



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA - CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
CURSO QUÍMICA INDUSTRIAL**

GASPAR DA COSTA MARTINS

**USO DE UM ESPECTRÔMETRO NIR PORTÁTIL E
MÉTODOS DE RECONHECIMENTO DE PADRÕES PARA
AÇÕES DE FISCALIZAÇÃO DE QUALIDADE DE CAFÉ**

**CAMPINA GRANDE – PB
2020**

GASPAR DA COSTA MARTINS

**USO DE UM ESPECTRÔMETRO NIR PORTÁTIL E
MÉTODOS DE RECONHECIMENTO DE PADRÕES PARA
AÇÕES DE FISCALIZAÇÃO DE QUALIDADE DE CAFÉ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Industrial, do Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para a obtenção de título de graduada em Química Industrial.

Área de concentração: Química Industrial

Orientadora: Profa. Dra. Simone da Silva Simões

**CAMPINA GRANDE – PB
2020**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

M386u Martins, Gaspar da Costa.

Uso de um espectrômetro NIR portátil e métodos de reconhecimento de padrões para ações de fiscalização de qualidade de café [manuscrito] / Gaspar da Costa Martins. - 2020.

33 p.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Profa. Dra. Simone da Silva Simões, Coordenação do Curso de Química Industrial - CCT."

1. Adulteração de café. 2. Espectroscopia NIR. 3. Quimiometria. I. Título

21. ed. CDD 660

GASPAR DA COSTA MARTINS

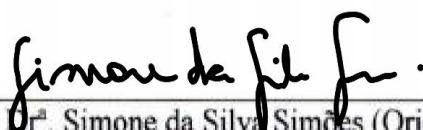
**USO DE UM ESPECTRÔMETRO NIR PORTÁTIL E
MÉTODOS DE RECONHECIMENTO DE PADRÕES PARA
AÇÕES DE FISCALIZAÇÃO DE QUALIDADE DE CAFÉ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de química industrial da universidade estadual da paraíba, como requisito parcial à obtenção de título de bacharelado em Química Industrial.

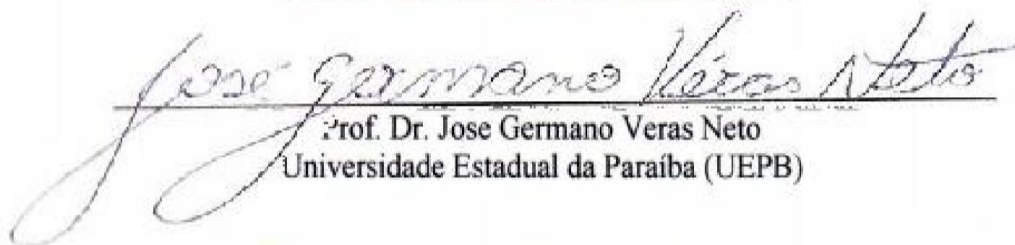
Área de concentração: Química analítica.

Aprovada em: 12/11/2020.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dr^a. Simone da Silva Simões (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Jose Germano Veras Neto
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Msc. José Filipe Bacalhau Rodrigues
Universidade Federal de Campina Grande (CERTBIO/UFCG)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus todo poderoso que me deu a vida, por me contemplado a sabedoria, saúde, forças espirituais ao longo dessa jornada.

Aos meus pais Domingos e Amelia que me dedicaram, suportaram, e pelos orações. E pessoas importantes, Florindo, Umbelina Francisca, Tonito, Reliana, Edveiro, Tolentina, Renildos, Sentima, Fortaleza, Beleza, Ituk, Dulvi, Ede, Graciong e os demais obrigado pela compreensão da minha ausência de reuniões familiares.

À minha querida orientadora professora Dra. Simone da Silva Simões pela paciência, compreensão, dedicação e me orientar durante esse tempo, manifesto a minha gratidão por ter escolhido uma pessoa profissional, incomparável, incentivadora como professora.

Agradeço ao núcleo de química analítica avançada do estado de Pernambuco (NUQAA-PE) e o laboratório de combustíveis da UFPE (LAC-UFPE) pelo empréstimo de equipamento NIR portátil que viabilizou o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores da UEPB, principalmente do departamento de Química, obrigado por me transmitirem os seus conhecimentos durante esse longo período.

Aos meus companheiros da luta, turma Química Industrial 2012 e amigos dos Timorenses pelo apoio, pelos orações e materiais.

Aos meus amigos Cecilia, Fidelia, Alexadrino, Gabriela agradeço por me ajudar e acompanhar nas finalizações desse trabalho.

RESUMO

O café é um dos principais produtos agrícolas e uma das bebidas mais consumidas no mundo. Em 2016 foram produzidos 9,2 milhões de toneladas de grãos de café verde o que representa um montante de 30 bilhões de dólares. Deste modo, para garantir sua qualidade é necessária a análise das características físicas, químicas, sensoriais e sanitárias. A avaliação da qualidade do café é feita, segundo normativa a nº 16, 25/05/2010. A análise sensorial é feita por provadores treinados, esta avaliação leva em conta o aroma, a acidez, o corpo, a adstringência, a fragrância do pó e amargor, entre outras características. O café pode ser adulterado com o objetivo de manipulá-lo para obtenção de lucros. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo desenvolver um método rápido baseado em espectrômetro NIR portátil e técnicas de reconhecimento de padrões (RP) para classificar o cafés de acordo com a qualidade, localização geográfica e pureza. Para isto foram adquiridas amostras de café de 3 diferentes regiões, de 5 marcas diferentes. Além disso, foi simulada a adulteração do café com diferentes porcentagens de pó de madeira. Os espectros das amostras foram registrados na faixa de 950nm a 1650nm, utilizando um espectrômetro MicroNir1700 portátil. Foram construídos modelos de reconhecimento de padrões com o objetivo de distinguir os cafés com relação a sua qualidade, localização geográfica (modelo DQR) e também entre o café puro e o adulterado (modelo DPA). Para o modelo DQR a matriz X foi composta por 100 espectros e a DPA por 66 espectros, para ambos os modelos o vetor Y foi uma matriz de atributos binária, onde o número 1 foi usado para a classe de interesse o número 0 para as demais classes. O método de reconhecimento de padrões não supervisionado, PCA, permitiu a visualização dos agrupamentos naturais de acordo com a qualidade, localização geográfica e pureza. O método de reconhecimento de padrões supervisionado, PLS-DA, foi utilizado para a construção de modelos de classificação dos cafés de boa qualidade (QA), dos de baixa qualidade (QB) e dos de qualidade intermediária (QI), a partir de modelos distintos. Os modelos QA e QB apresentaram uma boa capacidade preditiva, com 100% de acerto nas etapas de treinamento e teste. Já o modelo QI se mostrou pouco robusto e com sobreajuste, apresentando uma discordância entre os parâmetros de validação nas etapas de treinamento e teste. Diante dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o espectrômetro NIR portátil aliado a métodos quimiométricos foi bem sucedido na diferenciação dos cafés analisados quanto a sua qualidade e para a identificação de adulteração com pó de madeira. O método desenvolvido serve como avaliação da performance do uso do espectrômetro NIR portátil aliado a métodos de RP para análise de qualidade de café.

Palavra-chave: Adulteração de café. Espectroscopia NIR. Quimiometria.

ABSTRACT

Coffee is one of the main agricultural products and one of the most consumed drinks in the world. In 2016, 9.2 million tons of green coffee beans were produced, representing an amount of 30 billion dollars. Thus, to guarantee its quality, it is necessary to analyze the physical, chemical, sensory and sanitary characteristics. The evaluation of the quality of the coffee is made, according to the norm no. 16, 05/25/2010. Trained tasters carry out sensory analysis; this assessment takes into account the aroma, acidity, body, astringency, powder fragrance and bitterness, among other characteristics. Coffee can be tampered with in order to manipulate it for profit. Given the above, this work aimed to develop a fast method based on portable NIR spectrometer and pattern recognition techniques (RP) to classify coffee according to quality, geographic location and purity. For this, coffee samples were purchased from 3 different regions, from 5 different brands. In addition, coffee adulteration with different percentages of wood dust was simulated. The spectra of the samples were recorded in the range from 950nm to 1650nm, using a portable MicroNir1700 spectrometer. Pattern recognition models were built in order to distinguish coffees in terms of quality, geographic location (DQR model) and between pure and adulterated coffee (DPA model). For the DQR model, the matrix X was composed of 100 spectra and the DPA by 66 spectra, for both models the vector Y was a binary attribute matrix, where the number 1 was used for the class of interest and the number 0 for the others class. The unsupervised pattern recognition method, PCA, allowed the visualization of natural groupings according to quality, geographic location and purity. The supervised pattern recognition method, PLS-DA, was used to build classification models for good quality (QA), low quality (QB) and intermediate quality (QI) coffees, based on models distinct. The QA and QB models showed a good predictive capacity, with 100% correctness in the training and test stages. The QI model, on the other hand, proved to be weak and overfitted, showing a discrepancy between the validation parameters in the training and test stages. In view of the results obtained, it can be said that the portable NIR spectrometer combined with chemometric methods was successful in differentiating the analyzed coffees in terms of quality and for the identification of adulteration with wood powder. The developed method serves as an evaluation of the performance of the use of the portable NIR spectrometer combined with PR methods for analyzing coffee quality.

Keyword: Coffee adulteration. NIR spectroscopy. Chemometrics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Nível qualidade de café	13
Figura 2 - Gráfico dos escores para (A) espectros brutos, (B e C) pré-processados por MSC (correção multivariada de espalhamento)	22
Figura 3 - (A) e (B) Gráfico dos escores com elipse de confiança para os espectros pré-processados com MSC combinado com polinômio savitzky-golay para todas as amostras e sem amostras anômalas, respectivamente e (C) e (D) gráficos de T2 de Hotelling vs resíduo	24
Figura 4 - Valores previstos para as amostras nas etapas de (a) treinamento e (b) teste. Onde azul são representando amostras de QA (alta qualidade) e verdes são amostras QI e QB (qualidade intermediário e baixa).	25
Figura 5 - Valores previstos para as amostras nas etapas de (a) treinamento e (b) teste. Onde vermelhos representando amostra de qualidade de intermediário (QI) e outras cores representam QA e QB (qualidade alta e baixa).	26
Figura 6 - Valores previstos para as amostras nas etapas de (a) treinamento e (b) teste. Onde cores vermelhas representado amostras de baixa qualidade (QB) e outros cores representando amostras de QA e QI.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do café antes e após o processo de torrefação.	12
Tabela 2 - Regiões espectrais da infravermelho	16
Tabela 3 - Atribuições das bandas espectrais as transições vibracionais.	16
Tabela 4 - Distribuição das amostras e porcentagem de adulteração do café	20
Tabela 5 - Figuras de mérito para avaliação dos modelos construídos.	27

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
2.1 Café.....	11
2.2 Adulteração do café.....	13
2.2.1 Métodos Analíticos utilizados para detecção de café adulterado.	14
2.3 Espectroscopia NIR e tratamento de dados multivariados	15
2.3.1 Espectroscopia NIR	15
2.3.2 Tratamento de dados multivariados.....	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1. Local do experimento	19
3.2. Amostras analisadas	19
3.3. Análise por espectroscopia NIR	21
3.4. Tratamento de Dados.....	21
4 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	22
4.1. Modelos de reconhecimento de padrões não supervisionado.....	22
4.2 Modelos de reconhecimento de padrões supervisionado	24
5 CONCLUSÃO.....	29
6 PERSPECTIVAS.....	29
REFERÊNCIAS	30

1 INTRODUÇÃO

A origem do café veio da África, na especificação da Etiópia e foi conhecido pelo mundo inteiro por causa da divulgação dos Europeus. Segundo a lenda, Kadli, 575 d.c. (depois de Cristo) observou que suas cabras ficavam mais alegres e ganham peso quando se alimentavam com esta fruta amarelo-avermelhada. A partir dessa lenda os Africanos exploraram essas plantas em várias utilidades ABIC (2020).

As primeiras mudas de café foram trazidas para o Brasil em 1727 pelo português Francisco de Mello Palheta. Inicialmente as mudas foram plantadas no Pará onde não obtiveram resultados satisfatórios. Em seguida, as plantações foram transferidas para Rio de Janeiro e no São Paulo, onde no decorrer o tempo houve um crescimento na produtividade ABIC (2020). O Brasil tem se tornado um dos maiores exportadores do grão de café, representando 29% das exportações mundiais, o que corresponde a cerca de US\$ 5,4 bilhões de receita por ano. Existem várias espécies de café e no Brasil, os mais conhecidos são os cafés da espécie arábica (*Coffea Arabica*) e robusta (*Coffea Canephora*) (Cecafé, 2017). Os estados do Brasil que possuem maior produtividade são Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo e Paraná. Entre esses quatro estados o que mais produz o café cru, segundo Pauluci *et al* (2000), é o estado de Minas Gerais, com acerca de 55,5% da produção nacional. Além do Brasil, Colômbia, México e Guatemala também produzem café da espécie arábica.

O café também é um dos principais produtos agrícolas do Timor Leste. O Timor Leste é uma ilha que se situa no sudeste asiático que faz fronteira terrestre com a Indonésia e marítima com a Austrália. É um país jovem, que declarou sua independência no dia 20 de maio de 2002. Apresenta extensão territorial de 15.000 km², com uma população de 1 milhão e tal de habitantes. O país tem como línguas oficiais o português e o tetum, e possui mais de 32 dialetos. A ilha é constituída por 13 distritos (Aileu, Ainaro, Baucau, Ermera, Liquiça, Lospalos, Maliana, Suai, Manatuto, Oe-Cussi, Same, Viqueque) e tem Dili como capital.

Em 1890 ocorreram as primeiras plantações de café da espécie arábica variedade (*Coffea Arabica*), no país, e com o decorrer do tempo a maioria das plantações foram destruídas por fungos (ferrugem de cafeiro). No século XX foi introduzida a espécie robusta (*Coffea Canephora*) que é resistente à ferrugem. Entre as duas espécies, a arábica é a de maior qualidade, pois possui aroma intenso com variedade de sabores e com

variações de corpo e acidez. Já a robusta possui baixa acidez e não apresenta variedade de sabor. O cruzamento das espécies arábica e robusta é chamado de cafés híbridos do Timor (GONÇALVES, 1993; GONÇALVES *et al.* 1976), sua produção é considerada orgânica, já que não são utilizados produtos químicos (SILVA, 1957; OXFAM 2003). A exportação do híbrido do Timor é de quase 5.000 toneladas/ano (GONÇAVES E MEXIA, 1975) e o preço do café é estimado por sua qualidade. Desde o século XX, o café apresenta um importante papel na economia timorense sendo uma das principais cultivares para exportação, cerca de 95%, e gerando o rendimento para os agricultores (GUTERRES *et al.*, 2010). Em 2011 a exportação do café foi de cerca US\$ 11, 9 milhões no mundo, existe uma queda significativa em relação no ano anterior, quando foi de US\$ 16 milhões. Os cafés são importados para os principais pais como Alemanha, Estados Unidos, e entre outros. (CESO CI; AS, 2013).

Em 2016, a produção mundial de grãos verde do café foi de 9,2 milhões de toneladas com a participação no mercado de 30 bilhões de dólares (FAO, 2015; OEC, 2017). Os principais produtores como Brasil a cerca 3 milhões de toneladas, depois de Vietnã, Colômbia, e Indonésia. Somente essas pais respondem por 63% da produção mundial. E são importados para os principais pais como; Estados Unidos, Alemanha, Itália e Japão. O pais com a mais consumidos o café é o Estados Unidos (DE MELO, 2020).

De forma geral, o café é um produto agrícola, cujo processamento exige à atenção máxima para garantir a preservação e a qualidade do produto. Deste modo certificar e garantir a autenticidade do café é bastante importante para sua comercialização. Assim, o objetivo desta trabalho é desenvolver uma metodologia simples e rápida para classificar cafés de acordo com sua qualidade, autenticidade e localização geográfica, utilizando espectroscopia NIR e quimiometria.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Café

O café é um dos produtos que pode ser consumido de diversas formas tais como ingerir o fruto, se alimentar da polpa macerada e misturar o pó com água, utilizar as folhas para produzir chá e suco fermentado transformado em bebidas alcoólicas (ABIC, 2020). Também existem diversas maneiras de preparar a infusão de café, porém uma das estratégias eficazes para produzir uma bebida excelente é adicionar o pó na água antes da ebulição, para evitar que a água extraia componentes excessivamente diminuindo o aroma e sabor (FILHO, 2018).

Segundo Pauluci *et.al* (2000), o café cru apresenta teores de 8,6 a 12,6% de proteína, 12,3 a 14,0% de lipídeos e 3,5 a 4,5% de minerais, dependendo da variedade considerada. Alguns dos minerais essenciais para o funcionamento metabólico normal de um organismo podem ser encontrados no café. O café apresenta apenas 1 a 2,5% de cafeína, e outras substâncias com maiores quantidades (LIMA, 2007). O café verde é constituído por vários minerais como: K, Mg, Ca, Na, Fe, Mn, Rb, Zn, Cu, Sr, Cr, V, Ba, Ni, Co, Pb, Mo, Ti, e Cd. Além de aminoácidos tais como alanina, arginina, asparagina, cisteína, ácido glutâmico, glicina, histidina, isoleucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, tirosina, valina. E também lipídeos especificamente os triglicerídeos e ácidos graxos e por fim açúcares como sucrose, glicose, frutose, arabinose, galactose, maltose e polissacarídeos. Ainda apresenta o composto trigonelina que com a degradação térmica gera a formação de piróis e piradinas que possuem considerável importância no aroma de café (PAULUCI *et.al.*, 2000).

A torrefação do café pode alterar a composição do grão, diminuindo concentrações nos cafés devido a desidratação, oxidação e carbonização. Por outro lado, pode aumentar a concentração de outros componentes, como mostrado na tabela 1 (FILHO, 2018).

Tabela 1 - Composição do café antes e após do processo de torrefação.

Componentes	% sobre a matéria úmida	
	Grãos verdes	Grãos torrados
Cafeína	0,9-1,2	1,0-1,3
Trigonelina	1,0-1,2	0,5-1,0
Cinzas	3,0-4,2	3,0-4,5
Ácidos Clorogenicos	5,5-8,0	2,5-4,5
Outros Ácidos	1,5-2,0	1,0-2,4
Sacarose	6,0-8,0	0,0
Açúcares redutores	0,1-1,0	0,2-0,3
Polissacarídeos	44,0-55,0	24,0-39,0
Proteína	11,0-13,0	7,8-10,4
Aminoácidos	0,5	0,0
Lipídeos	14,0-16,0	14,0-20,0
Sólidos Solúveis	23,8-27,3	26,8-30,1

Fonte: Adaptação de ILLYE VIANI (1995)

A composição química do café depende de sua variedade, manipulação utilizada no processamento de colheita e pós-colheita. Ao longo do processo industrial, o café passa por torrefação, onde ocorre diversas reações nos constituintes no grão de café cru, que gera as novas reações, como a reação de Maillard, degradação de Strecket, degradação de proteínas, polissacarídeos, trigonelina e ácidos clorogênicos (FARAH, *et al.*, 2015). O processo de torrefação gera um aroma específico do café, equilibrado na presença de compostos voláteis, essencialmente na forma de aldeídos, cetonas e ésteres metálicos (SILVA 2008).

Os cafés mais plantando no mundo são os das espécies arábica e robusta, representando aproximadamente 70% e 30%, respectivamente (ABIC, 2013). Porém aquele que apresenta maior qualidade é o café arábica, considerada como, uma bebida neutra, são usadas nas mesclas e para a fabricação do café solúvel (JHAM *et al.*, 2008, OLIVEIRA *et al.*, 2009, PAULI; VALDERI; NIXDORF, 2011).

Os compostos existentes no café, cru ou processados, são avaliados para garantir a qualidade do produto, fator que contribui para aumento do preço e sua apreciação. A palavra qualidade indica um conjunto de características físicas, sensoriais, higiênicas,

sanitários e químicas que estão relacionadas a aceitação do produto pelo consumidor e também ao seu valor comercial (SILVA, 2013). Segundo ABIC (2020) (Associação Brasileira da Indústria de Café), a avaliação da qualidade do café é feita por análise sensorial realizada por provadores treinados em laboratórios credenciados. Esta avaliação leva em conta o aroma, a acidez, o corpo, a adstringência, a fragrância do pó e amargor, entre outras características. Esses parâmetros de qualidade do café são determinados conforme a nota de qualidade global (QG) numa escala de 0 a 10, conforme mostrando a figura 1.

Figura 1-Nível qualidade de café



Fonte: ABIC (2020)

De acordo com a figura 1, o café tradicional ou extraforte (arábica, robusta/conilon), tem $4,5 \leq QG < 5,9$ é o café consumo do diário, baixo custo e qualidade aceitável. Os cafés superiores (café arábica ou misturados com robusta); possuem qualidade superior aos cafés tradicionais, ou café de qualidade intermediário, $6,0 \leq QG \leq 7,2$, com maior valor agregado. Os café gourmets possuem alta qualidade, $7,3 \leq QG \leq 10$, apresentam aromas mais suaves, com notas frutais, achocolatadas e de nozes, devido a seleção dos grãos e de torra controlada.

2.2 Adulteração do café

A adulteração do café é realizada a fim de manipular o café para obtenção de lucros, no entanto, afeta os consumidores financeiramente e muda-se a qualidade sensorial do café (TAVARES, 2012). Segundo a normativa nº 16, de 24/5/2010, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para garantir qualidade, o café deve

apresentar no máximo 1% de impurezas (cascas e paus), sedimento (pedras, torrões e areia) e matérias estranhas (milho, centeio, açúcar, cevada, sementes de açaí, entre outras), e se forem identificados acima do valor citados é considerado “fora de tipo”. O café adulterado basicamente são adicionados milho, soja, centeio, cevada e açúcar caramelizado e também pode ser adulterado utilizando sua própria casca (ASSAS *et.al*, 2002; ANDRANDE, 2009).

2.2.1 Métodos Analíticos utilizados para detecção de café adulterado:

Amboni *et.al.* (1999); empregaram microscopia eletrônica de varredura (MEV), em seus metodologias aumentar o contraste café puro, milho, trigo e café adulterado contribuindo na determinação da adulteração. Através da micrografia de café puro e adulterado foram possível distinguir a presença de amido. Porém esta técnica exige experiência do analista.

Jham *et al.* (2008) empregaram a técnica de cromatografia gasosa (CG) de analisaram o potencial dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) como marcador na determinação de contaminantes em café (*coffea arábica*) das espécies Catuaí, Catucaí, Bourbon, Mundo Novo, Rubi e Topázio. Foram utilizadas reagentes como Hexano e Metanol, e amostras de cafés com variedades diferentes e milhos. Em cada variedades dos cafés determinaram a área média dos ácidos e classificação de qualidade, palmíto (38,8%, intermediário), esteárico (8,3%, ótima), oleico (8,7%, ótima), linolênico (38,5%, Intermediário), linolênico (1,6%, intermediário) e araquidônico (3,6%, inferior). E também foram investigados 6 amostras de milho, 6 cafés de marcas diferentes, e uma marca de café comercial adulterada intencionalmente com 3 quantidades dos milhos 5%, 10% e 20%. Foram encontradas as razões dos ácido linoleico/ácidos esteárico nos EMAGs do café, porém no milho adicionado no café comercial não foi possível encontrar esse marcador, pois a razão de ácido linoleico/ ácido esteárico no café puro foi maior que no café adulterado.

Oliveiro *et al.* (2009) empregaram a cromatografia gasosa associada ao espectrômetro de massa (CG-MS) com os métodos quimiométricos para identificar a adulteração com cevada como adulterante em cafés torrados. O método foi baseada em análise de CG-MS dos voláteis por headspace de variedades cafés torrados e de cevada. A extração em headspace foi realizada por meio de microextração fase sólida (SPME, *Solid Phase Micro-Extraction*). Os dados obtidos por cromatografia foram analisados por

PCA (Análise Componentes Principais, *Principal Component Analysis*), onde foi possível distinguir entre as amostras adulteradas e não adulteradas. Os autores verificaram que as amostras adulteradas em grau de torração mais elevado eram mais fáceis de detectar, permitindo a determinação de contaminação com cevada de níveis mais baixos (1%).

A espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, ou DRIFTS) tem sido utilizada na análise qualitativa e quantitativa de alimentos (WILSON, TAPP, 1990). Os métodos que utilizam a espectroscopia no infravermelho são considerados simples, de baixo custo, rápidos e não destrutivos, além disso, são capazes de servir como uma ferramenta para a determinação de adulteração (PASQUINI, 2003). Taveres (2012) empregou a espectroscopia no infravermelho médio associada a métodos quimiométricos para a discriminação e a quantificação de adulteração de café, onde foi adicionada a casca de fruto do cafeeiro em amostras de café classificados como de qualidade superior. Os resultados PCA (Análises Componentes Principais, *Principal Component Analysis*) mostraram a separação de café puro e café adulterado até para a adição de 0,5% de casca no café.

2.3 Espectroscopia NIR e tratamento de dados multivariados

2.3.1 Espectroscopia

A espectroscopia ilustra-se a interação entre a matéria e a radiação eletromagnética. Conforme a energia de radiação incide único ou mais vezes das seguintes etapas podem acontecer: reflexão, espalhamento, fluorescência, fosforescência, reação fotoquímica ou absorção (RODRIGUES-AMAYA, 1999)

A espectroscopia infravermelha, cuja a região mais importante para fins analíticos localiza-se entre 2500nm a 25000nm e equivale ao número de ondas entre 4000 a 400 cm^{-1} (VOGEL, 2002), pode ser o método alternativo para a detecção de adulterações em café torrado e moído de forma simples, de baixo custo e não destrutivas (TAVARES, 2012).

A região de espectro infravermelho é dividida em três partes, as quais são NIR (região das harmônicas), MIR (região de vibração-rotação), e FIR (região de rotação). A região do NIR abrange a região do espectro eletromagnético de 12800 a 4000 cm^{-1} , o MIR

de 4000 a 200 cm^{-1} e o FIR entre 200 a 10 cm^{-1} . A tabela 2 mostra essas regiões em outras unidades (SKOOG, HOLLER, CROUCH, 2009).

Tabela 2 - Regiões espectrais da infravermelho

Região	Comprimento de onda (λ), nm	Números de onda ($1/\lambda$), cm^{-1}	Frequências (ν), Hz
Próximo	780 – 2500	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2500 – 50000	4000 - 200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50000 - 1000000	200 – 10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

Fonte: Adaptado de (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

A espectroscopia de infravermelho próximo foi descoberta em 1800 pelo alemão Frederick William-Herschel e só passou a ser utilizada para análise quantitativa em amostra agrícolas, 1960, por Karl Norris. Atualmente muitos autores aplicaram o NIR nos estudos de área alimentícia, petroquímica e farmacêutica (MORGANO et al., 2005; SENA, POPPI, 2000; BOTELHO, MENDES, PANTOJA, 2010; SIMÕES, 2008; KILLNER, ROHWEDDER, PASQUINI, 2011). Os sinais apresentados pelos NIR são decorrentes principalmente de sobretons e bandas de combinação das ligações de C-H, O-H, S-H e N-H (PASQUINI, 2003). A tabela 3 apresenta algumas bandas características nesta região.

Tabela 3 - Atribuições das bandas espectrais as transições vibracionais.

Região Espectral (nm)	Natureza da transição vibracional
2200 – 2450	Combinação de estiramentos C-H
2000 – 2200	Combinação de estiramentos N-H, O-H
1650 – 1800	Primeiro sobretom do estiramento C-H
1400 – 1500	Primeiro sobretom do estiramento N-H, O-H
1100 – 1225	Segundo sobretom do estiramento C-H
950 – 1100	Segundo sobretom do estiramento N-H, O-H
850 – 950	Terceiro sobretom do estiramento C-H
775 – 850	Terceiro sobretom do estiramento N-H, OH

Fonte: Adaptação COSTA FILHO (2003).

Além de baixa intensidade de absorção o NIR apresenta bandas sobrepostas e fracas em torno de 10 a 100 vezes mais fracas do que bandas de MID (SKOOG; HOLLER;

CROUCH, 2009), que dificultam a correlação simples e direta com a concentração do analito (COSTA FILHO 2003). Desta forma, para se utilizar os dados NIR de forma analítica é necessário o uso dos métodos quimiométricos de análise.

2.3.2 Tratamento de dados multivariados

A quimiometria pode ser definida como métodos matemáticos e estatísticos aplicados ao tratamento e análise de dados químicos (SANTOS, 2015). Os Métodos quimiométricos, no geral são divididos em três classes, o planejamento de experimento, reconhecimento de padrões e calibração multivariada (DUTRA, 2018).

Os métodos de reconhecimento de padrões podem ser classificados em RPNS (Reconhecimento Padrão Não Supervisionado) e RPS (Reconhecimento Padrão Supervisionado). Os métodos RPNS não requerem informação prévia sobre os atributos de classe das amostras e os agrupamentos ocorrem com base apenas nos dados instrumentais, os principais métodos de RPNS são a análise em componentes principais (PCA) e a análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) (BRERETON, 2018; FERREIRA, 2015). Já os métodos de RPS utilizam tanto os dados instrumentais quanto os atributos de classe e os principais são a análise discriminante linear (LDA), modelagem independente e flexível por analogia de classes (SIMCA) e a análise discriminante pelo método de mínimos quadrados parciais (PLS-DA) (MCKENZIE et al., 2011).

O PCA (Análises Componentes Principais, *Principal Component Analysis*) é um tipo de método RPNS que objetiva inserir os dados multivariados num menor espaço multidimensional, além de possibilitar a detecção de amostras anômalas. Uma das grandes vantagens desse método é condensar as variáveis para melhorar a sua visualização (FORCHETTI, 2017). Para isto os dados originais são transformados em novas variáveis, chamadas de componentes principais (PC's), que correspondem a uma combinação linear das variáveis originais. Pela conversão, os dados são decompostos em escores e pesos, os primeiros, correspondem a projeção das amostras na direção da componente principal. Na sua representação gráfica cada ponto está relacionado a uma amostra e a coincidência dela com outras amostras é evidenciada pelo seu agrupamento ou não (BALLABIO, 2015; FERREIRA, 2015). Por sua vez, os pesos descrevem os cossenos dos ângulos formados pela componente principal e cada variável. Dessa maneira esse componente principal representa as variáveis antigas que unem-se literalmente para gerar novas PCs, mostrando quais variáveis são responsáveis pela relação observada no

escores. Em vista disso, as direções ressaltadas nos gráficos escores equivalem a mesma direção observada no gráfico de pesos (MCKENZIE *et al.*, 2011; SMOLINSKA *et al.*, 2012; FERREIRA, 2015).

A HCA é outro tipo de método de RPNS que tem como principal finalidade agrupar amostras parecidas em entre si formando apenas um grupo (FERREIRA, 2015). O objetivo da HCA é redobrar a homogeneidade dentro dos grupos e heterogeneidade entre grupos. Geralmente o resultado desse método é apresentado em um dendrograma, que é um gráfico que apresenta a organização das amostras e suas relações (GRANATO *et al.*, 2018; SHARAF; ILLMAN; KOWALSSKI, 1986).

O PLS-DA é um dos métodos multivariados de reconhecimento de padrões supervisionados (RPS) mais empregados e retrata uma variante de método de regressão, nomeado por mínimos quadrados parciais (PLS). Equivalente ao PCA e propõe encontrar variáveis latentes no subespaço multivariado de forma a discriminar as classes do conjunto amostral utilizando o modelo PLS (DUTRA, 2018; SMOLINSKA *et al.*, 2012). Esse método encontra a união básica entre as matrizes X (matriz preditora) e Y (matriz resposta) para modelar a covariância no espaço dessas matrizes por meio das variáveis latentes. Na PLS-DA, o termo componente principal é substituído por variáveis latentes (LVs). Depois de obter o conjunto amostral, é recomendado estabelecer o pré-processamento apropriado, o número de variáveis latentes adequado e avaliar a existência de Outliers. A determinação de amostra anômala (Outliers), é um fator essencial, porque a existência dessas amostras no conjunto de calibração pode oferecer modelos com a capacidade menor de previsão. É possível determinar os Outliers através do gráfico de leverage versus resíduo de student. Esses valores representam uma medida da influência de uma amostra no modelo de regressão. Por outro lado, os resíduos de student correspondem aos desvios dos dados de referência e os estimados por modelo que representam em unidades de desvio padrão do valor médio. Amostras que apresentam altos valores de leverage e resíduos de student são consideradas anômalas e precisam ser retiradas do modelo depois inspeção visual. (DUTRA, 2018).

3 MATERIAIS e MÉTODOS

3.1. Local do experimento

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Síntese Inorgânica e Quimiometria (labSIQ) localizado no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) e no complexo Três Marias, do Centro de Ciências Biológicas e da Saúde (CCBS), ambos no Campus I da Universidade Estadual Paraíba (UEPB).

3.2. Amostras analisadas

Foram selecionadas 5 amostras de café de diferentes regiões, duas do Timor-Leste e três do Brasil. As amostras adquiridas no Timor Leste foram denominadas de T1 e TL. A amostra T1 é considerada de boa qualidade, embalada a vácuo. Já a amostra TL é considerada de qualidade inferior e vem embalada em saco plástico transparente. Em relação as amostras do Brasil, duas delas foram adquiridas na região Nordeste, mais especificamente na cidade de Campina Grande/PB, e denominadas SB e SC, e uma na região sul, denominada de PR.

Neste trabalho foram utilizadas 2 abordagens. A primeira visando a distinção dos cafés em relação a sua origem geográfica e a sua qualidade (DRQ, distinção por região e qualidade). E a segunda visando distinguir o café puro e o adulterado (DPA, distinção entre puro e adulterado).

Para a estratégia DRQ, as amostras das diferentes regiões geográficas foram colocadas na estufa durante 6 horas, com a temperatura de $\sim 60^{\circ}\text{C}$, com a finalidade de retirar sua umidade. Em seguida foram colocadas no dessecador durante 24 horas para voltar a temperatura ambiente. Posteriormente a sua granulometria foi homogeneizada em peneira de mesh 80. Foram registrados espectros de 20 porções de cada amostra, resultando em 100 espectros.

Para simular a adulteração do café com pó de madeira, estratégia DPA, foi utilizado o café T1. O pó de madeira utilizado foi resíduo de uma madeireira e composto por madeiras de tipos desconhecidos. Foram preparadas 22 misturas de café + pó de madeira com massa final de 5 gramas, as quais continham diferentes porcentagens de contaminação, de acordo com a tabela 4. Após preparada as misturas, a granulometria das amostras foi homogeneizada em peneira comum e deixada em estufa com a temperatura de $\sim 60^{\circ}\text{C}$ por 6 horas. Em seguida foram colocadas no dessecador durante 24 horas para

voltar a temperatura ambiente. Foram registrados 3 espectros para cada mistura, resultando 66 espectros.

Tabela 4 - Distribuição das amostras e porcentagem de adulteração do café

Amostra	Porcentagem (%)	Café (g)	Pó de serra (g)
1	0	5,0000	0,0000
2	0,5	4,9750	0,0250
3	1	4,9500	0,0500
4	2	4,9000	0,1000
5	3	4,8500	0,1500
6	4	4,8000	0,2000
7	5	4,7500	0,2500
8	6	4,7000	0,3000
9	7	4,6500	0,3500
10	8	4,6000	0,4000
11	9	4,5500	0,4500
12	10	4,5000	0,5000
13	11	4,4500	0,5500
14	12	4,4000	0,6000
15	13	4,3500	0,6500
16	14	4,3000	0,7000
17	15	4,2500	0,7500
18	16	4,2000	0,8000
19	17	4,1500	0,8500
20	18	4,1000	0,9000
21	19	4,0500	0,9500
22	20	4,0000	1,0000

Fonte: Próprio

3.3. Análise por espectroscopia NIR

Os espectros NIR, na faixa de 950nm até 1650nm ($11012,0 - 5965,8 \text{ cm}^{-1}$), de todas as amostras, foram registrados utilizando um espectrômetro MicroNir1700 Portátil da marca JDSU Corporation equipado com um filtro variável linear (LVF) e um detector InGaAs com arranjo de 128 pixels, com resolução nominal espectral de 6,25nm.

3.4. Tratamento de Dados

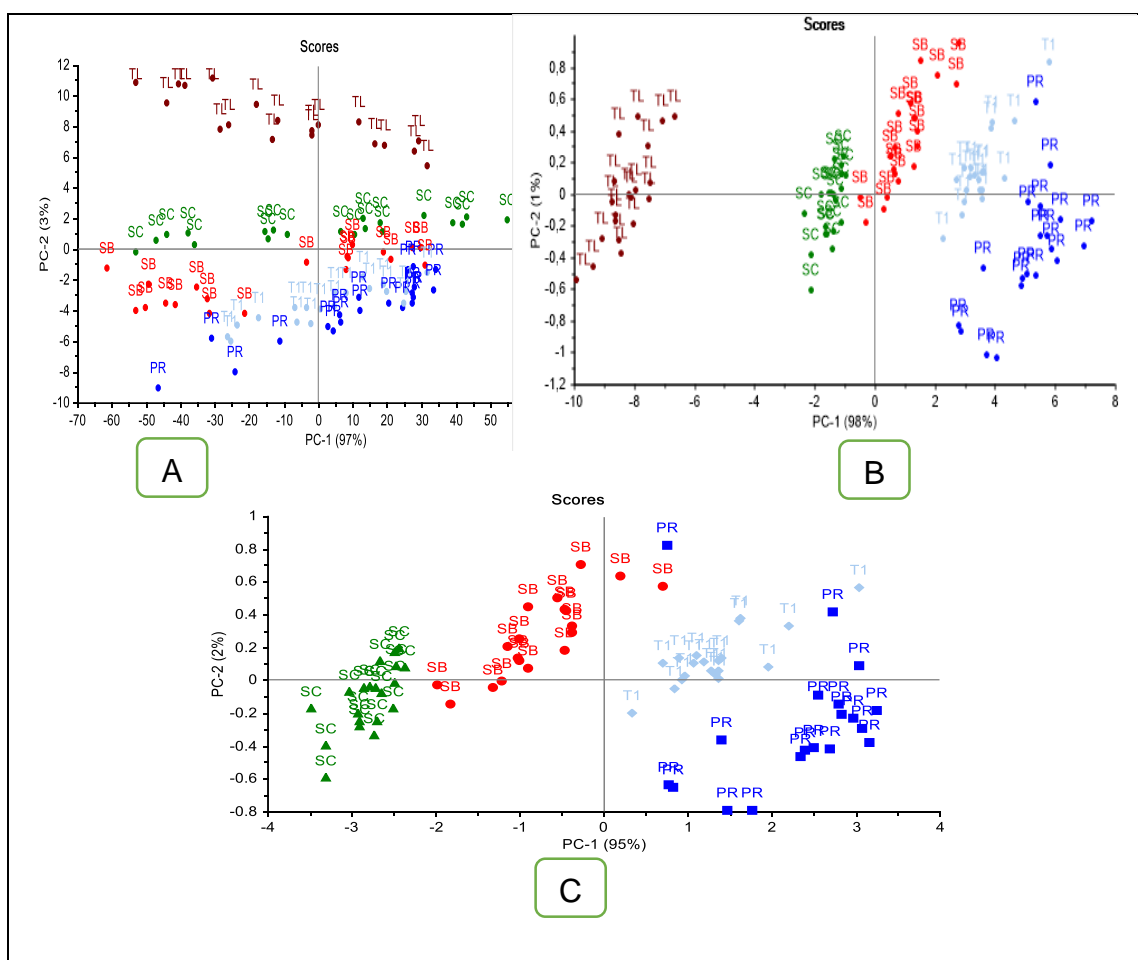
Após obtenção, os espectros NIR foram utilizados para a construção dos modelos de reconhecimento de padrões não-supervisionados (PCA) e supervisionados (PLS-DA). Para remover características espectrais indesejadas como ruído, espalhamento do sinal e deslocamento de linha de base, alguns pré-processamentos espectrais foram testados. Os pré-processamentos avaliados foram MSC (Correção do Espalhamento Multiplicativo, *Multiplicative Scatter Correction*), SNV (Variação Normal Padrão, *Standard Normal Variate*), derivadas com diversos tamanhos de janela e suavização Savitzk-Golay. Os modelos PCA foram construídos utilizando o software UnscramblerX 10.4 e o PLS-DA, utilizando o pacote PLS tollbox escrito em Matlab.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1. Modelos de reconhecimento de padrões não supervisionado

Inicialmente foi construído um modelo PCA com os cafés de 5 marcas diferentes e de 3 regiões distintas para distinguir a relação de localização geográfica e qualidade de cada cafés. Em relação as regiões, duas marcas eram produzidas na região nordeste do Brasil (SB e SC), uma na região sudeste do Brasil (PR) e duas do Timor Leste (T1 e TL). Em relação a qualidade pode-se afirmar que as marcas PR e T1 são de alta qualidade, as SC e SB são de qualidade intermediária e a TL de qualidade inferior. A figura 2 mostra o gráfico de escores de PC1 vs PC2, para os dados brutos e pre-processados com MSC, por ser o pre-processamento que mostrou a melhor distinção entre as classes.

Figura 2 - Gráfico dos escores para (A) espectros brutos, (B e C) pré-processados por MSC (correção multivariada de espalhamento)



Fonte: própria.

Pode-se observar que na PCA utilizando os dados brutos (Figura 2A) não é possível observar uma separação clara entre as classes, no entanto já percebe-se uma tendência de agrupamento. As amostras de qualidade inferior (TL) estão localizadas nos escores positivos de PC2, enquanto as amostras de qualidade intermediária (SC e SB) se encontram no centro da PCA e as amostras de alta qualidade (PR e T1) se encontram nos escores negativos de PC2. Com a utilização do pré-processamento MSC (figura 2B) pode-se observar a clara separação entre as classes. De modo que as amostras de baixa qualidade estão agrupadas nos escores negativos de PC1, as intermediárias no centro da PCA e as de alta qualidade nos escores positivos de PC1.

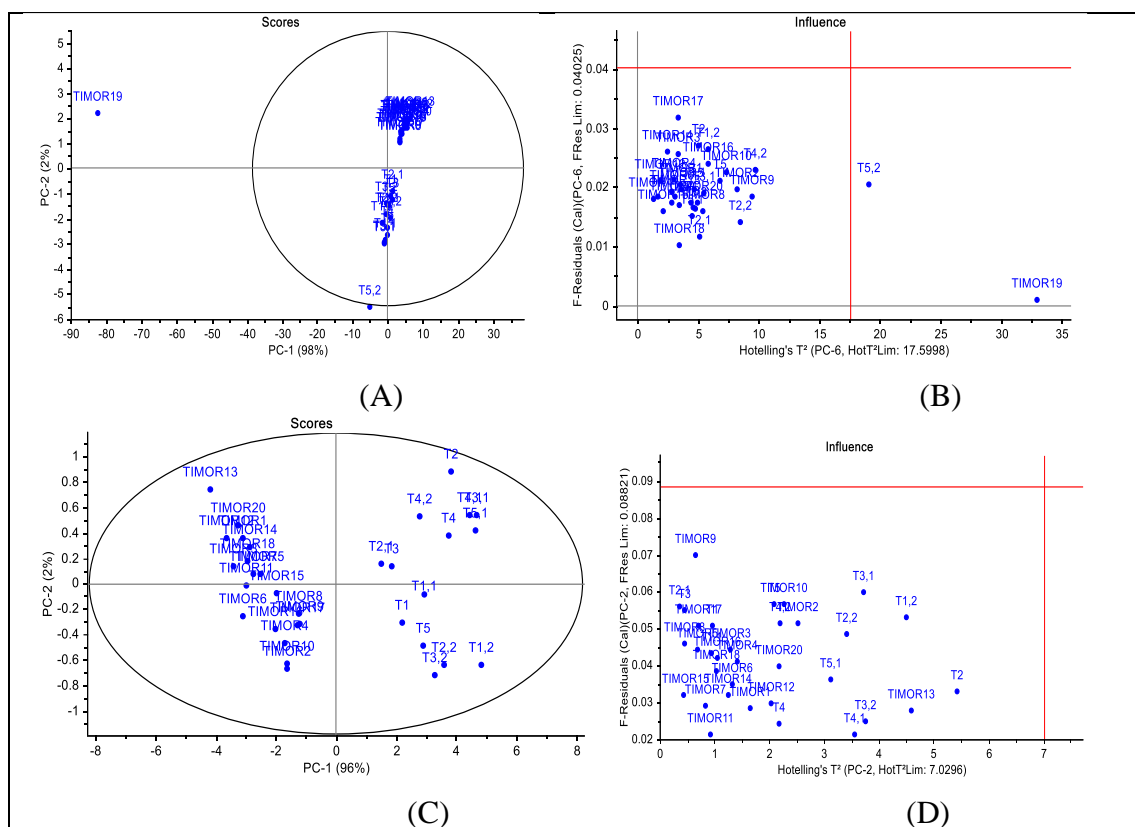
Na tentativa de observar o agrupamento por origem geográfica, as amostras de baixa qualidade foram removidas do modelo por apresentarem um comportamento distinto das demais (Figura 2C). Pode-se observar que as amostras cultivadas no nordeste estão localizadas nos escores negativos de PC1 e as amostras do sudeste e Timor Leste nos escores positivos de PC1. Em relação a essas últimas duas classes, podemos afirmar que as amostras cultivadas no Timor Leste estão nos escores positivos de PC2 e as cultivadas na região sudeste do Brasil nos escores negativos de PC2. A PC1, que explica 95% dos dados, faz a distinção entre as amostras de qualidade intermediária e superior. Já a PC2, explica 2% da variância dos dados e separa as amostras da classe PR e T1 em relação a sua localização geográfica, já que ambas tem o mesmo padrão de qualidade.

Como os cafés analisados são *blends* das espécies, *coffea arábica* e *coffea robusta*, e como a diversidade geográfica só foi obtida para os cafés de qualidade superior, os agrupamentos em relação a localização só ficam claros para as amostras deste nível de qualidade, PR e T1.

Na PCA da figura 2B e 2C pode-se observar 3 amostras da classe PR misturadas a outras classes, mostrando um comportamento anômalo.

Também foi desenvolvido um modelo exploratório para identificar adulterações no café T1 (de alta qualidade). Deste modo, construiu-se um modelo PCA com os espectros do café T1 puro e das adulterações com pó de madeira. A Figura 3 mostra o gráfico dos escores para os (A) pré-processados com a suavização com polinômio savitzky-golay de 1ª ordem combinado a MSC e (B) com a exclusão das amostras anômalas. (C) e (D) gráficos de T2 de Hotelling vs resíduo de F para todas as amostras e com exclusão das amostras anômalas, respectivamente.

Figura 3-(A) e (B) Gráfico dos escores com elipse de confiança para os espectros pré-processados com MSC combinado com polinômio savitzky-golay para todas as amostras e com amostras anômalas, respectivamente e (C) e (D) gráficos de T² de Hotelling vs resíduo de F para todas as amostras e com exclusão das amostras anômalas, respectivamente.



Fonte: própria

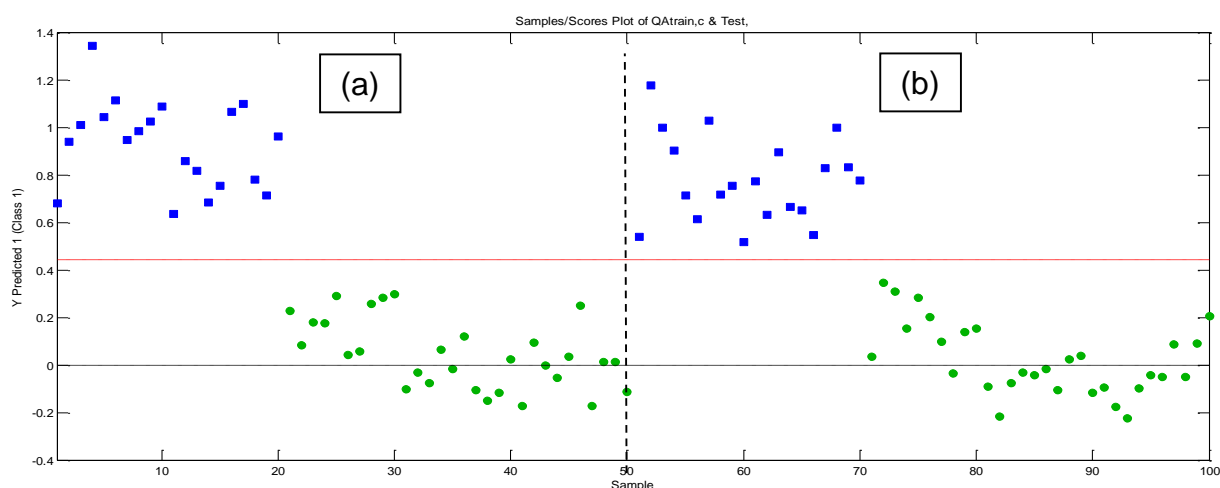
Na Figura 3A pode observar que ocorre a distinção entre os cafés puro e adulterado mesmo com pequenas quantidades do adulterante. No entanto, é possível observar amostras com comportamento anômalo (Figura 3B), por apresentarem altos valores de T² de Hotelling e não estarem contidas na elipse de confiança do modelo (Figura 3A). Estas 2 amostras em comportamentos anômalos foram excluídas e uma nova PCA foi elaborada. O gráfico de escores 3C mostra a separação entre as classes e que todas as amostras estão dentro do modelo. E o gráfico de T² de Hotelling vs resíduo de F (3D) mostra que não há ocorrência de amostras com comportamento anômalo.

4.2 Modelos de reconhecimento de padrões supervisionado

Foram construídos modelos de reconhecimento de padrões PLS-DA para distinguir entre a qualidade dos cafés. O primeiro modelo PLS-DA construído, denominado de QA, teve o intuito de diferenciar os cafés de melhor qualidade (T1 e PR)

dos de qualidade intermediária (SC e SB) e dos de baixa qualidade (TL). Para isso o conjunto de treinamento foi composto por 50 amostras, sendo 20 de boa qualidade 20 de qualidade intermediária e 10 de baixa qualidade. No vetor de atributos foi atribuído o valor 1 para a classe dos cafés de boa qualidade e 0 (zero) para os demais cafés. Alguns pré-processamentos foram testados, como derivação, suavização, MSC (Correção Multivariada De Espalhamento, *Multiplicative Scattering Correction*) e a combinação destes. No entanto o pré-processamento que resultou na melhor capacidade preditiva foi o SNV (Variável Normal Padrão, *Standard Normal Variate*). Além disso, os dados foram auto-escalados. O modelo PLS-DA foi construído com 4 variáveis latentes que explica 98,13% da variabilidade dos dados. Após validado, o modelo foi projetado sobre o conjunto de teste constituído por 50 amostras, sendo 20 de boa qualidade, 20 de qualidade intermediária e 10 de baixa qualidade. Nas etapas de treinamento e teste foram obtidos valores de sensibilidade e seletividade de 1, o que indica a alta capacidade do modelo em distinguir entre as amostras de boa qualidade e as demais. Foi obtido 100% de acerto de classificação nas duas etapas. A Figura 4 mostra os valores previstos para as amostras nas etapas de (a) treinamento e (b) teste. Nela as amostras azuis pertencem a classe QA e as verdes pertencem às classes de QI e QB. Pode-se observar uma distinção clara entre as duas classes tanto na etapa de treinamento como na etapa de teste.

Figura 4 - Valores previstos para as amostras nas etapas de (a) treinamento e (b) teste. Onde azul são representando amostras de QA (alta qualidade) e verdes são amostras QI e QB (qualidade intermediário e baixa).

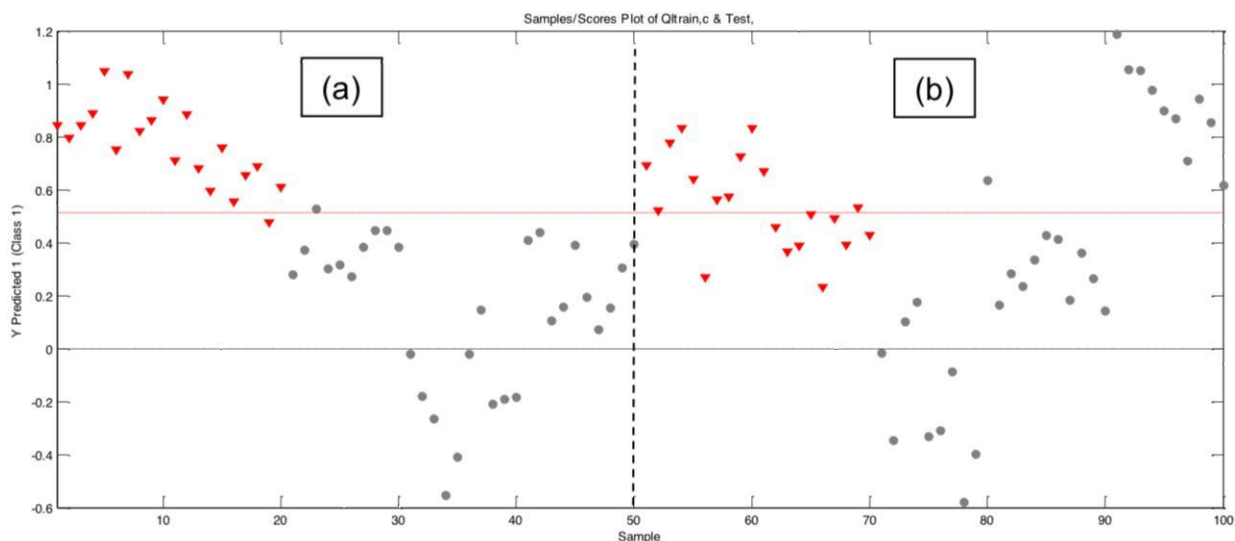


Fonte: Próprio

Também foi construído um modelo de Qualidade Intermediária (QI) para diferenciar as amostras consideradas de qualidade intermediária das demais. Para isso o

conjunto de treinamento foi composto por 50 amostras, sendo 20 de qualidade intermediária, 20 de boa qualidade e 10 de baixa qualidade. No vetor de atributos foi atribuído o valor 1 para a classe dos cafés de qualidade intermediária e 0 (zero) para os demais cafés. Alguns pré-processamentos foram testados, como mencionado para o modelo anterior. No entanto nenhum deles foi capaz de fornecer um modelo com boa capacidade preditiva. Após de validado, o modelo foi projetado sobre o conjunto de teste constituído por composto por 50 amostras, sendo 20 de qualidade intermediária, 20 de boa qualidade e 10 de baixa qualidade. A figura 5, mostra os valores previstos para as amostras nas etapas de (a) treinamento e (b) teste para o modelo construído com SNV e 3 variáveis latentes. A alteração do número de variáveis não melhora as figuras de mérito de avaliação do modelo. Nela as amostras vermelhas pertencem a classe QI e as cinzas não pertencem a classe citada.

Figura 5 - Valores previstos para as amostras nas etapas de (a) treinamento e (b) teste. Onde vermelhos representando amostra de qualidade de intermediário (QI) e outras cores representam QA e QB (qualidade alta e baixa).

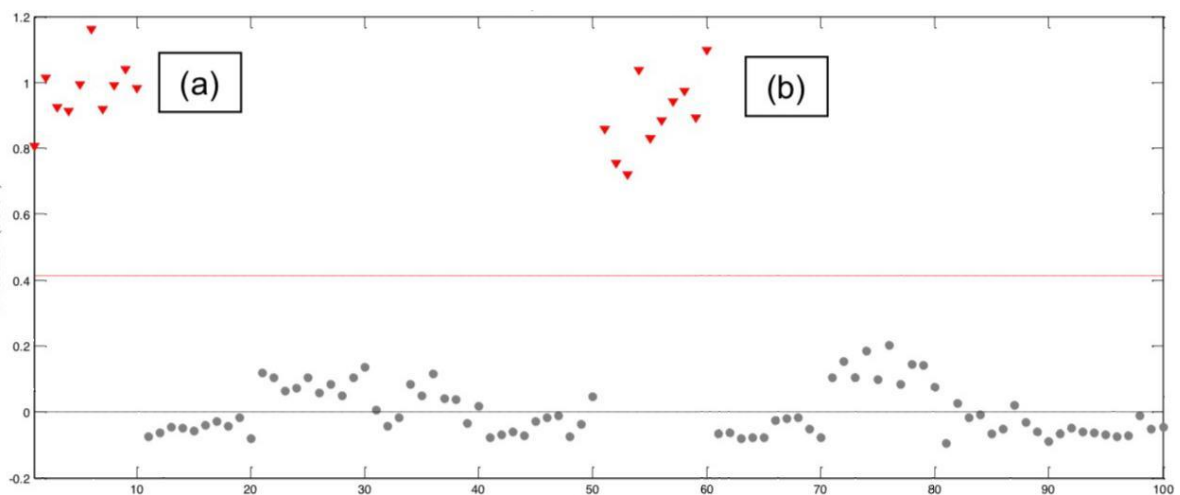


Fonte: Próprio

Pode-se observar uma distinção entre as duas classes a um limiar de 0,45 na etapa de treinamento. No entanto, na etapa de teste, parte das amostras pertencentes a classe QI estão localizadas abaixo do limiar de 0,45, classificando-as de forma incorreta como não pertencente a classe QI (falso negativo). Também é possível observar que parte das amostras teste foram incorretamente classificadas como pertencentes a classe QI (falso positivo).

Por fim foi construído o modelo QB, que tem por objetivo distinguir as amostras de baixa qualidade das demais. Para isso o conjunto de treinamento foi composto por 10 amostras de baixa qualidade, 20 de qualidade intermediária e 20 de boa qualidade. Após testar diversos pré-processamentos, mencionados anteriormente, aquele que forneceu o modelo com melhor performance foi o construído com SNV e 2 variáveis latentes, que explicam 96,46% da variabilidade dos dados. Após validado, o modelo foi projetado sobre o conjunto de teste constituído por 50 amostras, sendo 10 de baixa qualidade, 20 de qualidade intermediária e 20 de boa qualidade. Nas etapas de treinamento e teste foram obtidos valores de sensibilidade e seletividade de 1, o que indica a alta capacidade do modelo em distinguir entre as amostras de baixa qualidade e as demais. Foi obtido 100% de acerto de classificação nas duas etapas. A Figura 6 mostra os valores previstos para as amostras nas etapas de (a) treinamento e (b) teste. Nela as amostras vermelhas pertencem a classe QB e as cinza não pertencem a classe mencionada. Pode-se observar uma distinção clara entre as duas classes tanto na etapa de treinamento como na etapa de teste.

Figura 6 - Valores previstos para as amostras nas etapas de (a) treinamento e (b) teste. Onde cores vermelhas representado amostras de baixa qualidade (QB) e outros cores representando amostras de QA e QI



Fonte: Próprio

Tabela 5 - Figuras de mérito para avaliação dos modelos construídos.

Figuras de Mérito										
Modelo	Sensibilidade		Seletividade		R2	RMSEP	BIAS	VL	%Erro	
	Treinamento	Teste	Treinamento	Teste					Treinamento	Teste
QA	1.000	1.000	1.000	1.000	0.843	0.168808	-0.0735473	4	0	0
QI	0.950	0.967	0.550	0.633	0.051	0.558117	0.0357264	3	4,2	40,8
QB	1.000	1.000	1.000	1.000	0.941	0.10133	-0.0241792	2	0	0

5 CONCLUSÃO

O uso de dados de espectroscopia NIR obtidos a partir de um espectrômetro portátil juntamente com a utilização de métodos quimiométricos de reconhecimento de padrões se mostrou eficaz para a distinção dos cafés analisados quanto a sua qualidade. Bem como foi capaz de detectar a adulteração do café de alta qualidade adulterado com pó de madeira. Os modelos construídos não foram capazes de distinguir os cafés de acordo com a região onde foram produzidos. O método desenvolvido serve como prova de conceito para a aplicação do método desenvolvido para ações de fiscalização.

6 PERSPECTIVAS

- Ampliar o conjunto de dados a partir da aquisição de mais lotes da mesma marca, de diferentes marcas, de diversas regiões do Brasil e do Timor Leste, com diferentes níveis de qualidade.

- Preparar adulterações com outros materiais como milho e cevada.

- Testar outras técnicas de reconhecimento de padrões como o SIMCA e a classificação com máquinas de vetores de suporte.

REFERÊNCIAS

- ABIC. *PQC – História*. 2020. Disponível em: <<https://www.abic.com.br/certificacao/qualidade/historico/>>. Acesso em: 12 de junh de 2020.
- ABIC. *Hisoria*. 2005. Disponível em: <<https://www.abic.com.br/o-cafe/historia/>>. Acesso em dia 12/08/2020
- AMBONI, R. D.; FRANCISCO, A. D.; TEIXEIRA, E. Utilização de microscopia eletrônica de varredura para detecção de fraudes em café torrado e moído. *Food Science and Technology*, SciELO Brasil, v. 19, n. 3, p. 311–313, 1999.
- ANDRADE, A. P. Análise química e avaliação do potencial alelopático da casca do café (coffea arábica). Instituto de Química-Universidade Federal de Uberlândia, 2009.
- ASSAD, E. D.; SANO, E. E.; CUNHA, S. A. R. d.; CORREA, T. B. S.; RODRIGUES, H. R. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por meio de comportamento espectral e análise de imagens digitais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, SciELO Brasil, v. 37, n. 2, p. 211–216, 2002.
- BALLABIO, D. A matlab toolbox for principal component analysis and unsupervised exploration of data structure. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Elsevier, v. 149, p. 1–9, 2015.
- BOTELHO, B. G.; MENDES, B. A.; SENA, M. M. Implementação de um método robusto para o controle fiscal de umidade em queijo minas artesanal. Abordagem metrológica multivariada. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 36, n. 9, p. 1416–1422, 2013.
- BRERETON, R. G. *Chemometrics: Data Driven Extraction for Science*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.
- CESO SI; AS. Estudo de mercado do Timor-Leste 2013. Disponível em: <https://www.ceso.pt/pdfs/Timor.pdf>. Acesso em 23 de Nov. 2020.
- DUTRA, L. M. Rmn hr-mas aliada à quimiometria na determinação da autenticidade da planta medicinal baccharis trimera (asteraceae). 2018.
- DE MELO PEREIRA, Gilberto V. et al. Chemical composition and health properties of coffee and coffee by-products. In: *Advances in Food and Nutrition Research*. Academic Press, 2020. p. 65-96.
- FARAH, A.; PAULIS, T. de; TRUGO, L. C.; MARTIN, P. R. Effect of roasting on the formation of chlorogenic acid lactones in coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, ACS Publications, v. 53, n. 5, p. 1505–1513, 2005.
- FAOSTAT, Food and Agriculture Organization of the United Nation, Crop statistic of green coffee [Online], 2017, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>, 18 July 2019.

FERREIRA, M. M. C. *Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações*. [S.l.]: Editora da Unicamp, 2015.

FILHO, P. A. d. C. et al. Estudo comparativo entre técnicas de inteligência artificial e modelos lineares em determinações quantitativas no infravermelho próximo. [sn], 2003.

FILHO, W. G. V. *Bebidas alcoólicas: ciência e tecnologia*. [S.l.]: Editora blucher, 2018. v. 1.

FORCHETTI, D. d. A. P. et al. Avaliação de adulteração em alimentos por espectroscopia de imagem na região do infravermelho próximo e tratamentos quimiométricos. [sn], 2017.

GRANATO, D.; SANTOS, J. S.; ESCHER, G. B.; FERREIRA, B. L.; MAGGIO, R. M. Use of principal component analysis (pca) and hierarchical cluster analysis (hca) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective. *Trends in Food Science & Technology*, Elsevier, v. 72, p. 83–90, 2018.

GUTERRES, V.; HENRIQUES, P. D. d. S.; SEQUEIRA, P.; CARVALHO, M. L. d. S.;

TAVARES, M. Comercialização interna e externa de café em timor leste: o caso da empresa timorcorp ltd. In: IV CONGRESSO DA APDEA. [S.l.], 2010

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*. [S.l.]: Bookman, 2009.

ILLY, A.; VIANI, R. *Espresso coffee: The chemistry of quality londres*. [S.l.]: UK: Academic Press, 1995.

JHAM, G. N.; BERHOW, M. A.; MANTHEY, L. K.; PALMQUIST, D. A.; VAUGHN, S. F. The use of fatty acid profile as a potential marker for brazilian coffee (coffea arábica.) for corn adulteration. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, SciELO Brasil, v. 19, n. 8, p. 1462–1467, 2008.

KILLNER, M. H.; ROHWEDDER, J. J.; PASQUINI, C. A pls regression model using nirspectroscopy for on-line monitoring of the biodiesel production reaction. *Fuel*, Elsevier, v. 90, n. 11, p. 3268–3273, 2011.

LIMA. *Café e composição química*. 2007. Disponível em: <<https://www.cafepoint.com.br/noticias/giro-de-noticias/cafe-e-composicao-quimica-38703n.aspx>>. Acesso em dia 19 de sept. 2020

MCKENZIE, J. S.; DONARSKI, J. A.; WILSON, J. C.; CHARLTON, A. J. Analysis of complex mixtures using high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy and chemometrics. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Newcastle University, 2011.

MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M. Determinação de proteína em café cru por espectroscopia nir e regressão pls. *Food Science and Technology*, SciELO Brasil, v. 25, n. 1, p. 25–31, 2005.

OLIVEIRA, R. C.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; AUGUSTI, R. Evaluation of the potential of spme-gc-ms and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. *Journal of Food Composition and analysis*, Elsevier, v. 22, n. 3, p. 257–261, 2009.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian chemical society*, SciELO Brasil, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.

PAULI, E. D.; CRISTIANO, V.; NIXDORF, S. L. Método para determinação de carboidratos empregado na triagem de adulterações em café. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 34, n. 4, p. 689–694, 2011.

PAULUCI, L. F.; MORGANO, M. A.; MORI, E. E. M.; MANTOVANI, D. M. B. *Minerais em café cru do brasil*. 2000.

RODRIGUES-AMAYA, D. B. *R A guide to carotenoid analysis in food*. Washington: ILSI, 1999. 64 p.

SANTOS, A.; FONSECA, F.; LIÃO, L.; ALCANTARA, G.; BARISON, A. High-resolution magic angle spinning nuclear magnetic resonance in foodstuff analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier, v. 73, p. 10–18, 2015.

SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R. *Chemometrics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1986. v. 117.

SILVA, J. R. Otimização do processo de torração do café pelo monitoramento de parâmetros e propriedades físicas e sensoriais. Universidade Federal de Lavras, 2008.

SILVA, V. A. Adulterantes em café (*coffea arabica* l.) torrado e moído e suas implicações na qualidade físico-química e sensorial da bebida. Universidade Federal de Lavras, 2013.

SIMÕES, S. d. S. Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria nirr e calibração multivariada. *Brasil: Universidade Federal da Paraíba*, 2008.

SMOLINSKA, A.; BLANCHET, L.; BUYDENS, L. M.; WIJMENGA, S. S. Nmr and pattern recognition methods in metabolomics: from data acquisition to biomarker discovery: a review. *Analytica chimica acta*, Elsevier, v. 750, p. 82–97, 2012.

TAVARES, K. M. Detecção de adulteração em café riado torrado e moído por espectroscopia no infravermelho e análise sensorial. Universidade Federal de Lavras, 2012.

The Observatory of Economic Complexity. (2017). Coffee trade [Online]. OEC. <https://oec.world/en/profile/country/bra/>, [15 March 2019].

VOGEL, A. I.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.; BARNES, J.; THOMAS, M. *Análise química quantitativa*. 6ª edição. LTC, 2002.

WILSON, R.; TAPP, H. Mid-infrared spectroscopy for food analysis: recent new applications and relevant developments in sample presentation methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier, v. 18, n. 2, p. 85–93, 1999.