÃO

Este estudo forneceu informações criteriosas sobre características importantes para o processamento industrial de café torrado por meio de análises físico-químicas e sensoriais realizadas em 48 amostras de café comercial. Essas características podem influenciar no padrão de identidade e qualidade do café.

Os resultados do presente estudo mostraram o potencial da análise multi-bloco ComDim como um método não supervisionado para fornecer gráficos informativos, mostrando as semelhanças e diferenças entre as amostras de café através dos *scores*, enquanto as *saliences* das tabelas e os *loadings* das variáveis forneceram informações sobre as origens destas semelhanças e as diferenças observadas nas amostras de café. Nossa abordagem se mostrou eficaz em avaliar simultaneamente os resultados de múltiplos conjuntos de dados, como da espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$  e da NIR, bem como dos atributos sensoriais, tipo de bebida e dos parâmetros de qualidade das amostras de café torrado e moído.

Foi possível inferir sobre as semelhanças e diferenças entre as amostras de café segundo os métodos investigados. Foram observadas diferenças marcantes principalmente relacionadas a absorções específicas no NIR e aos compostos químicos elucidados pela  $^1\text{H-NMR}$ . Não encontramos forte correlação entre os parâmetros de qualidade com as informações químicas obtidas pelo NIR e pela  $^1\text{H-NMR}$ , exceto para o parâmetro cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) que apresentou uma forte correlação entre as propriedades sensoriais e as informações espectrais do NIR e da  $^1\text{H-NMR}$ . Percebeu-se também, que o grau de torrefação das amostras contribuiu fortemente para discriminação das amostras de café.

Os resultados ilustrados neste estudo mostraram que o ComDim levou a um melhor entendimento dos cafés comerciais de acordo com a qualidade da mistura de café utilizada e seu processo de produção. Além disso, a ferramenta mostrou-se eficiente para discriminar dados obtidos por análises laboratoriais e por métodos analíticos.

## **CAPÍTULO VI – Conclusão geral e Perspectivas**

## 6.1 CONCLUSÕES

Em todas as aplicações deste tudo, a combinação das técnicas espectroscópicas NIR e  $^1\text{H-NMR}$  com os diferentes métodos quimiométricos utilizados, apresentaram-se como alternativas interessantes de análise do café torrado e moído. Os parâmetros de controle de qualidade e os atributos sensoriais foram estimados e correlacionados com sucesso pela combinação NIR e PLS, enquanto um excelente resultado foi encontrado na discriminação das amostras pelo NIR e o PLS-DA.

Os resultados obtidos por  $^1\text{H-NMR}$  foram combinados às informações espectrais do NIR, dos parâmetros de qualidade e das propriedades sensoriais incluindo o tipo de café através do método multibloco ComDim, que mostrou existir uma forte correlação entre os dados da  $^1\text{H-NMR}$  e do NIR com as propriedades sensoriais e uma menor correlação com os parâmetros de controle de qualidade.

## 6.2 PERSPECTIVAS

Como perspectivas futuras dessa dissertação, pretende-se identificar as regiões de absorção no NIR e os picos obtidos na análise de  $^1\text{H-NMR}$  para correlacionar com as propriedades sensoriais e os parâmetros de qualidade e identificar os compostos que contribuem para diferenciação das amostras em relação ao tipo de café.

Além disso, pretende-se correlacionar os parâmetros de qualidade com os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  das amostras de café, através da correlação da regressão linear múltipla (MLR) e utilizar este mesmo método para verificar a correlação entre os atributos sensoriais das amostras de café com os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , o que permitiria determinar os mesmos parâmetros de maneira rápida, sem preparo de amostra e sem a necessidade de utilizar um equipamento NIR.

### 6.3 REFERÊNCIAS

ABIC. **Associação Brasileira da Indústria de Café**. Programa de Qualidade do Café. Norma da Qualidade Recomendável e Boas Práticas de Fabricação de Cafés Torrados em Grão e Cafés Torrados e Moídos, r. 29, 2017.

ALESSANDRINI, L.; ROMANI, S.; PINNAVAIA, G. ROSA, M. D. Near infrared spectroscopy: An analytical tool to predict coffee roasting degree. **Analytica Chimica Acta**, v. 625, p.95–102, 2008.

ALVARADO, R. A., LINNEMANN, A. R. The predictive value of a small consumer panel for coffee-cupper Judgment. **British Food Journal**, v. 112, n. 9, p. 1023–1032, 2010.

ALVES, F. C. G. B. S.; VALDERRAMA, P. Ultraviolet spectroscopy and supervised pattern recognition methods for authentication of transgenic and non-transgenic soybean oils. **Analytical Methods**, v. 7, p. 9702–9706, 2015.

ALVES, R. C.; CASAL, S.; ALVES, M. R.; OLIVEIRA, M. B. Discrimination between arabica and robusta coffee species on the basis of their tocopherol profiles. **Food Chemistry**, v. 114, ed. 1, p. 295–299, 2009.

ARANA, V. A.; MEDINA, J.; ALARCON, R.; MORENO, E.; HEINTZ, L.; SCHÄFER, H.; WIST, J. Coffee's country of origin determined by NMR: The Colombian case. **Food Chemistry**, v. 175, p. 500–506, 2015.

ASTM. **Annual Book of ASTM Standards**. Standards practices for infrared, multivariate, quantitative analysis, E1655–05. ASTM International, Pennsylvania–USA: West Conshohocken, 2008.

ASTM. **Annual Book of ASTM Standards**. Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis – E1655–05. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2005.

BAGGENSTOSS, J.; POISSON, L.; KAEGI, R.; PERREN, P.; ESCHER, F. Coffee Roasting and Aroma Formation: Application of Different Time–Temperature Conditions. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 56, p. 5836–5846, 2008.

BAQUETA, M. R.; SILVA, J. T.; MOREIRA, T. F. M.; CANESIN, E. A.; GONÇALVES, O. H.; SANTOS, A. R.; COQUEIRO, A.; DEMCZUK JUNIOR, B.; LEIMANN, F. V. Extração e caracterização de compostos do resíduo vegetal casca de café. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 8, n. 2, p. 68–89, 2017.

BARBIN, D. F.; FELICIO, A. L. S. M.; SUN, D. W.; NIXDORF, S. L.; HIROOKA, E. Y. Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview. **Food Research International**, v. 61, p. 23–32, 2014.

BARKER, M.; RAYENS, W. Partial least squares for discrimination. **Journal of Chemometrics**, v. 17, n. 166, 2003.

BASSBASI, M.; LUCA, M.; LOELE, G.; OUSSAMA, A.; RAGNO, G. Prediction of the geographical origin of butters by partial least square discriminant analysis (PLS–DA) applied to infrared spectroscopy (FTIR) data. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 33, n. 2, p. 210–215, 2014.

BELCHIOR, V.; FRANCA, A. S.; Oliveira, L. S. Potential of diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy and chemometrics for coffee quality evaluation. **International Journal of Food Engineering**, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2016.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. Heidelberg: Springer. **Food chemistry**, ed. 4, c. 21, 2009.

BELTRAME, K. K.; SOUZA, A. M.; COELHO, M. R.; WINKLER, T. C. B.; SOUZA, W. E.; VALDERRAMA, P. Soil Organic Carbon Determination Using NIRS: Evaluation of Dichromate Oxidation and Dry Combustion Analysis as Reference Methods in Multivariate Calibration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 1527–1532, 2016.

BERBERT, P. A.; QUEIROZ, D. M.; SOUSA, E. F.; MOLINA, M. B.; MELO, E. C.; FARONI, L. R. D. Dielectric properties of parchment coffee. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 80, p. 65–68, 2001.

BERTONE, E.; VENTURELLO, A.; GIRAUDO, A.; PELLEGRINO, G.; GEOBALDO, F. Simultaneous determination by NIR spectroscopy of the roasting degree and Arabica/Robusta ratio in roasted and ground coffee. **Food Control**, v. 59, p. 683–689, 2016.

BERTRAND, B.; GUYOT, B.; ANTHONY, F.; LASHERMES, P. Impact of the *Coffea canephora* gene introgression on beverage quality of *C. arabica*. **Theoretical and Applied Genetics**, v. 107, p. 387–394, 2003.

BEVILACQUA, M.; BUCCI, R.; MATERAZZI, S.; MARINI, F. Application of near infrared (NIR) spectroscopy coupled to chemometrics for dried egg–pasta characterization and egg content quantification. **Food Chemistry**, v. 140, n. 4, p. 726–734, 2013.

BHUMIRATANA, N.; ADHIKARI, K.; CHAMBERS, E. Evolution of sensory aroma attributes from coffee beans to brewed coffee. **LWT – Food Science and Technology**, v. 44, p. 2185–2192, 2011.

BOTELHO, B. G.; MENDES, B. A. P.; SENA, M. M. Implementação de um método robusto para o controle fiscal de umidade em queijo minas artesanal. Abordagem metrológica multivariada. **Química Nova**. v. 36, n. 9, p. 1416–1422, 2013.

BOUVERESSE, D. J. R.; PINTO, R. C.; SCHMIDTKE, L. M.; LOCQUET, N.; RUTLEDGE, D. N. Identification of significant factors by an extension of ANOVA–PCA based on multi–block analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 106, p. 173–182, 2011.

BÓQUE, R.; RIUS, F. X. Multivariate detection limits estimators. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 32, n. 1, p. 11–23, 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução normativa nº 16, de 24 de maio de 2010**. Regulamento Técnico para o Café Torrado em Grão e Café Torrado e Moído, definindo o seu padrão oficial de classificação, com os requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem na forma dos Anexos à presente Instrução Normativa. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 25 set. 2017.

BRERETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **The Analyst**, v. 125, n. 11, p. 2125–2154, 2000.

BRESSANELLO, D.; LIBERTO, E.; CORDERO, C.; RUBIOLO, P.; PELLEGRINO, G. RUOSI, M. R.; BICCHI, C. Coffee aroma: Chemometric comparison of the chemical information provided by three different samplings combined with GC–MS to describe the sensory properties in cup. **Food Chemistry**, v. 214, p. 218–226, 2017.

BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. Pearson Prentice Hall: v. 1, ed. 4, cap. 14, p. 524–527, 2006.

BURATTI, S.; SINELLI, N.; BERTONE, E. VENTURELLO, A.; CASIRAGHIA, E.; GEOBALDO, F. Discrimination between washed *Arabica*, natural *Arabica* and *Robusta* coffees by using near infrared spectroscopy, electronic nose and electronic tongue analysis. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, p. 2192–2200, 2015.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of Near-Infrared Analysis**. New York: Marcel Dekker, 2001.

BUTT, M. S.; SULTAN, M. T. Coffee and its consumption: benefits and risks. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51, p. 363–373, 2011.

CAGLIANI, L. R.; PELLEGRINO, G.; GIUGNO, G.; CONSONNI, R. Quantification of *Coffea arabica* and *Coffea canephora* var. *robusta* in roasted and ground coffee blends. **Talanta**, v. 106, p. 169–173, 2013.

CAMPANHA, F. G.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T. Discrimination of coffee species using kahweol and cafestol: effects of roasting and of defects. **Coffee Science**, v. 5, n. 1, p. 87–96, 2010.

CAPORASO, N.; WHITWORTH, M. B.; GREBBY, S.; FISK, I. D. Rapid prediction of single green coffee bean moisture and lipid content by hyperspectral imaging. **Journal of Food Engineering**, v. 227, p. 18–29, 2018.

CARIOU, V.; QANNARI, E. M.; RUTLEDGE, D. N.; VIGNEAU, E. ComDim: From multiblock data analysis to path modeling. **Food Quality and Preference**, v. 67, p. 27–34, 2018.

CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee**. Chemistry, v. 1, p. 306, 1985.

COATES, J. A review of current new technology: Used in instrumentation for industrial vibrational spectroscopy, **Spectroscopy**, v. 14, n. 10, p. 21–34, 1999.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira: Café: primeiro levantamento. **Conab**, v. 5, n. 1, p. 1–73. Brasília: set. 2018. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 15 fev. 2018.

CONSONNI, R.; CAGLIANI, L. R.; COGLIATI, C. NMR based geographical characterization of roasted coffee. **Talanta**, v. 88, p. 420–426, 2012.

CRAIG, A. P.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Evaluation of the potential of FTIR and chemometrics for separation between defective and non-defective coffees. **Food Chemistry**, v. 132, p. 1368–1374, 2012.

DAGLIA, M.; PAPETTI, A.; GREGOTTI, C.; BERTE, F.; GAZZANI, G. In vitro antioxidant and ex vivo protective activities of green and roasted coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 1449–1454, 2000.

DEFERNEZ, M.; WREN, E.; WATSON, A. D.; GUNNING, Y.; COLQUHOUN, I. J.; GALL, G. L.; WILLIAMSON, D.; KEMSLEY, E. K. Low-field <sup>1</sup>H NMR spectroscopy for distinguishing between arabica and robusta ground roast coffees. **Food Chemistry**, v. 216, p. 106–113, 2017.

DIAS, R. C. E.; VALDERRAMA, P.; MARÇO, P. H.; SCHOLZC, M. B. S.; EDELMANNA, M.; YERETZIANA, C. Quantitative assessment of specific defects in roasted ground coffee via infrared-photoacoustic spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 255, p. 132–138, 2018.

DOWNEY, G.; BOUSSION, J. Authentication of coffee bean variety by near-infrared reflectance spectroscopy of dried extract. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 71, p. 41–49, 1996.

DUBIN, E.; SPITERI, M.; DUMAS, A.-S.; GINET, J.; LEES, M.; RUTLEDGE, D. N. Common components and specific weights analysis: A tool for metabolomic data pre-processing. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 150, p. 41–50, 2016.

EBRAHIMI-NAJAFABADI, H.; LEARDI, R.; OLIVERI, P.; CASOLINO, M. C.; JALALI-HERAVI, M.; LANTERI, S. Detection of addition of barley to coffee using near infrared spectroscopy and chemometric techniques. **Talanta**, v. 99, p. 175–179, 2012.

EL-ABASSY, R. M.; DONFACK, P.; MATERNY, A. Discrimination between Arabica and Robusta green coffee using visible micro Raman spectroscopy and chemometric analysis. **Food Chemistry**, v. 126, p. 1443–1448, 2011.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, p. 488–495, 2012.

ESTEBAN-DÍEZ, I.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M.; PIZARRO, C. Prediction of sensory properties of espresso from roasted coffee samples by near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 525, p. 171–182, 2004a.

ESTEBAN-DÍEZ, I.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M.; PIZARRO, C. A Prediction of roasting colour and other quality parameters of roasted coffee samples by near infrared spectroscopy. A feasibility study. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, v. 12, p. 287–297, 2004b.

FARAH, A.; MONTEIRO, M. C.; CALADO, V.; FRANCA, A. S.; TRUGO, L. C. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. **Food Chemistry**, v. 98, p. 373–380, 2006.

FERIA-MORALES, A. M. Examining the case of green coffee to illustrate the limitations of grading systems/expert tasters in sensory evaluation for quality control. **Food Quality and Preference**, v. 13, n. 6, p. 355–367, 2002.

FERREIRA, M. M. C., 1951 – **Quimiometria – Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2015.

FRANCA, A. S.; MENDONCA, J. C. F.; OLIVEIRA, S. D. Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. **LWT – Food Science and Technology**, v. 38, n. 7, p. 709–715, 2005.

FUCHS, R. H. B.; RIBEIRO, R. P.; BONA, E.; KITZBERGER, C. S. G.; DE SOUZA, C.; MATSUSHITA, M. Sensory characterization of Nile tilapia croquettes enriched with flaxseed flour using free-choice profiling and common components and specific weights analysis. **Journal of Sensory Studies**, n. 12324, p. 1–6, 2018.

GARRETT, R.; SCHMIDT, E. M.; PEREIRA, L. F. P.; KITZBERGER, C. S. G.; SCHOLZ, M. B. S.; EBERLIN, M. N.; REZENDE, C. M. Discrimination of arabica coffee cultivars by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and chemometrics. **LWT – Food Science and Technology**, v. 50, p. 496–502, 2013.

GELADI, P.; KOWALSKI, B.R.; Partial least square regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 185, p. 1–17, 1986.

GUNTHER, H. **NMR Spectroscopy – Basic principles, concepts, and applications in Chemistry**. Wiley–VCH, ed. 3, 2013.

HANAFI, M.; MAZEROLLES, G.; DUFOUR, E.; QANNARI, E. M. Common components and specific weight analysis and multiple co-inertia analysis applied to the coupling of several measurement techniques. **Journal of Chemometrics**, v. 20, p. 172–183, 2006.

HASHIMOTO, J. C.; LIMA, J. C.; CELEGHINI, R. M. S.; NOGUEIRA, A. B.; EFRAIM, P.; POPPI, R. J.; PALLONE, J. A. L. Quality control of commercial cocoa beans (*theobroma cacao* L.) by near-infrared spectroscopy. **Food Analytical Methods**, v. 11, n. 5, p. 1510–1517, 2018.

HECIMOVIC, I.; BELSCAK-CVITANOVIC, A.; HORZIC, D.; KOMES, D. Comparative study of polyphenols and caffeine in different coffee varieties affected by the degree of roasting. **Food Chemistry**, v. 129, p. 991–1000, 2011.

HUCK, C. W.; GUGGENBICHLER, W.; BONN, G. K. Analysis of caffeine, theobromine and theophylline in coffee by near infrared spectroscopy (NIRS) compared to high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled to mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, 195–203, 2005.

ICO. **International Coffee Organization**. World coffee consumption and Total production by all exporting countries. 2018. Disponível em: <<http://www.ico.org/pt/Market-Report-17-18-p.asp>>. Acesso em: 29 de junho de 2018.

ISAKSSON, T.; NAES, T. The Effect of Multiplicative Scatter Correction (MSC) and Linearity Improvement in NIR Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 42, n. 7, p.1273–1284, 1988.

ISENGARD, H-D.; FÄRBER, J. M. ‘Hidden parameters’ of infrared drying for determining low water contents in instant powders. **Talanta**, v. 50, n. 2, p. 239–246, 1999.

KATHURIMA, C. W.; GICHIMU, B. M.; KENJI, G. M.; MUHOHO, S. M.; BOULANGER, R. Evaluation of beverage quality and green bean physical characteristics of selected Arabica coffee genotypes in Kenya. **African Journal of Food Science**, v. 3, n. 11, p. 365–371, 2009.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided desing of experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 137–148, 1969.

KU MADIHAH, K. Y; ZAIBUNNISA, A. H.; NORASHIKIN, S.; ROZITA, O.; MISNAWI, J. Optimization of roasting conditions for high-quality robusta coffee. **APCBEE Procedia**, v. 4, p. 209–214, 2012.

LAZIM, M. A.; SURIANI, M. Sensory Evaluation of the Selected Coffee Products Using Fuzzy Approach. **International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering**, v. 3, n. 2, 2009.

LEME, L. M.; MONTENEGRO, H. R.; DOS SANTOS, L. R.; SEREIA, M. J.; VALDERRAMA, P.; MARÇO, P. H. Relation Between Near-Infrared Spectroscopy and Physicochemical Parameters for Discrimination of Honey Samples from *Jatai weyrauchi* and *Jatai angustula* Bees. **Food Analytical Methods**, n. 1, p. 1–7, 2018.

LINGLE, T. R. The coffee cupper's handbook: Systematic guide to the sensory evaluation of coffee's flavor. Long Beach, Calif.: **Specialty Coffee Association of America**. p. 66, 2011.

LINGLE, T. R. The coffee brewing handbook. A Systematic Guide to Coffee Preparation. California. **Specialty Coffee Association of America**, c. 5, p. 27–29, 1996.

LOUDIYI, M.; RUTLEDGE, D. N.; AÏT-KADDOUR, A. ComDim for explorative multi-block data analysis of Cantal-type cheeses: effects of salts, gentle heating and ripening. **Food Chemistry**, v. 264, p. 401–410, 2018.

LUCA, S.; FILIPPIS, M.; BUCCI, R.; MAGRÌ, A. D.; MAGRÌ, A. L.; MARINI, F. Characterization of the effects of different roasting conditions on coffee samples of different geographical origins by HPLC–DAD, NIR and chemometrics. **Microchemical Journal**, v. 129, p. 348–361, 2016.

MAKIMORI, G. Y. F.; BONA, E. Commercial Instant Coffee Classification Using an Electronic Nose in Tandem with the ComDim-LDA Approach. **Food Analytical Methods**, p. 1–10, 2019.

MARÇO, P. H. Estudo da influência da radiação e pH no comportamento cinético de antocianinas de plantas do gênero *Hibiscus* por métodos quimiométricos. 214 f. 2009. **Tese (Doutorado)** – Universidade Estadual de Campinas. Departamento de Química Analítica, Campinas, 2009.

MARCUCCI, C. T.; DIAS, R. C. E.; ALMEIDA, M. B.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity of commercial soluble coffees. **Beverages**, v. 3, n. 27, p. 1–7, 2017.

MARQUETTI, I.; LINK, J. V.; LEMES, A. L. G.; SCHOLZ, M. B. S.; VALDERRAMA, P.; BONA, E. Partial least square with discriminant analysis and near infrared spectroscopy for evaluation of geographic and genotypic origin of arabica coffee. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 121, p. 313–319, 2016.

MARTINI, D.; DEL BO, C.; TASSOTTI, M.; RISO, P.; DEL RIO, D.; BRIGENTHI, F.; PORRINI, M. Coffee consumption and oxidative stress: A review of human intervention studies. **Molecules**, v. 21, n. 8(979), p. 1–20, 2016.

MARTENS, H.; NAES, T.; *Multivariate Calibration*. New York: **Wiley**, 1996.

MASOUM, S.; BOUVERESSE, J.; VERCAUTEREN, M.; JALALI–HERAVI, M.; RUTLEDGE, D. N. Discrimination of wines based on 2D NMR spectral using learning vector quantization neural networks and partial least squares discrimination analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 558, p. 144–149, 2006.

MAZEROLLES, G.; HANAFI, M.; DUFOUR, E.; BERTRAND, D.; QANNARI, E. M. Common components and specific weights analysis: A chemometric method for dealing with complexity of food products. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 81, p. 41–49, 2006.

MAZEROLLES, G.; PREYS, S.; BOUCHUT, C.; MEUDEEC, E.; FULCRAND, H.; SOUQUET, J. M.; CHEYNIER, V. Combination of several mass spectrometry ionization modes: A multiblock analysis for a rapid characterization of the red wine polyphenolic composition. **Analytica Chimica Acta**, v. 678, n. 2, p. 195–202, 2010.

MEES, C.; SOUARD, F.; DELPORTE, C.; DECONINCK, E.; STOFFELEN, P.; STÉVIGNY, C.; KAUFFMANN, J. M.; BRAEKELEER, K. Identification of coffee leaves using FT–NIR spectroscopy and SIMCA. **Talanta**, v. 177, p. 4–11, 2018.

MENDES, L. C.; MENEZES, H. C.; APARECIDA, M.; SILVA, A. P. Optimization of the roasting of robusta coffee (*C. canephora* conillon) using acceptability tests and RSM. **Food Quality and Preference**, v. 12, p. 153–162, 2001.

MINAMISAWA, M.; YOSHIDA, S.; TAKAI, N. Determination of biologically active substances in roasted coffees using a diode–array HPLC system. **Analytical Science**, v. 20, p. 325–328, 2004.

MONACO, L. C.; SONDAHL, M. R.; CARVALHO, A.; CROCOMO, O. J.; SHARP, W. R. Application of tissue culture in the improvement of coffee. **Applied and fundamental aspects of plant cell, tissue, and organ culture**. Berlin: **Springer**, p. 109–129, 1977.

MONAKHOVA, Y. B.; HOHMANN, M.; CHRISTOPH, N.; WACHTER, H.; RUTLEDGE, D. N. Improved classification of fused data: Synergetic effect of partial least squares discriminant analysis (PLS–DA) and common components and specific weights analysis (CCSWA) combination as applied to tomato profiles (NMR, IR, and IRMS). **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 156, p. 1–6, 2016.

MONAKHOVA, Y. B.; RUGE, W.; KUBALLA, T.; ILSE, M.; WINKELMANN, O.; DIEHL, B.; LACHENMEIER, D. W. Rapid approach to identify the presence of Arabica and Robusta species in coffee using H–1 NMR spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 182, p. 178–184, 2015.

MONAKHOVA, Y. B.; KUBALLA, T.; LACHENMEIER, D. W. Chemometric methods in NMR spectroscopic analysis of food products. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 68, n. 9, p. 755–766, 2013.

MONTEIRO, M. A. M.; MINIM, V. P. R.; SILVA, A. F.; CHAVES, J. B. P.; CARDELLO, H. M. A. B. Perfil sensorial da bebida café (*coffea arabica* L.) determinado por análise tempo–intensidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 772–780, 2005.

MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M. M. C. Determinação de umidade em café cru usando espectroscopia NIR e regressão multivariada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 12–17, 2008.

MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M. M. C. Determinação de proteína em café cru por espectroscopia NIR e regressão PLS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 25–31, 2005.

MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by–products and value addition – A review. **Resources, Conservation and Recycling**, n. 66, p. 45–58, 2012.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401–1406, 2006.

OHMENHAEUSER, M.; MONAKHOVA, Y. B.; KUBALLA, T.; LACHENMEIER, D. W. Qualitative and Quantitative Control of Honeys Using NMR Spectroscopy and Chemometrics. **ISRN Analytical Chemistry**, p. 1–9, 2013.

OSBORNE, B. G.; FEARN, T.; HINDLE, P. H. **Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis** (2nd ed.). Harlow, UK: Longman Scientific and Technical, 1993.

OTTO, M. **Chemometrics – Statistics and Computer application in Analytical Chemistry**. Wiley–VCH: Weinheim. p. 307, 1999

PASIKATAN, M. C.; STEELE, J. L.; SPILLMAN, K. Near infrared reflectance spectroscopy for online particle size analysis of powders and ground materials. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, v. 9, p. 153–164, 2001.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.

PAULA, E. F. E.; STIVARI, T. S. S.; SALGADO, J. A.; FERNANDES, M. A. M.; GILAVERTÉ, S.; MONTEIRO, A. L. G. Determination of meat quality with reflectance spectroscopy. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 12, n. 4, p. 301–307, 2013.

PIZARRO, C.; ESTEBAN–DIEZ, I.; GONZALEZ–SAIZ, J. M.; FORINA, M. Use of near–infrared spectroscopy and feature selection techniques for predicting the caffeine content and roasting color in roasted coffees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 55, p. 7477–7488, 2007.

PITTIA, P.; NICOLI, M. C.; SACCHETTI, G. Effect of moisture and water activity on textural properties of raw and roasted coffee beans. **Journal of Texture Studies**, v. 38 116–134, 2007.

POREP, J. U.; KAMMERER, D. R.; CARLE, R. On–line application of near infrared (NIR) spectroscopy in food production. **Trends in Food Science & Technology**, v. 46, n. 2, p. 211–230, 2015.

QANNARI, E. M.; WAKELING, I.; MACFIE, H. J. H. A hierarchy of models for analysing sensory data. **Food Quality Preference**, v. 6, p. 309–314, 1995.

QANNARI, E. M.; COURCOUX, P.; VIGNEAU, E. Common components and specific weights analysis performed on preference data. **Food Quality and Preference**, v.12, p. 365–368, 2001.

REIS, N.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Concomitant use of fourier transform infrared attenuated total reflectance spectroscopy and chemometrics for quantification of multiple adulterants in roasted and ground coffee. **Journal of Spectroscopy**, p. 1–7, 2016.

RIBEIRO, M. V. M.; BORALLE, N.; PEZZA, H. R.; PEZZA, L.; TOCI, A. T. Authenticity of roasted coffee using  $^1\text{H}$ NMR spectroscopy. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 57, p. 24–30, 2017.

RIBEIRO, B. B.; MENDONÇA, L. M. V. L.; ASSIS, G. A.; MENDONÇA, J. M. A.; MALTA, M. R.; MONTANARI, F. F. Evaluation of the chemical and sensory characteristics of *Coffea canephora* Pierre and *Coffea arabica* L. blends. **Coffee Science**, v. 9, n. 2, p. 178–186, 2014.

RIBEIRO, J. S.; FERREIRA, M. M. C.; SALVA, T. J. G. Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. **Talanta**, v. 83, p. 1352–1358, 2011.

RIBEIRO, J. S.; AUGUSTO, F.; FERREIRA, M. M. C. Uso de perfis cromatográficos de voláteis de cafés arábicas torrados para a diferenciação das amostras segundo o sabor, o aroma e a qualidade global da bebida. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1897–1904, 2010a.

RIBEIRO, J. S.; SALVA, T. J.; FERREIRA, M. M. Chemometric studies for quality control of processed Brazilian coffees using DRIFTS. **Journal of Food Quality**, v. 33, p. 212–227, 2010b.

RIBEIRO, J. S.; AUGUSTO, F.; SALVA, T. J. G.; THOMAZIELLO, R. A.; FERREIRA, M. M. C. Prediction of sensory properties of Brazilian Arabica roasted coffees by headspace solid phase microextraction–gas chromatography and partial least squares. **Analytica Chimica Acta**, v. 634, p. 172–179, 2009.

ROSA, L. N.; DE FIGUEIREDO, L. C.; BONAFÉ, E. G.; COQUEIRO, A.; VISENTAINER, J. V.; MARÇO, P. H.; RUTLEDGE, D. N.; VALDERRAMA, P. Multi–block data analysis using ComDim for the evaluation of complex samples: Characterization of edible oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 961, p. 42–48, 2017.

SANTOS, J. R.; LOPO, M.; RANGEL, A. O. S. S.; LOPES, J. A. Exploiting near infrared spectroscopy as an analytical tool for on–line monitoring of acidity during coffee roasting. **Food Control**, v. 60, p. 408–415, 2016a.

SANTOS, D. A.; LIMA, K. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Vitamin C Determination by Ultraviolet Spectroscopy and Multiproduct Calibration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 10, p. 1912–1917, 2016b.

SANTOS, D. A.; LIMA, K. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Multi-product calibration: preliminary studies to determine quality parameters in industrialized juices based on ultraviolet spectroscopy. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v.12, p. 495–498, 2013.

SANTOS, K. M.; MOURA, M. F. V.; AZEVEDO, F. G.; LIMA, K. M. G.; RAIMUNDO, I. M JR., PASQUINI, C. Classification of Brazilian coffee using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Analytical Letters**, v. 45, v.7, p. 774–781, 2012a.

SANTOS, J. R.; SARRAGUÇA, M. C.; RANGEL, A. O. S. S.; LOPES, J. A. Evaluation of green coffee beans quality using near infrared spectroscopy: A quantitative approach. **Food Chemistry**, v. 135, p.1828–1835, 2012b.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627–1639, 1964.

SCA. SCA Protocols – Cupping Specialty Coffee, 2018. Disponível em: <http://www.scaa.org/PDF/resources/cupping-protocols.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2018.

SHARAFEDTINOV, K. K.; PLOTNIKOVA, O. A.; ALEXEEVA, R. I.; SENTSOVA, T. B.; SONGISEPP, E.; STSEPETOVA, J. et al. Hypocaloric diet supplemented with probiotic cheese improves body mass index and blood pressure indices of obese hypertensive patients – A randomized double-blind placebo-controlled pilot study. **Nutrition Journal**, v. 12, p. 138–149, 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. “**Princípios de análise Instrumental**”. São Paulo: Bookman, 2002.

SMITH, R. F. A history of coffee. **Coffee, botany, biochemistry and production of coffee beans and beverage**. London/Sydney: Croom Helm; p. 48–97, 1985.

STAFUSSA, A. P.; RAMPAZZO, V.; FERNANDES, R. R.; FRANCO, A. T.; BONA, E.; MACIEL, G. M.; HAMINIUK, C. W. I. Multi-block analysis for the correlation of physico-chemical and rheological data of 42 fruit pulps. **Journal of Texture Studies**, p. 1–10, 2018.

SUNARHARUM, W. B.; WILLIAMS, D. J.; SMYTH, H. E. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. **Food Research International**, v. 62, p. 315–325, 2014.

TAVARES, K. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; NUNES, C. A.; PINHEIRO, A. C. M. Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1164–1168, 2012.

TOCI, A. T.; RIBEIRO, M. V. M.; TOLEDO, P. R. A. B.; BORALLE, N.; PEZZA, H. R.; PEZZA, L. Fingerprint and authenticity roasted coffees by  $^1\text{H-NMR}$ : the Brazilian coffee case. **Food Science and Biotechnology**, v. 27, n. 1, p. 19–26, 2018.

TOLEDO, P. R. A. B.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; TOCI, A. T. Relationship between the different aspects related to coffee quality and their volatile compounds. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, 2016.

TORMENA, M. M. L.; DE MEDEIROS, L. T.; DE LIMA, P. C., POSSEBON, G., FUCHS, R. H. B.; BONA, E. Application of multi-block analysis and mixture design with process variable for development of chocolate cake containing yacon (*Smallanthus sonchifolius*) and maca (*Lepidium meyenii*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, p. 3559–3567, 2017.

USDA. United States Department of Agriculture. **Coffee: World Markets and Trade**. 2018. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/coffee.pdf>. Acesso em: 07 jan. 2019.

VALDERRAMA, L.; VALDERRAMA, P. Nondestructive identification of blue pen inks for documentoscopy purpose using iPhone and digital image analysis including an approach for interval confidence estimation in PLS–DA models validation. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.156, p. 188–195, 2016.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da Arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278–1287, 2009.

VALDERRAMA, P. Calibração Multivariada de Primeira e Segunda Ordem e Figuras de Mérito na Quantificação de Enantiômeros por Espectroscopia. 219 f. 2009. **Tese (Doutorado)** – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, 2009.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Variable selection, outlier detection, and figures of merit estimation in a Partial Least–Squares regression multivariate calibration model. A case Study for the determination of quality parameters in the alcohol industry by near–infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 21, p. 8331–8338, 2007a.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Validation of multivariate calibration models in the determination of sugar cane quality parameters by near infrared spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 259–266, 2007b.

VALDERRAMA, P. Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo. 128 f. 2005. **Dissertação (Mestrado)** – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

VIGNOLI, J. A.; VIEGAS, M. C.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, v. 61, p. 279–285, 2014.

WANG, J.; JUN, S.; BITTENBENDER, H. C.; GAUTZ, L.; LI, Q. X. Fourier transform infrared spectroscopy for Kona coffee authentication. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 5, C385–C391, 2009.

WORKMAN, J. J. Interpretive spectroscopy for near infrared. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 31, p. 251–320, 1996.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal Component Analysis: Tutorial. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, p. 37–52, 1987.

ZHANG, X.; LI, W.; YIN, B.; CHEN, W.; KELLY, D. P.; WANG, X.; ZHENG, K.; DU, Y. Improvement of near infrared spectroscopic (NIRS) analysis of caffeine in roasted Arabica coffee by variable selection method of stability competitive adaptive reweighted sampling (SCARS). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 114, p. 350–356, 2013.

ZHANG, H.; MIAO, Y.; TAKAHASHI, H.; CHEN, J. Y. Amylose Analysis of Rice Flour Using Near-Infrared Spectroscopy with Particle Size Compensation. **Food Science and Technology Research**, v. 17, n. 4, p. 361–367, 2011.

## ANEXOS

### **Prêmios:**

Melhores trabalhos apresentação no formato pôster: Abordagem para predição de atributos aromáticos de cafés utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo, in: VIII SIMTEA - Simpósio de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, UTFPR, Campus Campo Mourão, 2018.

2º Lugar apresentação oral: Cafés brasileiros comerciais: análise multivariada das propriedades sensoriais determinadas pela "prova de xícara" combinada com informações obtidas pela espectroscopia NIR, in: XII EEPA - Encontro de Engenharia de Produção Agroindustrial, UNESPAR Campus Campo Mourão, 2018.

3º Lugar apresentação oral: Utilização da espectroscopia de infravermelho próximo para previsão dos atributos sensoriais acidez, amargor e adstringência de cafés brasileiros, in: 7º Simpósio em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Mercosul, UNIOESTE Campus Cascavel, 2018.

**Apresentações em eventos científicos:**

BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; VALDERRAMA, P. Utilização da espectroscopia de infravermelho próximo para previsão dos atributos sensoriais acidez, amargor e adstringência de cafés brasileiros. In: 7º COSIMP - 7º Congresso de Ciências Farmacêuticas do Mercosul, 7º Simpósio em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Mercosul e 2º Encontro de Pesquisa e Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas - COSIMP, 2018, Cascavel. Anais do 7º Simpósio de Ciências e Tecnologia de Alimentos do Mercosul, 2018.

BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; VALDERRAMA, P. Determinação alternativa da cor e do teor de umidade de cafés comerciais utilizando espectroscópico MicroNIR. In: 7º COSIMP - 7º Congresso de Ciências Farmacêuticas do Mercosul, 7º Simpósio em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Mercosul e 2º Encontro de Pesquisa e Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas - COSIMP, 2018, Cascavel. Anais do 7º Congresso de Ciências Farmacêuticas do Mercosul, 2018.

BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; VALDERRAMA, P. Análise de atributos sensoriais relacionados ao sabor de cafés comerciais utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo. In: III Congresso internacional de ciência, tecnologia e inovação e XVII encontro anual de iniciação científica da UNIPAR, 2018, Umuarama. Anais do III Congresso internacional de ciência, tecnologia e inovação e XVII encontro anual de iniciação científica da UNIPAR, 2018.

BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; VALDERRAMA, P. Modelos de calibração multivariada para análise físico-química de cafés e validação pela avaliação dos parâmetros de mérito. In: III Congresso internacional de ciência, tecnologia e inovação e XVII encontro anual de iniciação científica da UNIPAR, 2018, Umuarama. Anais do III Congresso internacional de ciência, tecnologia e inovação e XVII encontro anual de iniciação científica da UNIPAR, 2018.

BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; VALDERRAMA, P. Desenvolvimento de uma metodologia de baixo custo e alta eficiência para análise da cor de café torrado e moído utilizando um aparelho smartphone. In: VIII SIMTEA - Simpósio de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, 2018, Campo Mourão. Anais do VIII SIMTEA - Simpósio de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, 2018.

BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; VALDERRAMA, P. Abordagem para predição de atributos aromáticos de cafés utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo. In: VIII SIMTEA - Simpósio de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, 2018, Campo Mourão. Anais do VIII SIMTEA - Simpósio de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, 2018.

BAQUETA, M. R.; OLIVEIRA, V. M. A. T.; SANTOS, D. A.; MARCO, P. H.; COQUEIRO, A.; VALDERRAMA, P. Avaliação de cafés brasileiros quanto ao tipo de bebida empregando espectroscopia NIR e PLS-DA. In: IX Workshop de Quimiometria, 2018, Natal. Anais do IX Workshop de Quimiometria, 2018.

BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; MARCO, P. H.; VALDERRAMA, P. Coffee quality and sensory attributes evaluated by Pearson correlation. In: SLACA - Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, 2017, Campinas. Anais do Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, 2017.

**Artigos submetidos:**

BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; VALDERRAMA, P. Brazilian coffee blends: a simple and fast method by near-infrared spectroscopy for the determination of the sensory attributes elicited in professional coffee cupping. *Journal of Food Science*.

BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; MARCO, P. H.; VALDERRAMA, P. Quality control parameters in the roasted coffee industry: A proposal by using microNIR spectroscopy and multivariate calibration. *Food Analytical Methods*.