

UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA
INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSAMENTO DE MATERIAIS

VITÓRIA FONTES

**ESTUDO DA ALTERAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ
COMERCIAL BRASILEIRO APÓS DIFERENTES PROCESSAMENTOS POR
ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO MÉDIO COM
TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-UATR)**

São José dos Campos, SP
2021

VITÓRIA FONTES

**ESTUDO DA ALTERAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ
COMERCIAL BRASILEIRO APÓS DIFERENTES PROCESSAMENTOS POR
ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO MÉDIO COM
TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-UATR)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – IP&D, da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para obtenção do grau de Mestre em Processamento de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Kumiko Koibuchi Sakane

São José dos Campos, SP
2021

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Fontes, Vitória

Estudo da alteração de composição química do café comercial brasileiro após diferentes processamentos por espectroscopia vibracional no infravermelho médio com transformada de fourier (FTIR-UATR) / Vitória Fontes; orientadora, Kumiko Koibuchi Sakane. - São José dos Campos, SP, 2021.

1 CD-ROM, 76 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais.

Inclui referências

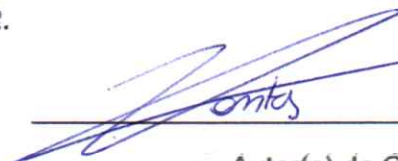
1. Processamento de Materiais. 2. Café . 3. Espectroscopia no Infravermelho . 4. Análise multivariada. 5. FTIR. I. Sakane, Kumiko Koibuchi, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais. III. Título.

Eu, Vitória Fontes, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 10 de Janeiro de 2022.

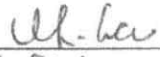
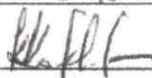

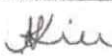


Autor(a) da Obra

VITÓRIA FONTES

“ESTUDO DA ALTERAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ COMERCIAL BRASILEIRO APÓS DIFERENTES PROCESSAMENTOS POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-UATR)”.

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba - Univap, pela seguinte banca examinadora:

PROF.^ª DR.^ª VALDIRENE APARECIDA DA SILVA 
PROF.^ª DR.^ª KUMIKO KOIBUCHI SAKANE 
PROF.^ª DR.^ª LÚCIA VIEIRA 
PROF.^ª DR.^ª ANDREA SANTOS LIU - IFSP 

Prof.^ª Dr.^ª Lúcia Vieira

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 29 de novembro de 2021.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e minha irmã que sempre me apoiaram durante toda a minha caminhada acadêmica, e o meu noivo por todo afeto e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que tem me sustentado.

Aos meus pais, que são a base da minha vida.

A minha orientadora professora Dra. Kumiko Koibuchi Sakane por todo o aprendizado e suporte durante toda a dissertação.

A Fundação Vale do Paraibano de Ensino pela concessão da bolsa e ao incentivo.

Aos professores do curso de gastronomia que me inspiraram a seguir na área acadêmica, em especial o professor Msc. Eiji Nitta e a professora Dra. Viviane Soccio.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte na aquisição do espectrofotômetro *Spectrum Two* utilizado nas análises (Numero de Processo FAPESP: 2017/04013-0).

A Universidade do Vale do Paraíba por todo o espaço cedido e equipamentos necessários para a realização desta pesquisa.

A todos os professores do programa de pós graduação em Bioengenharia e Processamento de Materiais por todo aprendizado.

Ao Professor Dr. Eduardo Bastos, pelas palavras de incentivo.

Ao Douglas, colega de sala e laboratório, por ter me apoiado durante toda a pesquisa.

A Mirian Manami e ao Breno Pupin, pelo apoio nas análises e por me auxiliarem durante o curso.

A todos os colegas de turma, em especial a Juliana, que compartilhou comigo momentos especiais.

A minha irmã e ao meu noivo pelo apoio incondicional.

A toda equipe do Restaurante Escola Univap, em especial a Mariane por ter trabalhado em dobro na minha ausência.

A Rosangela que me ajudou durante todo o processo, com planejamento e organização.

A todo o corpo docente e funcionários da Universidade Vale do Paraíba, por manter a Universidade funcionando diante de toda dificuldade deste último ano.

A todos que eu não citei e que me ajudaram nessa importante conquista. Muito obrigada.

*“A vida é como cozinhar: antes de escolher o que gosta,
prove um pouco de tudo.”*

(Paulo Coelho)

RESUMO

Desde meados do século XVI o café já era consumido e desempenhava um papel culturalmente importante. Hoje o café é a segunda bebida mais consumida no mundo, atrás apenas da água. Nos anos de 2019 e 2020 estima-se que o consumo mundial de café foi de 168,84 milhões de sacas de 60kg, o Brasil consumiu 20 milhões de sacas de café, segundo maior consumidor mundial, atrás apenas dos Estados Unidos com 25 milhões de sacas. Com sua complexa composição química, fatores como a espécie, região de cultivo, altitude, método de colheita, processamento e grau de torrefação, influenciam no sabor e aroma da bebida. Desta forma técnicas como a espectroscopia no infravermelho vem sendo aplicadas na indústria alimentícia, por ser uma técnica rápida, fácil, sem necessidade de reagentes, livre de processos poluentes e capaz de analisar composição simultânea dos constituintes. O objetivo deste trabalho foi analisar as diferenças e as semelhanças nos constituintes moleculares do café comercial no prazo de validade, fora do prazo de validade e descafeinado por meio da técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho juntamente com a análise estatística multivariada. O experimento foi conduzido com quatro grupos: café comercial no prazo, café comercial fora do prazo (entre 3 a 6 meses), café comercial fora do prazo acima de doze meses e café descafeinado. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 450 cm^{-1} . Foram avaliadas as áreas das bandas de lipídios (3000-2800) e cafeína (1800-1500). Os resultados na análise comparativa das oito amostras de cafés comerciais apresentaram diferenças nos picos de absorção de cafeína e lipídios. Houveram alterações nas intensidades das bandas nas regiões de 3000 a 2800 cm^{-1} e em torno de 1744 cm^{-1} dos espectros infravermelhos em função ao tempo após o prazo de validade, responsáveis pelas alterações de aroma e sabor. Os espectros infravermelhos de cafés descafeinados solúvel e torrado mostraram maior redução da banda de 1659 cm^{-1} associada a concentração de cafeína. O uso da FTIR possibilita a identificação rápida da composição química das diferentes marcas de café comercial brasileiro detectando as pequenas alterações nos picos de absorção, principalmente cafeína e lipídios.

Palavras-chave: Café (*Coffea sp.*), Espectroscopia no Infravermelho no FTIR, Análise multivariada, Cafeína, Lipídios.

ABSTRACT

Since the middle of the 16th century, coffee was already consumed and played a culturally important role. Today, coffee is the second most consumed beverage in the world, only behind water. In the years 2019 and 2020 it is estimated that the world consumption of coffee was 168.84 million bags of 60 kg, Brazil consumed 20 million bags of coffee, the second largest consumer in the world, only behind the United States with 25 million of bags. With its complex chemical composition, factors such as species, growing region, altitude, harvesting method, processing and roasting degree influence the flavor and aroma of the drink. Thus, techniques such as infrared spectroscopy have been applied in the food industry, as it is a fast, easy technique, without the need for reagents, free from polluting processes and capable of analyzing the simultaneous composition of the constituents. The objective of this work was to analyze the differences and similarities in the molecular constituents of commercial coffee within expiration date, expired and decaffeinated using the infrared vibrational spectroscopy technique. The experiment was carried out with four groups: commercial within expiration date, commercial coffee expired between 3 to 6 months, commercial coffee expired for over twelve months, and decaffeinated coffee. Spectra were obtained in the range from 4000 to 450 cm^{-1} . The areas of the lipid bands (3000-2800) and caffeine (1800-1500) were evaluated. The results of the comparative analysis of the eight commercial coffee samples showed differences in the peaks of caffeine and lipid absorption. There were changes in the intensities of the bands in the regions of 3000 to 2800 cm^{-1} and around 1744 cm^{-1} of the infrared spectra as a function of time after the expiration date, responsible for the changes in aroma and flavor. In the infrared spectra of soluble and roasted decaffeinated coffees show a greater reduction in the 1659 cm^{-1} band associated with caffeine concentration. The use of FTIR makes it possible to quickly identify the chemical composition of different brands of commercial Brazilian coffee, detecting small changes in absorption peaks, especially caffeine and lipids.

Keywords: Coffee (*Coffea* sp.), Infrared spectroscopy in FTIR, Multivariate analysis, Caffeine, Lipids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Folhas, frutos verdes e maduros do cafeeiro.	18
Figura 2 - Desenho da morfologia do fruto do café	19
Figura 3 - Frutos em diversos estágios de maturação pós colheita.	19
Figura 4 - Estrutura química de alguns compostos presentes no café.....	22
Figura 5 - Alterações na coloração do café no processo de torra.....	23
Figura 6 - Padrões de torra dos discos Agtron.	24
Figura 7 - Espectro eletromagnético.	26
Figura 8 - Modos de vibração da molécula de água.....	27
Figura 9 - Modos de vibração dentro do plano tesoura (A) e balanço (B).....	27
Figura 10 - Deformação angular fora do plano sacudida (A) e torção (B).	27
Figura 11 - Amostras de café no prazo.	31
Figura 12 - Amostras de café vencido.....	32
Figura 13 - Amostras de café vencido (12 meses)	32
Figura 14 - Amostras de café descafeinado	32
Figura 15 - Almofariz e pistilo com amostra de café descafeinado solúvel	33
Figura 16 - Espectrofotômetro PerkinElmer	34
Figura 17 - Fluxograma das Etapas da Metodologia aos Resultados e Discussão.....	35
Figura 18 - Espectro da amostra A café comercial em absorbância e transmitância.	37
Figura 19 - Espectro das amostras B e C do café comercial em absorbância.	37
Figura 20 - Espectros das amostras A, B e C do café descafeinado em absorbância.	39
Figura 21 - Espectros das amostras A, B e C do café vencido em absorbância.....	39
Figura 22 - Comparação dos espectros infravermelhos de cafés comerciais	40
Figura 23 - Dendrograma das oito marcas de café analisadas.	41
Figura 24 - Gráfico das áreas dos espectros de seis marcas na região de 2970 a 2830 cm^{-1} ...	44
Figura 25 - Gráfico das áreas dos espectros de seis marcas na região de 1765 a 1720 cm^{-1} ...	44
Figura 26 - Espectros infravermelhos de cafés comerciais A, B, C, D, E, F.	46
Figura 27 - Dendrogramas dos cafés comerciais A, B, C, D, E, F na região de 3000 a 2800 cm^{-1}	48
Figura 28 - Dendrogramas dos cafés comerciais A, B, C, D, E, F na região de 1800 a 1500 cm^{-1}	49
Figura 29 - Áreas das bandas na região de 2970 a 2830 cm^{-1} nos espectros infravermelhos de cafés comerciais A, B, C, D, E e F em função do tempo.	53
Figura 30 - Áreas das bandas na região de 1765 a 1720 cm^{-1} nos espectros infravermelhos de cafés comerciais A, B, C, D, E e F em função de tempo.	53
Figura 31 - Espectros infravermelhos dos cafés descafeinados solúveis.	55
Figura 32 - Espectros infravermelhos dos cafés descafeinados torrados	55
Figura 33 - Comparação dos descafeinados com diferentes processamentos.	56
Figura 34 - Dendrograma dos descafeinados na região de impressão digital 1500 a 800 cm^{-1}	57
Figura 35 - Espectro infravermelho de cafeína pura.	58
Figura 36 - Fórmula estrutural da cafeína	58
Figura 37 - Espectros infravermelhos de descafeinado DD (linha vermelha) e seu respectivo não descafeinado CC (linha preta) nas regiões de 4000 a 500 cm^{-1}	59
Figura 38 - Espectros infravermelhos de descafeinado DD (linha vermelha) e seu respectivo não descafeinado (linha preta) nas regiões de 1800 a 1500 cm^{-1}	60
Figura 39 - Espectros infravermelhos de descafeinado DA (linha vermelha) e seu respectivo não descafeinado CA (linha preta) nas regiões de 4000 a 500 cm^{-1}	60

Figura 40 - Espectros infravermelhos de descafeinado DA (linha vermelha) e seu respectivo não descafeinado CA (linha preta) nas regiões de 1800 a 1500 cm^{-1}	61
Figura 41 - Histograma dos valores das áreas em 1680 a 1630 cm^{-1} nas duas marcas diferentes.	61
Figura 42 - Espectros infravermelhos de cafés comercial (CE) e descafeinado (DF) na região de 4000 a 500 cm^{-1}	62
Figura 43 - Dendrograma na região de 3000 a 2800 e 1800 a 500 cm^{-1}	63
Figura 44 - Espectro infravermelho na região de 1700 a 1600 cm^{-1} de mesma marca.	64
Figura 45 - Histograma dos valores das áreas na região de 1680 a 1610 cm^{-1}	64
Figura 46 - Dendrograma da região 1680 e 1610 cm^{-1}	65
Figura 47 - <i>Score scatter plot</i> obtido pelo PCA.....	66
Figura 48 - <i>Scree Plot</i> obtido pelo PCA.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Identificação de cada grupo de amostras	33
Tabela 2 -Prazo de validade das amostras e o tempo de coleta dos espectros.	35
Tabela 3 -Modos vibracionais e suas atribuições aproximadas dos espectros médios de café comercial C.	38
Tabela 4 -Valores de similaridade entre as marcas analisadas.....	42
Tabela 5 -Valores calculados das áreas e desvio padrão na região de 2970 a 2830 cm^{-1}	43
Tabela 6 -Valores calculados das áreas e desvio padrão na região de 1765 a 1720 cm^{-1}	43
Tabela 7 -Resultados de ANOVA para a região de 2970 a 2830 cm^{-1}	45
Tabela 8 -Resultados do HCA na região 3000 a 2800 cm^{-1}	50
Tabela 9 -Resultado do cálculo de área da região de 2970 a 2830 cm^{-1} e o percentual de queda temporal.....	52
Tabela 10 -Resultado do cálculo de área da região 1765 a 1720 cm^{-1} e o percentual de queda temporal.....	52
Tabela 11 - Subgrupos dos cafés descafeinados	54
Tabela 12 - Valores aproximados de áreas na região de 1680 a 1630 cm^{-1}	61
Tabela 13 - Valores das áreas na região de 1680 a 1610 cm^{-1}	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO	15
2.1 Objetivos gerais	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1 A História do café	16
3.2 Qualidade do café comercial torrado e moído	18
3.3 Torra e descafeinação do café comercial	21
3.4 Espectroscopia no Infravermelho	24
3.5 Análise estatística multivariada	28
3.5.1 Análise de agrupamento hierárquico (HCA)	29
3.5.2 Análise de componentes principais (PCA)	29
4 MATERIAS E MÉTODOS	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 Análise visual das amostras de café comercial no prazo, descafeinado e vencido	36
5.2 Obtenção dos espectros no infravermelho das amostras de café comercial no prazo, vencido e descafeinado	36
5.3 Estudo da composição biomolecular de cafés comerciais brasileiros dentro do prazo de validade	40
5.4 Alteração da composição química dos cafés comerciais em função do tempo	45
5.5 Análise dos descafeinados por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) junto a Análise Estatística Multivariada	54
5.5.2 Identificação das bandas associadas as concentrações de cafeína	57
5.5.3 Avaliação do teor de cafeína	58
6 CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Desde meados do século XVI, o café já era consumido e desempenhava um papel culturalmente importante. Atualmente está entre as bebidas mais consumidas no mundo (SAMOGGIA; RIEDEL, 2018).

Principalmente cultivada na África, Leste Asiático e América do Sul, predominantemente regiões de clima quente, a planta do café (*Coffea sp.*) produz a fruta e a partir dos grãos é obtido o café (BRESIN *et al.*, 2015; REICHERT *et al.*, 2018).

Entre os anos de 2019 e 2020 o estima-se que o consumo mundial de café foi de 168,84 milhões de sacas de 60 kg, o Brasil consumiu 20 milhões de sacas de café, segundo maior consumidor mundial, atrás apenas dos Estados Unidos com 25 milhões de sacas. Com sabor marcante e agradável, o hábito de tomar e apreciar uma xícara de café vem ganhando espaço (EMBRAPA, 2020; ALVES, 2012; PATERSON; LIMA; TANIWAKI, 2014).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC), em um estudo realizado entre novembro de 2013 a outubro de 2014, o consumo de café está em segundo lugar entre as bebidas mais consumidas pelos brasileiros, perdendo apenas para a água, e com grande importância para países com o Brasil, Vietnã e Colômbia (DEBASTIANI *et al.*, 2020; EMBRAPA, 2020).

Com uma complexa composição química, fatores como espécie, região de cultivo, altitude, método de colheita, processamento e grau de torrefação, influenciam no sabor da bebida mais popular do planeta (MORAIS *et al.*, 2009).

Com característica estimulante, a cafeína presente no café é a responsável por esse efeito, além disso apresentam compostos polifenólicos, conhecidos como ácidos clorogênicos, que tem ação antioxidante e trazem benefícios à saúde (CHARURIN *et al.*, 2002; ALVES, 2002).

O consumo do café promove o aprimoramento do desenvolvimento mental, o combate a doenças cardiovasculares, a diabetes, e ao câncer (QI; LI, 2014).

Com filosofias e objetivos diferentes oferecidos aos diferentes consumidores-alvo de café, houve uma evolução no mercado chamada “três ondas do consumo de café”, resultado das transformações e beneficiamentos nas últimas décadas (BOAVENTURA *et al.*, 2018; MANZO, 2014).

Após a Segunda Guerra Mundial, a primeira onda é caracterizada pelo consumo, focado na distribuição em massa, alto crescimento na procura, ampla disponibilidade e baixa qualidade do café.

Iniciada no começo dos anos 90, a segunda onda do café é caracterizada pela formação de redes especializadas, como por exemplo a *Starbucks* e a *Peet's Coffee & Tea*, cafeterias americanas ícones desse movimento, que tornaram o simples café em um mercado de luxo, para agradar a nova demanda do mercado consumidor. Com o café de qualidade superior, a *Nespresso* patenteou os cafés encapsulados, os clientes iniciaram a beber café em cápsulas, e quando a patente expirou, outras marcas começaram a produzir aumentando de maneira exponencial este hábito (BOAVENTURA *et al.*, 2018; SAMOGGIA; RIEDEL, 2018; CARVALHO *et al.*, 2015).

A partir das novas técnicas de fabricação e torrefação iniciou-se a terceira onda do café, investimentos desde a colheita até a produção de cafés artesanais de alta qualidade, impulsionou este novo mercado, com abertura de novos conceitos de apreciar uma xícara de café, oferecendo sabor e aroma únicos, em pequenas quantidades e com variados métodos de extração da bebida (COUTO; MARCELINA, 2018).

O valor agregado a este produto tenta aproximar o produtor até o consumidor, com produções reduzidas, a diferenciação vai além do grão de qualidade, inclui a variedade do café, a história do cultivo, a região, colheita, preparação e como isso influencia no sabor final da bebida (GUIMARÃES *et al.*, 2016; BOAVENTURA *et al.*, 2018).

O Brasil hoje ocupa o ranking dos maiores produtores de café do mundo, sua importância econômica e histórica incentivou o desenvolvimento de pesquisas desde a produção até o mercado consumidor (MENDES; DUARTE, 2021; ALVES, 2012).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivos gerais

- Quantificar e analisar as diferenças e as semelhanças nos constituintes moleculares do café comercial brasileiro por meio da técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho-FTIR.

2.2 Objetivos específicos

- Obter, analisar e interpretar os espectros no infravermelho das amostras de café comercial, café descafeinado e café vencido.

- Identificar as bandas analíticas que caracterizam a qualidade relacionada ao aroma e sabor do café.

- Identificar e quantificar as diferenças existentes entre as amostras do café comercial, café descafeinado e café vencido.

- Identificar as alterações nas composições químicas dos cafés após diferentes processamentos.

- Determinar a concentração de cafeína nos cafés descafeinados comerciais.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 A História do café

Acredita-se que a descoberta do café tenha sido por acaso, aproximadamente no ano de 575 d. C., o café é mencionado nos escritos antigos, a lenda de Kaldi, conta que um pastor de cabras chamado Kaldi, que habitava as montanhas de Abíssima, região da Etiópia nos dias atuais, notou uma excitação das cabras ao comerem o fruto do cafeeiro. O pastor das cabras desconfiado, levou o fruto aos monges cristãos que inicialmente condenaram o fruto e jogaram ao fogo (COUTO; MARCELINA, 2018; PINO; VEGRO, 2014).

No fogo o café exalou seu aroma agradável, despertando interesse aos monges, que passaram a consumir os frutos fervidos em água, contribuindo para a insônia que os deixariam acordados nas meditações noturnas.

O fruto inicialmente era consumido *in natura*, anos depois eram macerados com banha e alimentavam as tribos da região, além dos frutos as folhas do cafeeiro eram utilizadas em infusões e produziam bebida alcoólica por meio da fermentação da polpa (COUTO; MARCELINA, 2018).

Os etíopes deram início no século VI ao plantio do café, no sudoeste da península Arábica, mas foram os árabes, depois de 1000 d. C. que dominaram as técnicas no plantio e no preparo do café, como a torra e a moagem (COUTO; MARCELINA, 2018).

O café aos poucos se tornou a bebida mais consumida pelos islâmicos em cultos religiosos em toda a região da Arábia, dando origem ao nome café (*qahwa*) que significa vinho em árabe.

Os árabes iniciaram o plantio em escala comercial a partir do século XIV, as exportações eram feitas pelo porto de Mocha, no Iêmen, principal porto da rota marítima até Meca, cidade de grande importância comercial da época (INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION, 2020).

A exportação dos grãos moídos e torrados propagou o consumo do café em muitos países, casas de café em países do Oriente Médio (Iêmen e Arábia Saudita) eram feitas reuniões religiosas e políticas, em Constantinopla “*Kiva Ham*” ficou conhecida como a primeira casa de café do mundo (BOAVENTURA *et al.*, 2018; COUTO; MARCELINA, 2018).

O café chegou à Europa pelo porto de Veneza, mesma época em que chegou o chocolate vindo das Américas pelos espanhóis e iniciou-se o comércio do chá trazido da Ásia. A cidade

de Veneza concentrava um grande centro comercial da Europa, e o café, assim como o açúcar, o chocolate e o chá eram consumidos para fins terapêuticos, considerados artigos de luxo apenas as classes mais ricas tinham acesso a esses produtos (COUTO; MARCELINA, 2018).

Os holandeses em 1616 iniciaram o plantio do café em viveiros na Holanda, pouco tempo depois o café chegou à Alemanha, França e Áustria, tornando-se conhecido em toda Europa. A partir de 1650 surgiram na Inglaterra e na França as primeiras cafeterias inspiradas nas casas de cafés de Constantinopla e Cairo, e aos poucos o consumo de café se tornou popular.

Com dificuldade no plantio do café nos países de clima frio como a Inglaterra e a França, foi levado ao novo mundo pela Companhia da Índias Orientais, facilitando o seu desenvolvimento em regiões de clima quente.

No século XVIII, o café chegou às Américas, levado pelo capitão francês Gabriel Marthieu de Clieu, o cultivo extensivo se espalhou nos países como o México, Guatemala, Venezuela, Colômbia, Caribe e Antilhas (COUTO; MARCELINA, 2018).

Com a Revolução Francesa e a rebelião dos escravos de Santo Domingo (atual Haiti e na época colônia francesa), a França que antes desse período era o maior produtor e exportador de café da época, diminuiu em 80% sua produção (COUTO; MARCELINA, 2018).

Nos Estados Unidos o café se tornou conhecido no século XVII, levado pelos holandeses até a cidade de *New Amsterdam* (atual Manhattan), mas foi em Nova York que o café ganhou fama e mercado no ano de 1732, com casas de café como a Exchange Coffee House of New York em Wall Street.

No Brasil as primeiras sementes foram trazidas pelo Sargento Francisco de Melo Palheta da Guiana Francesa, a história conta que o sargento se apaixonou pela esposa do governador da Guiana Francesa na época e foi ela quem lhe entregou as sementes de mudas de café (ALVES, 2011).

Em 1727, o plantio no Brasil se restringiu a província de grão Pará, Maranhão e Ceará, mas como as condições de clima e solo eram favoráveis no país, em 1731 foi registrada a primeira exportação de café para Portugal. No ano de 1760 mudas de café chegaram ao Sudeste, inicialmente no Rio de Janeiro, em seguida Minas Gerais, expandindo um século depois para o Paraná, a abertura dos portos em 1808, favoreceu o escoamento da produção e fez com que o café consumido em escala mundial (COUTO; MARCELINA, 2018; ALVES, 2011).

Neste ano de 2021, incluindo as espécies de café arábica e café conilon, o Brasil abrange 1,82 milhão de hectares, ocupando o ranking de maior produtor do mundo, Minas Gerais é maior estado produtor de café, seguido do Espírito Santo (EMBRAPA, 2021).

3.2 Qualidade do café comercial torrado e moído.

A palavra qualidade pode ter diversos significados, no qual pode estar relacionada a características físicas, como extensão, forma ou durabilidade, ou também relacionada a fatores de propriedades sensoriais como cor, sabor e aroma. Segundo o Instituto de Organização para a Padronização (ISO), qualidade é um conjunto de características intrínsecas de definem um produto, atendendo a expectativa ou necessidade (ABNT, 2000).

O fator compra pelo consumidor quando nos referimos ao setor alimentício é determinado pelo fascínio provocado pelas sensações do aroma e sabor, componente singular no café torrado e moído, proporcionado por componentes voláteis (FLAMENT, 2002; TOCI; FARAH, 2014).

Parâmetros como qualidade do solo, espécie, qualidade do grão, torra, processamento pré e pós colheita e moagem interferem na composição química das sementes (TOLEDO *et al.*, 2016).

Pertencentes da família *Rubiaceae*, as sementes do cafeeiro são os grãos do café, é uma planta perene (Figura 1) que apresenta mais de 500 gêneros e cerca de oito mil espécies, dicotiledônia, apresenta arbustos, caule lenhoso, folhas hermafroditas e consistentes (VIDAL, 2001; PINO; VEGRO, 2014).

Figura 1 - Folhas, frutos verdes e maduros do cafeeiro.

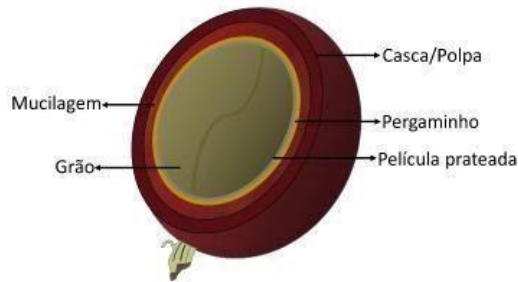


Fonte: SENAR, 2017.

O fruto (Figura 2) do café é composto por três camadas: exocarpo (conhecido como a casca, é a camada mais externa), mesocarpo (presente entre o exocarpo e o endocarpo, é

conhecida como polpa ou mucilagem) e endocarpo (camada mais interna do fruto, que envolve a semente, também conhecida como pergaminho). A película prateada envolve o endosperma aderida à semente (COUTO; MARCELINA, 2018).

Figura 2 - Desenho da morfologia do fruto do café



Fonte: Durán, 2017.

A primeira fase determinante para a qualidade do café, é a colheita, que no Brasil é feita em sua maioria pelo sistema de derriça, sendo ela manual, ou semimecanizada e mecanizada. Parâmetros qualitativos e quantitativos dos grãos colhidos interferem diretamente na classificação física e sensorial (ALVES; COSTA; SANTOS, 2015; BRASIL, 2016; BORÉM, 2008).

A mecanização nas grandes lavouras facilita a colheita dos grãos, porém diminui a seletividade dos mesmos (Figura 3), possibilitando a colheita de grãos maduros, verdes e grãos fermentados (muito maduros), fatores que agregam negativamente o sabor final da bebida, por outro lado permite ao cafeicultor menores perdas, aumento no lucro e menor demanda de mão de obra (MESQUITA, 2016).

Figura 3 - Frutos em diversos estágios de maturação pós colheita.



Fonte: SENAR, 2017.

No pós colheita o processo de higienização dos grãos é iniciado em duas etapas, primeiro é feita a retirada de impurezas maiores como folhas, galhos e pedras, a segunda

limpeza é feita com água separando os grãos e retirando as impurezas menores (SENAR, 2017; MESQUITA, 2016).

No Brasil, o processo de via seca na preparação dos frutos é amplamente utilizado, que consiste na secagem dos frutos em terreiros ou secadores mecânicos é uma técnica mais simples que demanda menos tecnologia utilizada na indústria brasileira, em outros países da América Central utilizam a via úmida, na qual é retirada da casca, podendo ou não retirar a mucilagem, obtendo um café despulpado ou mais conhecido como café cereja, é uma técnica de custo mais elevado, que evita o processo fermentativo do grão (SARAIVA *et al.*, 2010; REZENDE, 2016; STEGEN, 2003).

A retirada das cascas e a seleção dos grãos são etapas do beneficiamento do café, a secagem facilita o transporte do campo até a indústria, mantendo a umidade nos padrões ideais. Segundo o manual de Segurança e Qualidade para a Cultura do Café, o mau armazenamento pode contribuir negativamente ao sabor da bebida, no Brasil as indústrias armazenam o café em sacos de juta (capacidade de 60kg) ou *big bags* (capacidade de 1.200kg) (BASSETO; SANTO, 2016; BRASIL, 2016).

A torrefação excessiva é um processo característico do café brasileiro, apresentando queda na qualidade e ausência de aromas, consiste em um tratamento térmico de 200 °C a 230 °C, de 15 a 20 minutos. Em função disso outras modalidades de torrefação foram desenvolvidas como a LTLT (baixa temperatura a longo tempo, em inglês, *low temperature and long time*), onde o café é torrado a 211 °C por nove a onze minutos e a HTST (alta temperatura a curto tempo, em inglês, *high temperature and short time*) onde o café é torrado a 235 °C por três minutos. (BASSETO; SANTO, 2016; SILVA; MORELI; JOAQUIM, 2015; SCHIMIDT; MIGLIORANZA; PRUDÊNCIO, 2008; LOPES, 2016).

Torradores de condução e convecção também é uma modalidade para a torra dos grãos, em torradores de condução os grãos permanecem em uma superfície metálica aquecida onde há transferência de calor, já em torradores de convecção a transferência de calor é feita com gases ou ar aquecido a 450 °C (SILVA; MORELI; JOAQUIM, 2015).

Seguido da torra o café passa pelo resfriamento, processo que condensa a parte interna do grão preservando as substâncias aromáticas presentes, processo que garante a integridade dos grãos e a perda de umidade (BASSETO; SANTO, 2016).

O processo de moagem é classificado de acordo com a granulometria, na indústria é feita com rolo mecânico que promove a quebra dos grãos, mas existem outras classificações, como o grão pulverizado (grão extra fino, café não coado), fina (utilizado em cafés de filtro de

papel ou pano), média (café expresso), grossa (café de prensa francesa e cafeteiras italianas) (BASSETO; SANTO, 2016; SEBRAE, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2016).

O processo de empacotamento é feito em embalagens de polietileno ou polipropileno, que pode ser a vácuo ou tipo almofada (sem vácuo), variando de 250 gramas a 500 gramas a embalagem (RODRIGUES *et al.*, 2016).

O preço final do café depende de fatores como qualidade, produção, composição química e processamento, segundo a Organização Internacional do Café, o Brasil cresceu em 1,5% do ano de 2018 para 2019 a sua capacidade de produção de café, resultado positivo que permite atender a demanda mundial no consumo da bebida (CONSELHO DOS EXPORTADORES..., 2019).

A qualidade do café depende principalmente do pre e pós colheita dos frutos, fator que influencia desde a comercialização do grão até a prova da bebida pelo consumidor. A aplicação de novas tecnologias no campo e a evolução em todo o processo produtivo é necessário para a boa qualidade do café (ALVES, 2011).

3.3 Torra e descafeinação do café comercial

A torra é um processo muito importante que caracteriza a formação de compostos de cor escura e aroma, durante esta etapa reações como a degradação de ácidos clorogênicos, proteínas polissacarídeos e a reação de Maillard, transformam a estrutura do grão de maneira física, química e estrutural (BEKEDAM *et al.*, 2008; BERTONE *et al.*, 2016; SOUTO *et al.*, 2014; MAMEDE *et al.*, 2015).

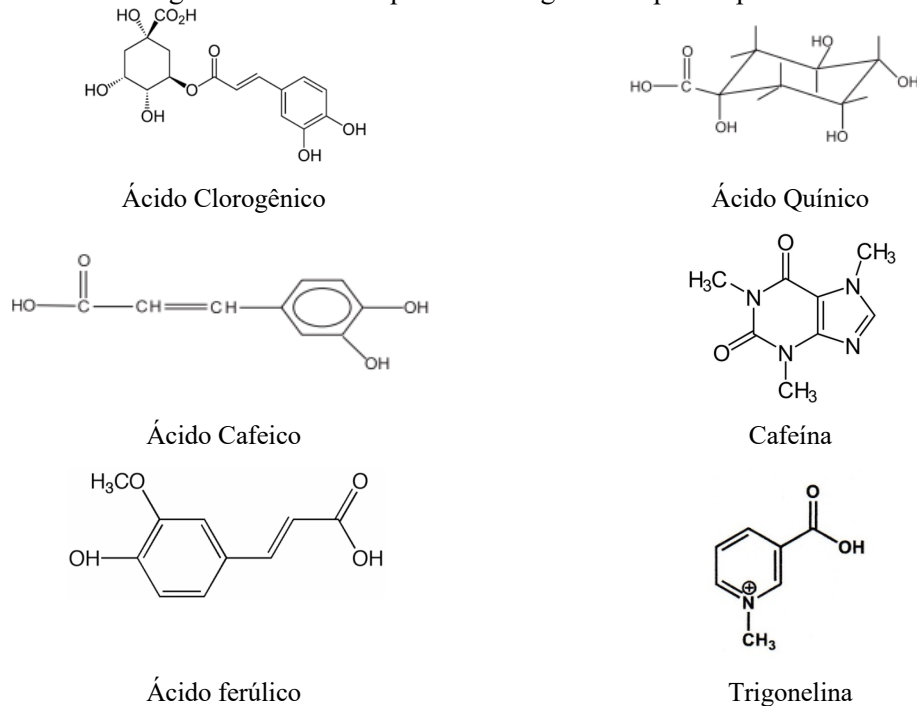
A reação de Maillard produz o aspecto dourado aos alimentos após torrado. É uma reação química entre um aminoácido e um carboidrato, responsáveis pelo sabor, aroma e cor aos cafés.

Responsáveis pela adstringência os ácidos clorogênicos degradam durante a torra, formando ácidos fenólicos livres, compostos voláteis encontrados no café, formados pela esterificação do ácido quínico junto ao ácido cafeico, ferúlico ou p-cumário (MOREIRA; TRUGO, 2000; CLEMENTE *et al.*, 2015). As estruturas químicas de alguns compostos presentes no café são mostrados na Figura 4.

A cafeína (Figura 4) é responsável pelo sabor amargo característico do café, é uma molécula alcalóide e inodora, que durante o processo de torra é perdida em pequena quantidade, porém se comparado a perda de matéria seca ela aumenta em até 10% pela perda de umidade e

de outros componentes (IKAN, 1991; HALAL, 2008; ALVES, 2012; CLEMENTE *et al.*, 2015).

Figura 4 - Estrutura química de alguns compostos presentes no café.



Fonte: Maria; Moreira, 2007; Sasaki *et al.*, 2020

Os lipídios presentes no café podem variar de acordo com cada espécie, são compostos por triacilgliceróis, esteróis e tocoferóis, e durante a torra aumentam devido a degradação dos carboidratos. Além disso concentram-se na face externa do grão formando uma camada protetora, evitando perdas durante o processo, são responsáveis pelo sabor e aroma característico da bebida (FOLSTAR *et al.*, 1975; SPEER; KURZROCK; KOLLING-SPEER, 2004; RODARTE, 2008).

O leve sabor adocicado presente no café é caracterizado pela presença de carboidratos que podem constituir 60% do grão, formados por polissacarídeos e açúcares de baixo peso molecular. Durante a torra os polissacarídeos são degradados formando novos compostos, promovendo a reação de Maillard, no qual os grupamentos aminos reagem com açúcares redutores, resultando na coloração marrom do grão (ALVES, 2012; FLAMENT, 2002; RODARTE, 2008; OLIVEIRA, 2007).

As proteínas passam pelo processo de desnaturação durante a torra, chegando a até 40% de perda, reagindo com compostos (fenólicos e açúcares) que promovem a reação de Maillard, formando componentes aromáticos (RODARTE, 2008; RIOS *et al.*, 2007; HALAL, 2008).

O tempo de torrefação pode interferir no sabor da bebida, bebidas mais amargas apresentam torras mais excessivas, enquanto que torras muito curtas podem apresentar ausência de complexidade organoléptica (BUFFO; CARDELLI-FREIRE, 2004).

A mudança de tons no grão caracteriza o grau de torra (Figura 5) tornando-a a mudança mais importante em toda a cadeia do café. Inicialmente o grão de coloração verde é predominantemente composto por clorofilas, carotenóides e flavonóides, à medida que a temperatura da torra aumenta até chegar à coloração amarronzada, o grão predominantemente é composto por melanoidinas (TRUGO; CABALLERO; FINGLAS, 2004; SOUTO *et al.*, 2014).

O processo de escurecimento do grão é iniciado a partir do oitavo minuto da torra, onde há evaporação total da água, antes disso o grão possui de 8 a 13% de umidade, permanecendo em tons esverdeados até atingir o marrom claro. Com onze a doze minutos a temperatura atinge cerca de 200 °C, escurecendo a tonalidade do grão, no décimo sexto minuto a 230 °C os grãos chegam à tonalidade marrom escuro (SILVA; HERNANDEZ, 2008; LEME, 2016).

Figura 5 - Alterações na coloração do café no processo de torra.



Fonte: Deltaexpresso, 2020.

Em cafés descafeinados, a retirada da cafeína acontece antes da torra dos grãos, o método mais utilizado no Brasil é com o solvente diclorometano, mas existem outros métodos que utilizam solventes, como clorofórmio, álcool, acetona, água e outros. Durante esse processo a perda de outros componentes presentes no café é muito provável. Na produção de café descafeinado utilizando solventes existem dois métodos básicos, o de extração direta, realizada pelo solvente, e a segunda a água seguida do solvente. A função da água neste método é facilitar a saída da cafeína pela parede celular do grão e separá-la do ácido clorogênico, facilitando o acesso do solvente.

Na indústria é importante a classificação da torra em níveis (claro, médio e escuro), além disso é uma maneira de avaliar a bebida, desta forma a Sociedade Norte Americana de Cafés Especiais e a empresa americana Agtron, criaram um padrão que classifica a torra, chamado de escala de Agtron (figura 6), método utilizado mundialmente, que mede por numeração o grau da torra, quanto maior a numeração menor é a torra (SOUTO *et al.*, 2014; COUTO, MARCELINA, 2018).

Figura 6 - Padrões de torra dos discos Agtron.



Fonte: Couto; Marcelina, 2018.

A escala de Agtron varia a cada 10 pontos de acordo com as diferentes tonalidades apresentadas pelos oito discos (coloração da torra), na qual 95 representa uma torra mais clara e 25 uma torra mais escura. Em países como Estados Unidos a preferência pela torra mais clara é representada pelo valor 75 na escala de Agtron, na Europa esse valor é de 45-35, ou seja, uma torra mais escura, já no Brasil varia entre 65-45, caracterizando uma torra média para forte (COUTO; MARCELINA, 2018).

3.4 Espectroscopia no Infravermelho

As técnicas de espectroscopia no infravermelho avançaram de acordo com o desenvolvimento da tecnologia e da ciência, sendo aplicadas nas mais diversas áreas, como na agricultura, alimentação, meio ambiente e biomedicina (BURNS; CIURCZAK, 2001).

A espectroscopia é a ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Ondas elétricas e magnéticas compõem a luz, que estão em planos perpendiculares

entre si. Denominada de vetor elétrico, é a parte elétrica da luz que interage com as moléculas da matéria (BASSI, 2001).

A energia (Eq. 1) é diretamente proporcional ao número de onda ν (cm^{-1}), que se relaciona com a frequência $\tilde{\nu}$ (s^{-1}), com o comprimento de onda λ (μm) e com a frequência angular ω (s^{-1}) da seguinte maneira (Eq. 2), onde E é representada pela energia da luz, h a constante de Planck ($6,626068 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$) e c a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo ($2,99793 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIMLE, 2006).

Equação 1.

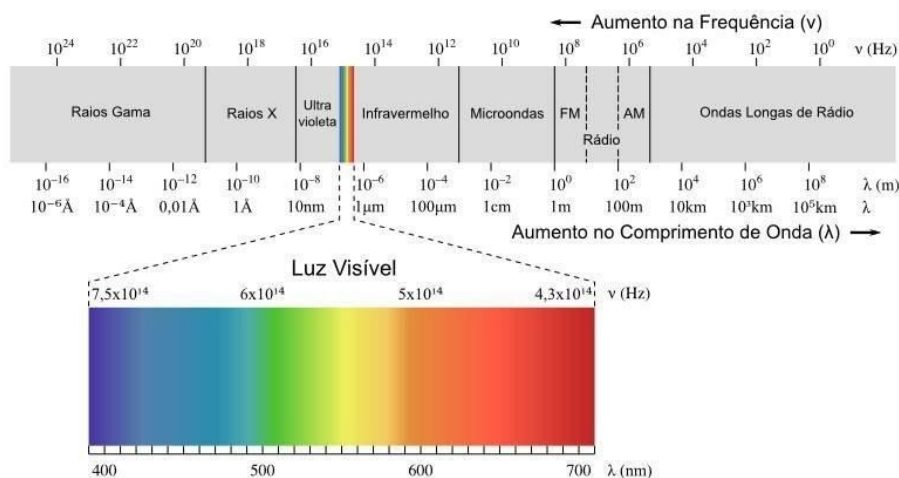
$$E = h\nu$$

Equação 2.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\tilde{\nu}}{c} = \frac{\omega}{2\pi c}$$

O espectro eletromagnético é designado como o conjunto de radiações eletromagnéticas, sendo dividido de acordo com as suas características de radiação, essas ondas estendem-se numa faixa logarítmica de comprimento, com frequências que vai de 10^{24} Hz a 10^2 Hz, contendo várias regiões apresentadas na Figura 7.

Figura 7 - Espectro eletromagnético.



Fonte: Delecave, 2011.

Entre o intervalo de 14290 cm^{-1} a 200 cm^{-1} do espectro eletromagnético, encontra-se a energia conhecida como infravermelho, que apresenta três regiões, infravermelho próximo (NIR – Near Infrared) no intervalo de onda entre 14290 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} ; infravermelho médio (MIR – Middle Infrared) entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} ; infravermelho distante (FIR – Far Infrared) entre 400 cm^{-1} a 100 cm^{-1} (BARBOSA, 2011; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIMLE, 2006).

O infravermelho médio pode ser dividido em três regiões, onde abrange bandas características. Na região de 4000 a 1400 cm^{-1} encontram-se ligações como C-H, N-H, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$, que são vibrações de alongamento constituídos por átomos de baixo peso molecular. Na região de 1400 a 900 cm^{-1} , ligações simples ou grupamentos químicos como C-H, C-O, C-N e P-O são caracterizados nesse intervalo. A terceira e última região de 900 a 400 cm^{-1} apresenta vibrações de dobramento entre os átomos C-H de compostos aromáticos. (SABLINSKAS, 2003; WANG et al., 2009)

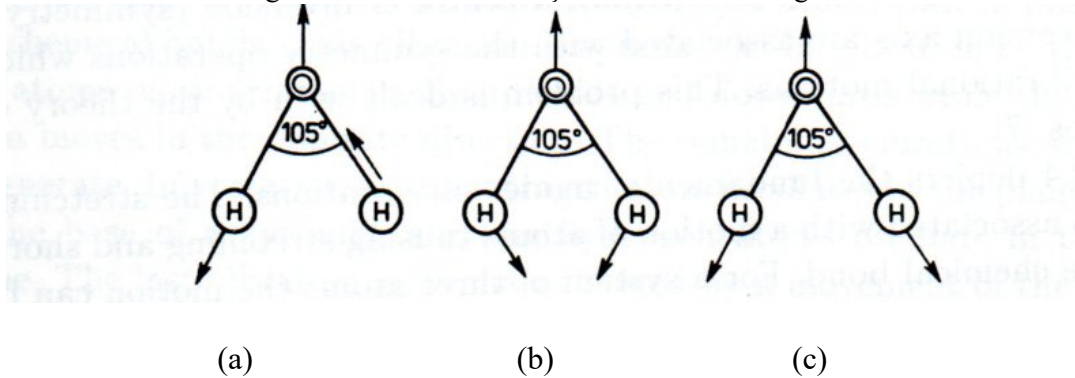
De acordo com a IUPAC, o formato padrão de um espectro de espectroscopia no infravermelho, é a transmitância (% T) versus o número de onda ν (cm^{-1}) (EMBRAPA, 2010).

A radiação infravermelha produz alterações nos modos vibracionais da molécula, à medida que as ligações dos átomos absorvem energia e vibram, produz bandas no espectro.

As vibrações das moléculas podem ser denominadas como: deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares. Os modos vibracionais da molécula de água são mostrados na Figura 8. O estiramento é determinado com o aumento e a diminuição alternada da distância internuclear dos átomos envolvidos, que podem ser simétricos (Figura 8) ou assimétricos, quando uma das ligações entre os átomos se alonga enquanto outra encurta (figura 8a), já as deformações angulares ocorrem quando há alteração no ângulo (figura 8b). Os modos

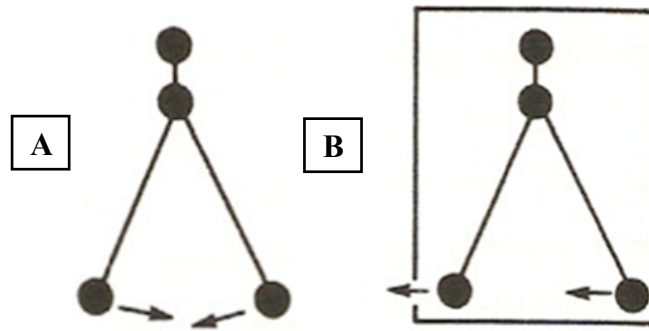
de vibrações angulares no plano e fora do plano do grupo CH_2 são mostrados na Figura 9 e Figura 10. (Twardowski; Anzenbacher, 1994)

Figura 8 - Modos de vibração da molécula de água



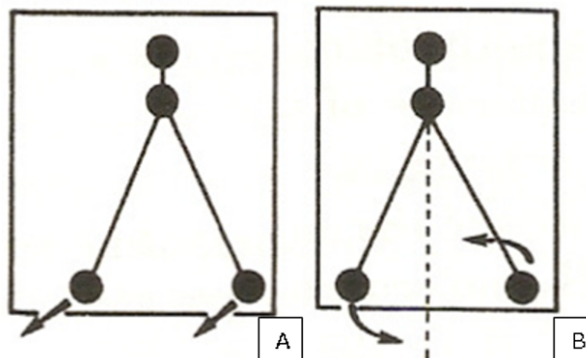
Fonte: Twardowski; Anzenbacher (1994)

Figura 9 - Modos de vibração dentro do plano tesoura (A) e balanço (B).



Fonte: Twardowski; Anzenbacher (1994).

Figura 10 - Deformação angular fora do plano sacudida (A) e torção (B).



Fonte: Twardowski; Anzenbacher (1994)

O número de graus de liberdade de uma molécula é análogo ao número total de graus de liberdade de seus átomos. Uma molécula com N átomos, apresenta $3N$ graus de liberdade. Cada átomo possui 3 graus de liberdade correspondentes as coordenadas do sistema cartesiano (x,y,z) , essas coordenadas x , y e z são fundamentais para definir sua localização. Para moléculas não-lineares, são necessários $3N-6$ graus de liberdade vibracionais. Para moléculas lineares, são necessários $3N-5$ graus de liberdade vibracionais (CANTOR; SCHIMMEL, 1980).

A identificação dos espectros não tem uma regra estabelecida a ser seguida, porém o tratamento matemático das vibrações moleculares é muito complexo e considerado pouco prático, costuma-se interpretar o espectro a partir de comparações empíricas com outros espectros. Compara-se o espectro de uma substância desconhecida ao de composto padrão. Uma correlação pico a pico é uma importante evidência para caracterização das amostras. A posição exata dos picos e alterações nos contornos das bandas revelam detalhes importantes das estruturas moleculares (SILVERTEIN; WEBSTER; KIELMLE, 2006).

Há um grande número de compostos presentes no café como a cafeína, lipídios, ácidos clorogênicos, aldeídos, cetonas e ésteres alifáticos, essas moléculas são capazes de serem identificadas e diferenciadas por espectroscopia na região do infravermelho médio e métodos quimiométricos (CRAIG *et al.*, 2011).

3.5 Análise estatística multivariada

Quando um fenômeno depende de muitas variáveis, é necessário conhecer informações fornecidas pelo conjunto das variáveis. Os resultados de um experimento geralmente envolvem um grande número de variáveis e muitas vezes, as relações existentes entre as variáveis não são percebidas dificultando a interpretação dos resultados. Torna-se necessária a escolha de variáveis, no entanto esta é, muitas vezes, baseada em critérios subjetivos (CALLAO; RUISANCHEZ, 2018).

A denominação “Análise Estatística Multivariada corresponde a um grande número de métodos que utilizam simultaneamente todas as variáveis na interpretação do conjunto de dados obtidos num experimento. Cada método tem sua fundamentação teórica e sua faixa de aplicabilidade. Devido ao extenso cálculo matemático, exige a implementação computacional dos fundamentos teóricos (SINGH, 2013).

Quando o interesse é verificar como as amostras se relacionam, ou seja, o quanto estas são semelhantes segundo as variáveis utilizadas no trabalho, destacam-se dois métodos que

podem ser utilizados: a análise por agrupamento hierárquico (HCA) e a análise por componentes principais (PCA) (ROGGO *et al.*, 2007).

Os métodos utilizam todas as variáveis e depois, é realizada a redução de variáveis através de critérios objetivos baseados em matemática e estatística. A construção de gráficos bidimensionais ilustrando informação estatística pode ser obtida por análise de componentes principais, PCA. É possível construir agrupamentos entre as amostras conforme suas similaridades, com representação bidimensional na forma de dendrograma obtido por agrupamento hierárquico (HCA) (BOTELHO, 2014).

3.5.1 Análise de agrupamento hierárquico (HCA)

A análise de agrupamento hierárquico consiste no tratamento matemático de cada amostra como um ponto no espaço multidimensional. Quando uma determinada amostra é tomada como um ponto no espaço das variáveis, é possível calcular a distância deste ponto a todos os outros pontos, constituindo-se assim uma matriz que descreve a proximidade entre todas as amostras estudadas (VASCONCELOS, 2006; SOUZA; POPPI, 2012).

Existem várias maneiras de calcular a distância entre dois pontos, a mais conhecida e utilizada é a distância euclidiana. É a aplicação do teorema de Pitágoras, $d^2 = a^2 + b^2$ em que d é a distância entre os pontos e d é a hipotenusa do triângulo retângulo. A matriz de proximidades é construída e baseada nesta matriz, obtém-se um diagrama de similaridade denominado dendrograma na forma de árvore. Os agrupamentos hierárquicos são formados aglomerando matematicamente estes pontos no espaço multidimensional.

Existem vários algoritmos específicos que representam um modo particular como os cálculos são feitos no computador que usam as informações da matriz de proximidade para criar dendrograma de similaridade. Quanto maior a proximidade entre as medidas relativas às amostras, maior a similaridade entre elas. O dendrograma hierarquiza esta similaridade de modo que se pode ter uma visão bidimensional da similaridade de todo o conjunto de amostras.

3.5.2 Análise de componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais é uma técnica estatística fundamental que pode ser utilizada para redução do número de variáveis. A análise de componentes principais consiste em reescrever as variáveis originais em novas variáveis denominadas componentes principais,

através de uma transformação de coordenadas baseada em Álgebra Linear. A projeção das amostras em um espaço descrito por componentes principais é obtida por uma matriz de transformação e conseqüentemente, são obtidas as direções de maior espalhamento destas amostras (RODRIGUES *et al.*, 2016; KEMSLEY *et al.*, 1996; WU; MASSART; JONG, 1997).

Cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais. As n variáveis originais geram através de combinações lineares n componentes principais, que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância. Isto significa que a componente principal 1 contém mais informação estatística do que a componente principal 2 e componente principal 2, mais que componente principal 3 e assim por diante. A análise de componentes principais permite interpretar a distribuição dos pontos no gráfico bidimensional cujos eixos são componentes principais e identificar as contribuições de cada componente principal com maior peso nas informações estatísticas. Portanto, a função das componentes principais é descrever a variação entre os pontos usando o menor número de eixos, representados por componentes principais (JAIN; MURTY; FLYNN, 1999; CARNEIREIRO, 2010).

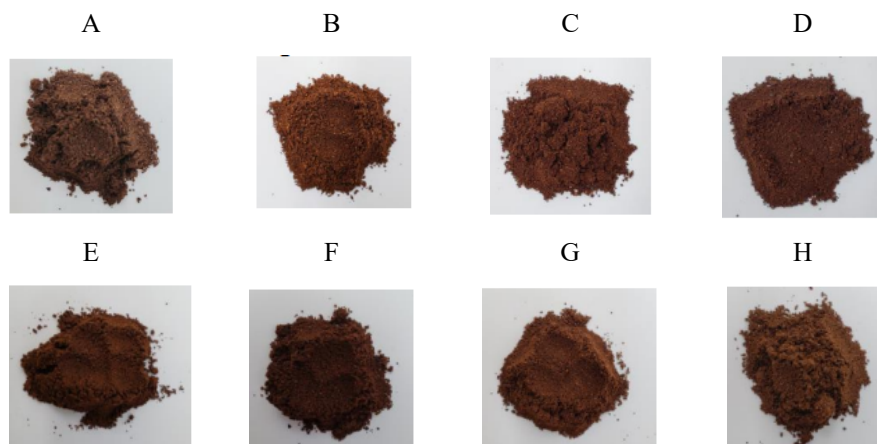
4 MATERIAS E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), na cidade de São José dos Campos.

As amostras de café (*Coffea ssp.*) foram de origem brasileira, industrializadas, de diferentes produtores e amplamente consumidas, foram compradas em três hipermercados na cidade de São José dos Campos.

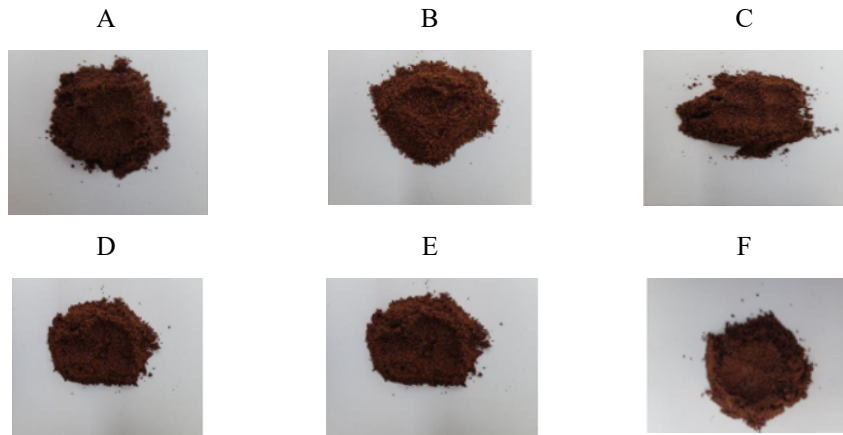
As amostras foram divididas em quatro grupos: amostras de café comercial no prazo (oito amostras) (Figura 11); amostras de café após o prazo de validade (seis amostras) (Figura 12); amostras de café 12 meses após o prazo de validade (seis amostras) (Figura 13); amostras de café descafeinado (Figura 14). (Tabela1)

Figura 11 -Amostras de café no prazo.



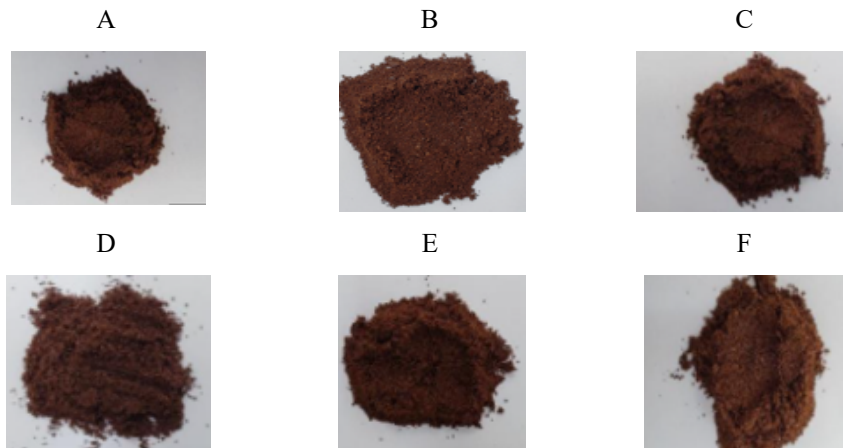
Fonte: o autor.

Figura 12 - Amostras de café vencido



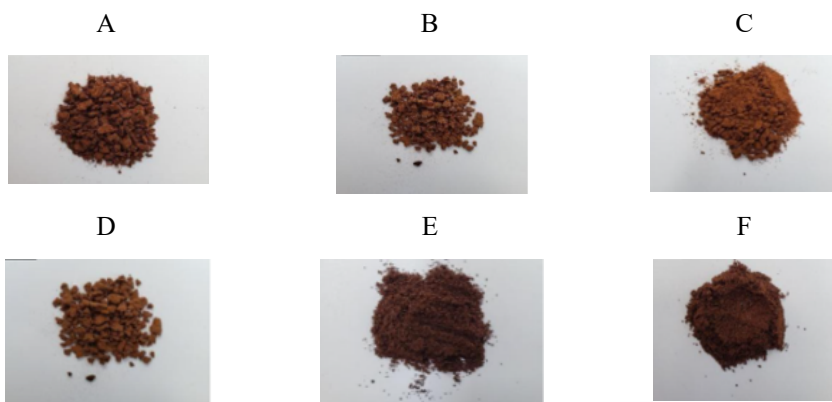
Fonte: o autor.

Figura 13 - Amostras de café vencido (12 meses)



Fonte: o autor

Figura 14 - Amostras de café descafeinado



Fonte: o autor

Foram adquiridas seis marcas de cafés descafeinados sendo 4 descafeinados solúveis e 2 descafeinados torrado e moído, apenas três amostras de café descafeinado são de mesma marca do café comercial.

Os espectros de descafeinado solúvel e comercial “não descafeinado” de mesma marca foram comparados.

Os espectros de descafeinado torrado e comercial “não descafeinado” torrado de mesma marca foram comparados.

Tabela 1 -Identificação de cada grupo de amostras

Comercial no prazo	Fora do prazo	Vencido 12 meses	Café descafeinado
Marca A - CA	Marca A - VA	Marca A – VA1	Marca A – DA
Marca B - CB	Marca B - VB	Marca B – VB1	Marca B – DB
Marca C - CC	Marca C - VC	Marca C – VC1	Marca C – DC
Marca D - CD	Marca D - VD	Marca D – VD1	Marca D – DD
Marca E - CE	Marca E - VE	Marca E – VE1	Marca E – DE
Marca F - CF	Marca F - VF	Marca F – VF1	Marca F – DF
Marca G - CG			
Marca H - CH			

Fonte: o autor.

As amostras de café descafeinado solúvel foram maceradas no almofariz com o auxílio do pistilo de ágata conforme mostra na Figura 15 para obtenção de um pó fino e homogêneo para obtenção de espectros com boa qualidade.

Figura 15 -Almofariz e pistilo com amostra de café descafeinado solúvel

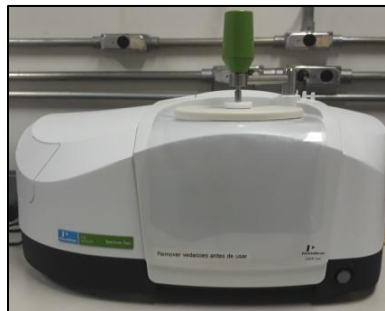


Fonte: O autor

Inicialmente foi higienizado a porta amostra do equipamento com álcool 70% e o auxílio de um algodão limpo para que não haja nenhuma alteração no resultado da amostra.

As medições foram realizadas em triplicata, processando 78 espectros neste período de acompanhamento, obtidos na região do infravermelho médio (MIR) de 4000 a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} com 32 varreduras à temperatura controlada a 20 °C. Utilizou-se o espectrofotômetro *Spectrum Two* com Transformada de Fourier (FT-IR) (Figura 16) e tecnologia de refletância atenuada (ATR) da *PerkinElmer*, adquirido com o projeto FAPESP Processo 2017/04013-0. Os espectros obtidos foram processados com o *software Spectrum 5.3 e 10.5 (PerkinElmer)*, com a realização de correções de linha de base, suavização espectral com o algoritmo *Savitsky Golay (9 pontos)*, normalização e plotagem em absorbância.

Figura 16 - Espectrofotômetro PerkinElmer



Fonte: O autor

Os espectros processados com o *software Spectrum 5.3 e 10.3* foram plotados em gráficos no *software Origin Pro 8.5*. A grande quantidade de dados foi submetida a análise de componentes principais (*Principal Component Analysis - PCA*) no *software MiniTab 17* para a redução do conjunto de dados à menor matriz ortogonal por meio da covariância dos dados (BRO; SMILDE, 2014). A matriz obtida foi então submetida a análise hierárquica de grupo (*Hierarchical Cluster Analysis - HCA*) para classificar as variáveis em grupos de acordo com a similaridade estatística dos componentes avaliados (GRASEL; FERRAO; WOLF, 2016). Para a análise de agrupamento, foram utilizados os parâmetros: a distância euclidiana para a medida de similaridade; como algoritmo para agrupamento hierárquico, o Ward conhecido como variância mínima que permite agrupar os clusters de forma a produzir o mínimo de aumento de variância. Os resultados são mostrados através de dendrogramas na forma de árvore.

A Tabela 2 apresenta a validade dos cafés comerciais fora do prazo e vencido a 12 meses e o tempo de coleta.

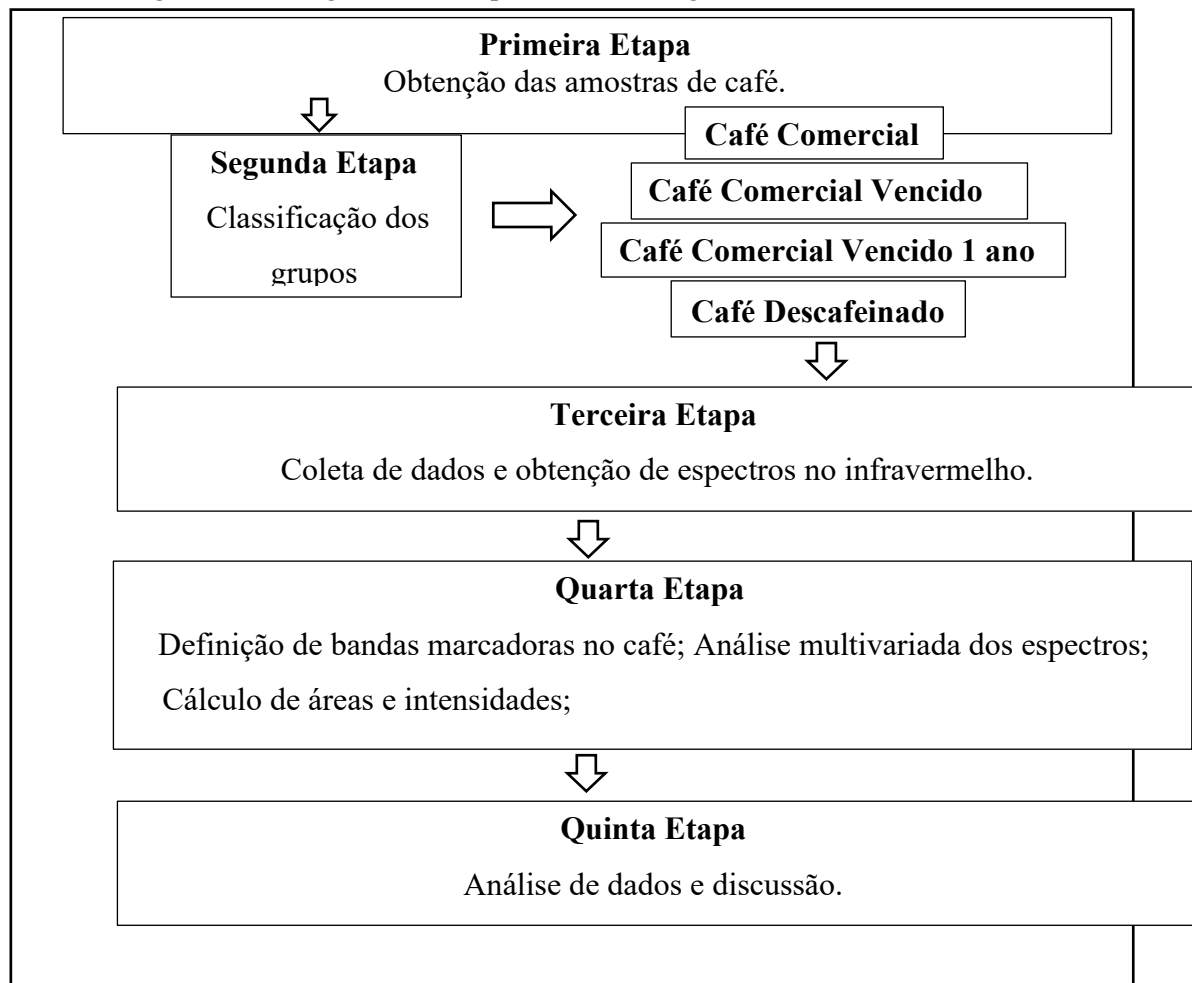
Tabela 2 -Prazo de validade das amostras e o tempo de coleta dos espectros.

Amostras	Validade	Primeira coleta	Segunda coleta
		(café fora do prazo)	(café vencido a 12 meses)
CA	06/02/2020	02/04/2019 (5 meses)	11/11/2019 (12m /9d)
CB	01/02/2020	26/04/2020 (4 meses/4 dias)	12/02/2021 (13 m/ 20d)
CC	15/02/2020	10/02/2020 (6 meses/12 dias)	18/09/2020 (13m /20d)
CD	07/06/2021	06/02/2020 (6 meses/16 dias)	18/09/2020 (13m /28d)
CE	13/11/2020	24/05/2020 (3 meses/2 dias)	24/03/21 (13m /2d)
CF	26/01/2020	01/02/2020 (6 meses/21 dias)	18/09/2020 (14m / 18d)

Fonte: o autor.

A Figura 17 mostra o fluxograma com o resumo das atividades realizadas na metodologia do trabalho até os resultados discutidos.

Figura 17 -Fluxograma das Etapas da Metodologia aos Resultados e Discussão



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise visual das amostras de café comercial no prazo, descafeinado e vencido.

Analisando visualmente as amostras de café comercial no prazo notam-se as diferenças na coloração dos cafés, a amostra de café E que apresenta a coloração marrom mais escura comparado às demais amostras, já a amostra A apresenta o tom de marrom mais claro. Segundo Alves (2012), o ponto de torra influencia nas características da bebida do café, a torra clara apresenta acentuada acidez, suavidade do aroma e sabor e menos amargor, a torra média acentua o aroma e o sabor e a torra escura diminui a acidez e acentua o sabor amargo.

Os cafés analisados classificam-se em torra escura, e todas as amostras apresentam impurezas visualmente perceptíveis, a adulteração do café torrado é uma aplicação comum e diversificada, como produto de consumo apresenta características físicas (tamanho da partícula, textura e cor) que são facilmente reproduzidas pela torrefação e moagem de uma variedade de materiais biológicos (cereais, sementes, raízes, pergaminhos, etc) (SEZER *et al.* 2018; REIS *et al.*, 2012).

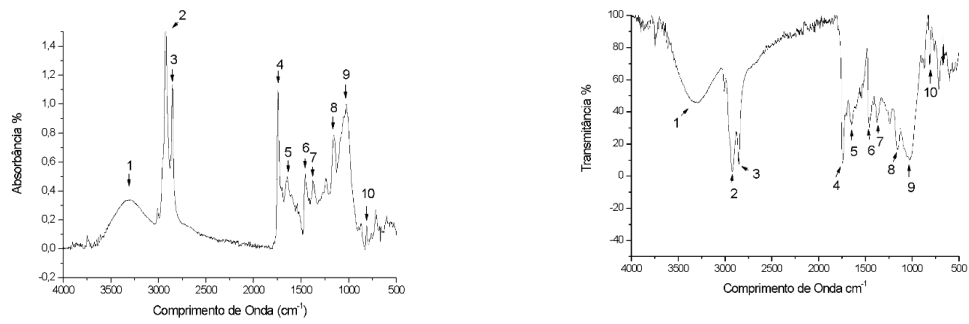
Os cafés descafeinados apresentaram diferenças na coloração, as amostras A, B, C e D, são visivelmente mais claros comparados as amostras F e E, nota-se que os cafés de coloração menos intensa são cafés solúveis, já os de coloração mais intensa são em pó.

Os cafés vencidos apresentaram a mesma coloração, com exceção do café B que está com um tom marrom mais claro comparado às outras amostras. Além disso foram comparadas as amostras de café comercial com as amostras vencido que são da mesma marca e todas as amostras apresentaram diferença na coloração.

5.2 Obtenção dos espectros no infravermelho das amostras de café comercial no prazo, vencido e descafeinado

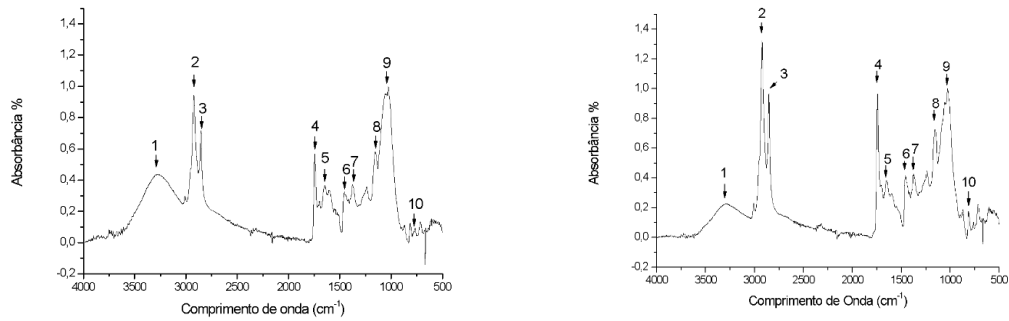
Os espectros da amostra A de café comercial (grupo 1) foram mostrados em absorbância e transmitância em função do inverso de comprimento de onda (Figura 18 e 19). Para análises estatísticas e cálculos foram utilizados os espectros em absorbância em que $A = \log 1/T$.

Figura 18 -Espectro da amostra A café comercial em absorvância e transmitância.



Fonte: o autor

Figura 19 -Espectro das amostras B e C do café comercial em absorvância.



Fonte: o autor

Observam-se as diferentes intensidades das bandas de absorção nos espectros de cafés comerciais A, B e C.

Os modos vibracionais e atribuições aproximadas do café comercial de marca C são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 -Modos vibracionais e suas atribuições aproximadas dos espectros médios de café comercial C.

N°	N° de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional
1	3288	Estiramento da ligação O-H, presença de água
2	2922	Estiramento assimétrico da ligação C-H em -CH ₃ , cafeína; estiramento assimétrico da ligação C-H em CH ₂ e CH ₃ em lipídios
3	2853	Estiramento simétrico da ligação C-H em -CH ₃ , cafeína, estiramento simétrico da ligação C-H em CH ₂ e CH ₃ em lipídios
4	1744	Estiramento da ligação C=O em lipídeos, ésteres alifáticos e ácidos carboxílicos
5	1651	Estiramento da ligação C=O em cafeína e ácidos clorogênicos
6	1598	Estiramento da ligação C=O, C=N
7	1455	Deformação angular assimétrica da ligação C-H
8	1376	Deformação angular simétrica da ligação C-H
9	1239	Estiramento da ligação C-N em ácido clorogênico
10	1157	Estiramento da ligação C-O em carboidratos, em sacarose
11	1055	Estiramento da ligação C-O em ácido quínico
12	1027	Estiramento da ligação C-O-C do éster
13	870	Deformação angular da ligação C-H em carboidratos
14	812	Deformação angular da ligação C-H em carboidratos
15	717	Deformação angular da ligação C-H em carboidratos

Fonte: Barrios-Rodriguez, 2021; Ribeiro, 2010; Tavares *et al.*, 2012.

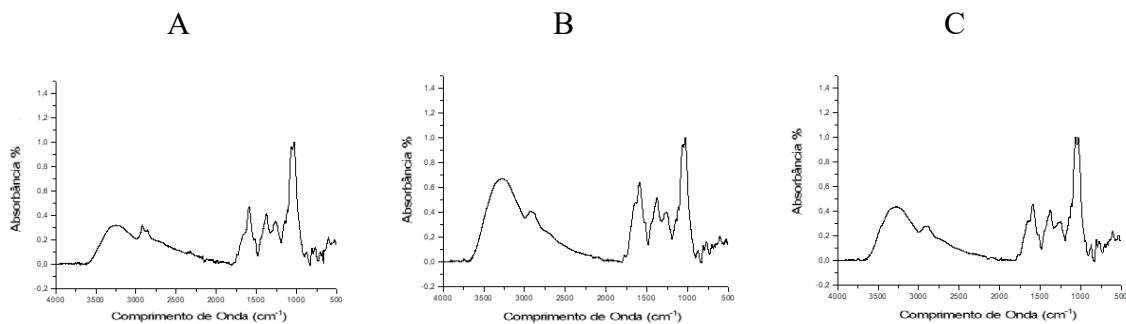
Segundo Tavares *et al.* (2012) em estudos realizados na determinação de adulteração no café torrado por adição de cascas de café, foram encontrados picos na região de 3000 a 2800 cm⁻¹ e 1750 cm⁻¹ que podem ser importantes na discriminação das amostras de café torrado. A região de 3000 a 2800 cm⁻¹ pode ser atribuída às bandas de cafeína e a trigonelina, que corresponde a vibração da ligação C-H do grupo metil (-CH₃) (REIS *et al.*, 2013; CRAIG *et al.*, 2015*; ASSIS *et al.*, 2019). Atribuído a vibração de estiramento da ligação carbonila C=O, o

pico 1744 cm^{-1} está relacionado aos lipídios ou ésteres alifáticos presentes no café (REIS *et al.*, 2013; CRAIG *et al.*, 2015; ASSIS *et al.*, 2019).

Bandas de intensidade menor podem ser vistas na região de 1600 a 1000 cm^{-1} que podem contribuir para a discriminação dos espectros. Nas regiões de absorção de 1300 a 1150 cm^{-1} estão apresentados os ácidos clorogênicos. O estiramento da ligação C-O de ácido quínico ocorre em 1085 a 1050 cm^{-1} enquanto que a deformação angular da ligação ocorre em 1420 a 1330 cm^{-1} . A ligação C-O-C do éster absorve em 1300 a 1000 cm^{-1} . A região de 1400 a 900 cm^{-1} é caracterizada pelas ligações C-H, C-O, C-N e P-O, e os carboidratos também são absorvidos nessa região (CRAIG, 2012 RIBEIRO *et al.*; 2010).

As Figuras 20 e 21 mostram os espectros em absorbância em função do inverso de comprimento de onda, das amostras de café descafeinado.

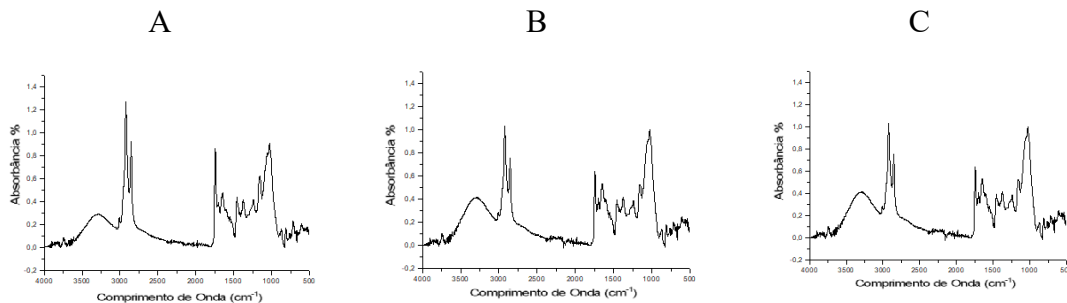
Figura 20 -Espectros das amostras A, B e C do café descafeinado em absorbância.



Fonte: o autor

A Figura 21 mostra os diferentes espectros das amostras de café vencido.

Figura 21 -Espectros das amostras A, B e C do café vencido em absorbância.



Fonte: o autor

Os espectros de mesmo grupo não apresentaram diferenças visualmente perceptíveis.

Os espectros de café descafeinado mostram a diferença visual significativa comparado ao café comercial nas regiões de 3000 a 2800 cm^{-1} e 1800 a 1500 cm^{-1} , já as amostras de café vencido comparado ao café comercial não mostram a diferenciação visível.

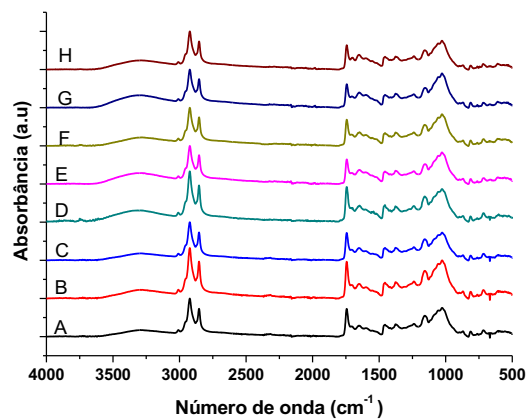
Desta forma, torna-se necessária a aplicação dos métodos matemáticos e estatísticos para a caracterização e a discriminação da composição química dos cafés comerciais dentro e fora do prazo e descafeinados.

5.3 Estudo da composição biomolecular de cafés comerciais brasileiros dentro do prazo de validade

Os espectros infravermelhos de cafés comerciais de oito marcas diferentes dentro do prazo de validade são mostrados na Figura 22.

O estudo objetiva-se analisar a semelhança e a diferença na composição química dos cafés comerciais utilizando as técnicas espectroscópicas no Infravermelho juntamente com Análise Estatística Multivariada.

Figura 22 -Comparação dos espectros infravermelhos de cafés comerciais



Fonte: o autor

Analisando visualmente os espectros, surgem algumas possíveis regiões para a escolha de bandas marcadoras que possam contribuir para o estudo da composição biomolecular do café. São elas, as regiões de 3000 a 2800 cm^{-1} e em torno de 1750 cm^{-1} que apresentam bandas bem definidas, que pode indicar informações úteis em relação a composição molecular do café.

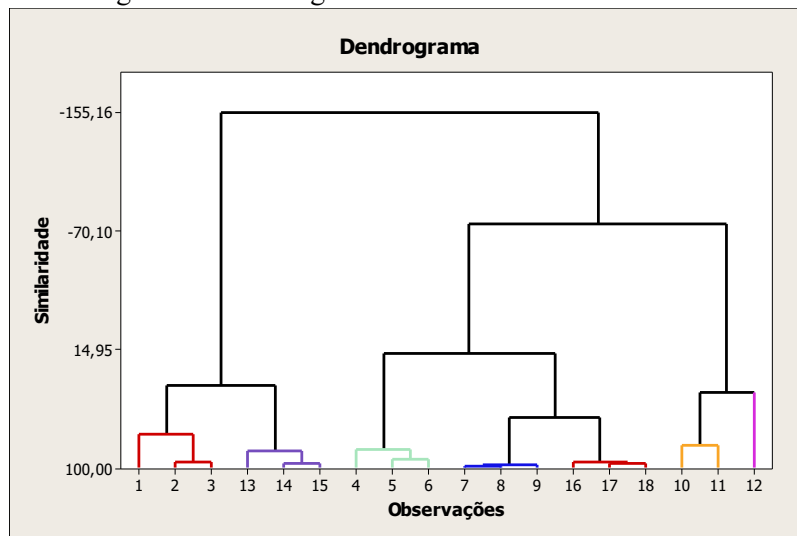
Comparando os espectros, há similaridade visualmente. Desta forma, a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise Hierárquica de Grupos (HCA) foram realizadas para identificar possíveis diferenças entre as oito marcas de cafés comerciais brasileiros.

Utilizou-se as regiões de 3600 a 2800 cm^{-1} e 1800 a 800 cm^{-1} dos espectros infravermelhos, excluindo as regiões de 4000 a 3600 cm^{-1} e 2800 a 1800 cm^{-1} por apresentarem muitos ruídos instrumentais que não apresentaram informações estruturais importantes.

Para determinar *clusters* e distância euclidiana foi empregado o método de Ward que permitiu calcular os coeficientes de dissimilaridade. A análise hierárquica de agrupamento estabelece em forma de árvore, conhecido como dendrograma, que une elementos conforme a similaridade. Os resultados são mostrados na Figura 23.

Das oito marcas analisadas, apenas seis foram discriminadas. Dois principais *clusters* podem ser vistos formados pelas marcas C e F e outro *cluster*, pelas marcas D, E, G e H. Os agrupamentos menores são formados dentro de cada *cluster*. Esta discriminação dos espectros indica a composição biomolecular diferente nas marcas C, D, E, F, G e H. As marcas A e B não se discriminaram por apresentarem composições semelhantes.

Figura 23 -Dendrograma das oito marcas de café analisadas.



Legenda:

- C (1,2,3)
- H (4,5,6)
- G (7,8,9)
- D (10,11,12)
- F (13,14,15)
- E (16,17,18)

Fonte: o autor

A Tabela 4 mostra os valores de similaridade entre as marcas analisadas.

Tabela 4 -Valores de similaridade entre as marcas analisadas.

Marcas	Similaridade (%)
(1,2,3) e (13,14,15)	40,29
(7,8,9,) e (16,17,18)	63,30
(4,5,6), (7,8,9) e (16,17,18)	17,87
(4,5,6), (7,8,9), 16,17,18) e (10,11,12)	-74,87
(1,2,3) ate (16,17,18)	-155,16

Fonte: O Autor.

Os valores negativos significam que não há similaridade entre os espectros infravermelhos das amostras na região analisada.

O grau de similaridade comparando as marcas C e F é de 40,29% e entre as marcas G e F o grau de similaridade é de 63,30%. No entanto quando comparadas as outras seis marcas simultaneamente, o grau de similaridade é negativo, discriminando os espectros de seis marcas.

Os resultados de PCA mostram as contribuições de cada componente principal na variância total. As duas componentes principais contribuem quase 99,4% na variância total, sendo PC1 a contribuição é de 98,4% e PC2 1,0%. A clara separação entre as seis marcas pode ser obtida praticamente em termos na primeira componente.

Tavares *et al.* (2012) realizaram um estudo de determinação na adulteração de café torrado por adição de cascas de café. Os seus resultados mostram que os picos na região de 3000 a 2800 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} podem ser importantes na discriminação das amostras de café torrado. A região de 3000 a 2800 cm^{-1} pode ser atribuída às bandas de cafeína e a trigonelina, que corresponde a vibração da ligação C-H do grupo metil ($-\text{CH}_3$) (REIS *et al.*, 2013; CRAIG* *et al.*, 2015; ASSIS *et al.*, 2019). As diferenças nas intensidades das bandas podem indicar diferenças químicas entre as diferentes marcas. Atribuído à vibração de estiramento da ligação carbonila C=O, o pico 1742 cm^{-1} está relacionado aos lipídios ou ésteres alifáticos presentes no café (REIS *et al.*, 2013; CRAIG *et al.*, 2015; ASSIS *et al.*, 2019).

As bandas de menor intensidade pode ser vistas na região de 1600 a 1000 cm^{-1} que podem contribuir para a discriminação dos espectros. Nas regiões de absorção de 1300 a 1150 cm^{-1} estão apresentados os ácidos clorogênicos. O estiramento da ligação C-O de ácido quínico ocorre em 1085 a 1050 cm^{-1} enquanto que a deformação angular da ligação ocorre em 1420 a 1330 cm^{-1} . A ligação C-O-C do éster absorve em 1300 a 1000 cm^{-1} . A região de 1400 a 900 cm^{-1} é caracterizada pelas ligações C-H, C-O, C-N e P-O, e os carboidratos também são absorvidos nessa região.

Nas Tabelas 5 e 6 estão demonstrados os resultados dos valores médios e seu desvio padrão das áreas calculadas.

Tabela 5 -Valores calculados das áreas e desvio padrão na região de 2970 a 2830 cm^{-1}

Marcas	Área	Desvio Padrão
C	56,064	2,740
D	64,497	9,186
E	47,119	0,649
F	48,570	0,472
H	51,571	2,274

Fonte: O Autor.

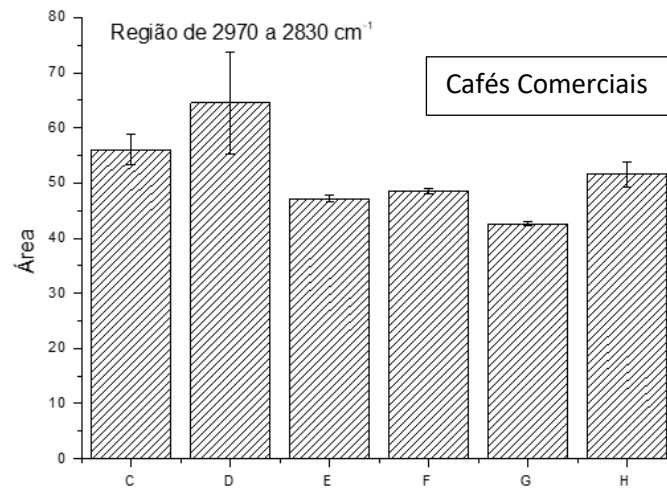
Tabela 6 -Valores calculados das áreas e desvio padrão na região de 1765 a 1720 cm^{-1}

Marcas	Área	Desvio Padrão
C	15,650	0,661
D	17,544	2,593
E	11,755	0,209
F	10,235	0,124
H	13,002	0,676

Fonte: O Autor.

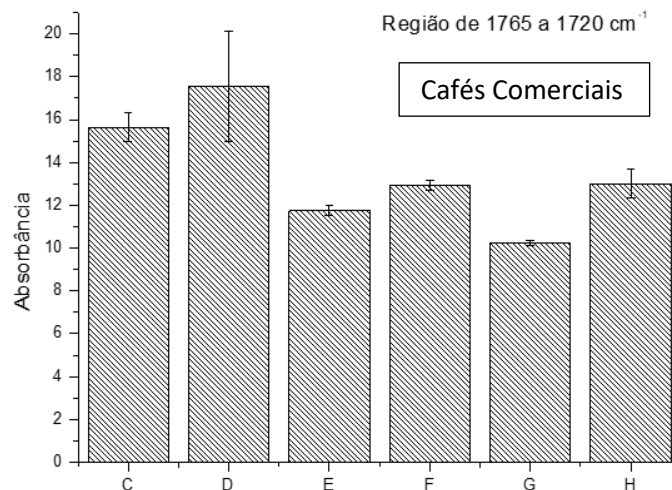
As Figuras 24 e 25 apresentam os gráficos de área dos espectros de cada região analisada.

Figura 24 - Gráfico das áreas dos espectros de seis marcas na região de 2970 a 2830 cm^{-1}



Fonte: O Autor.

Figura 25 - Gráfico das áreas dos espectros de seis marcas na região de 1765 a 1720 cm^{-1}



Fonte: O Autor.

Observa-se diferenças entre os componentes nas diferentes marcas de cafés comerciais sendo de fácil detecção pelo FTIR.

Submetidas ao teste de normalidade as áreas das bandas nas regiões de 2970 a 2830 cm^{-1} e 1765 a 1720 cm^{-1} mostraram uma distribuição normal. Realizou-se o teste ANOVA para observar diferenças entre as seis marcas de café comerciais.

Os resultados mostraram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as marcas CxG; DxE; DxH; DxG; DxH.

Os cálculos de área junto aos resultados da ANOVA indicaram diferenças nas composições moleculares principalmente na marca D.

O teste ANOVA foi aplicado nas duas regiões separadamente.

A Tabela 7 mostra os resultados do teste ANOVA aplicada na região de 2970 a 2830 cm^{-1} com o nível de significância para $p < 0,05$.

O resultado idêntico foi encontrado para a 1765 a 1720 cm^{-1} .

Tabela 7 -Resultados de ANOVA para a região de 2970 a 2830 cm^{-1}

Marcas	C	D	E	F	G	H
C	X					
D	N	X				
E	N	S	X			
F	N	S	N	X		
G	S	S	N	N	X	
H	N	S	N	N	N	X

Legenda:

S = há diferença significativa ao nível de significância $p < 0,05$.

N = não há diferença significativa para $p < 0,05$.

X = elemento da diagonal da matriz.

Fonte: O Autor.

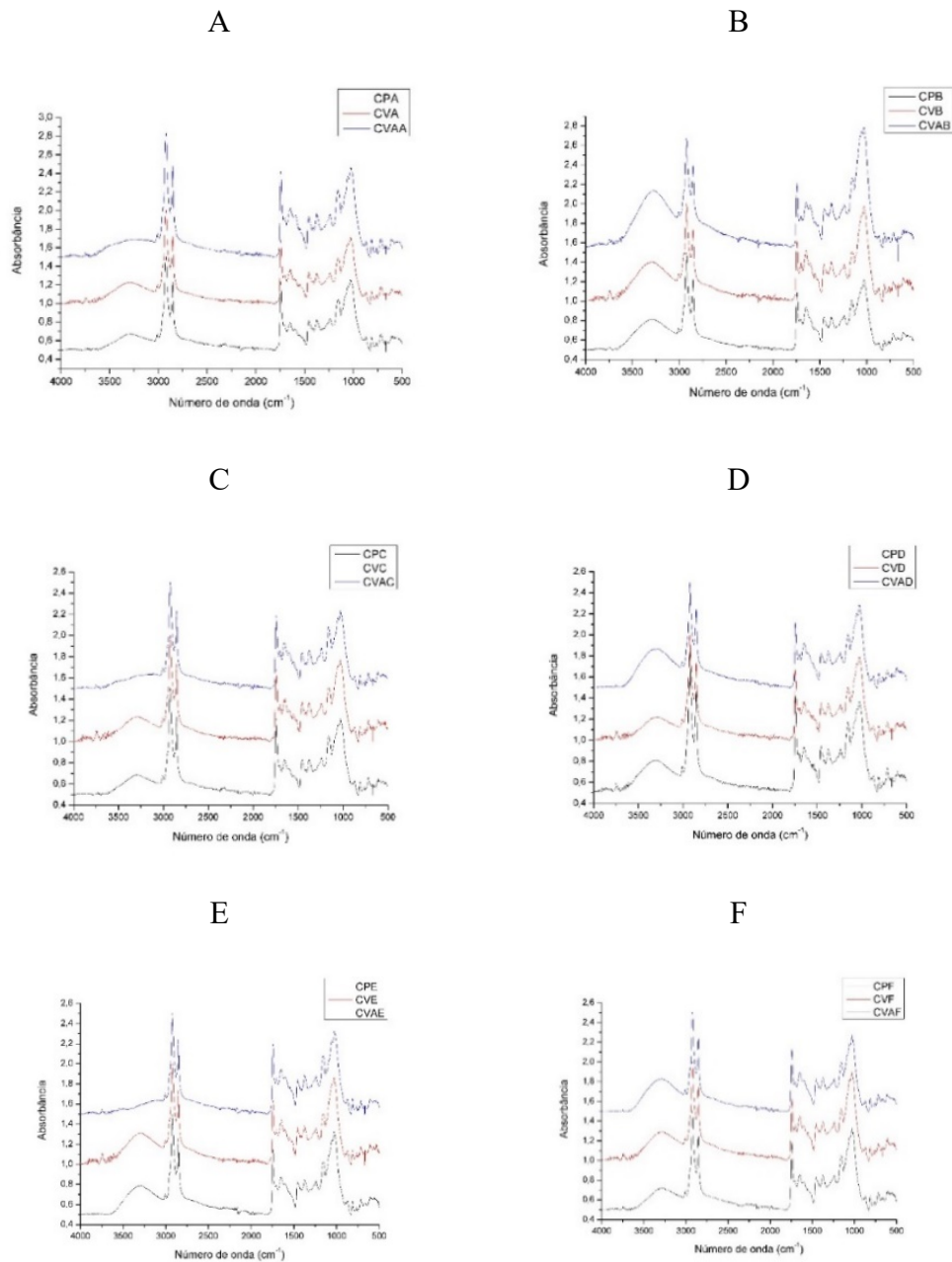
Os resultados mostram que a técnica de espectroscopia no infravermelho FTIR possibilita a identificação rápida da composição química das diferentes marcas de café comercial e da detecção das pequenas alterações nos picos de absorção, principalmente cafeínas e lipídios.

5.4 Alteração da composição química dos cafés comerciais em função do tempo

Os espectros das amostras de marcas diferentes, A, B, C, D, E, F foram obtidos em triplicata e as medições foram realizadas no prazo; 6 meses após o prazo de validade e finalmente, um ano após o prazo de validade, resultando em aproximadamente 60 espectros.

Os espectros infravermelhos médios das amostras de café, A, B, C, D, E, F dentro do prazo de validade, 6 meses e 1 ano após o prazo de validade são mostrados na Figura 26.

Figura 26 - Espectros infravermelhos de cafés comerciais A, B, C, D, E, F.



Fonte: O Autor.

Visualmente os contornos de bandas e o número de picos se assemelham, tornando difícil detectar as diferenças espectrais entre as seis amostras dentro e fora do prazo de validade. Desta forma é necessário recorrer a cálculos matemáticos e estatísticos para discutir o grau de similaridade dos espectros. Os métodos de Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Grupos (HCA) foram utilizados para discriminar as amostras.

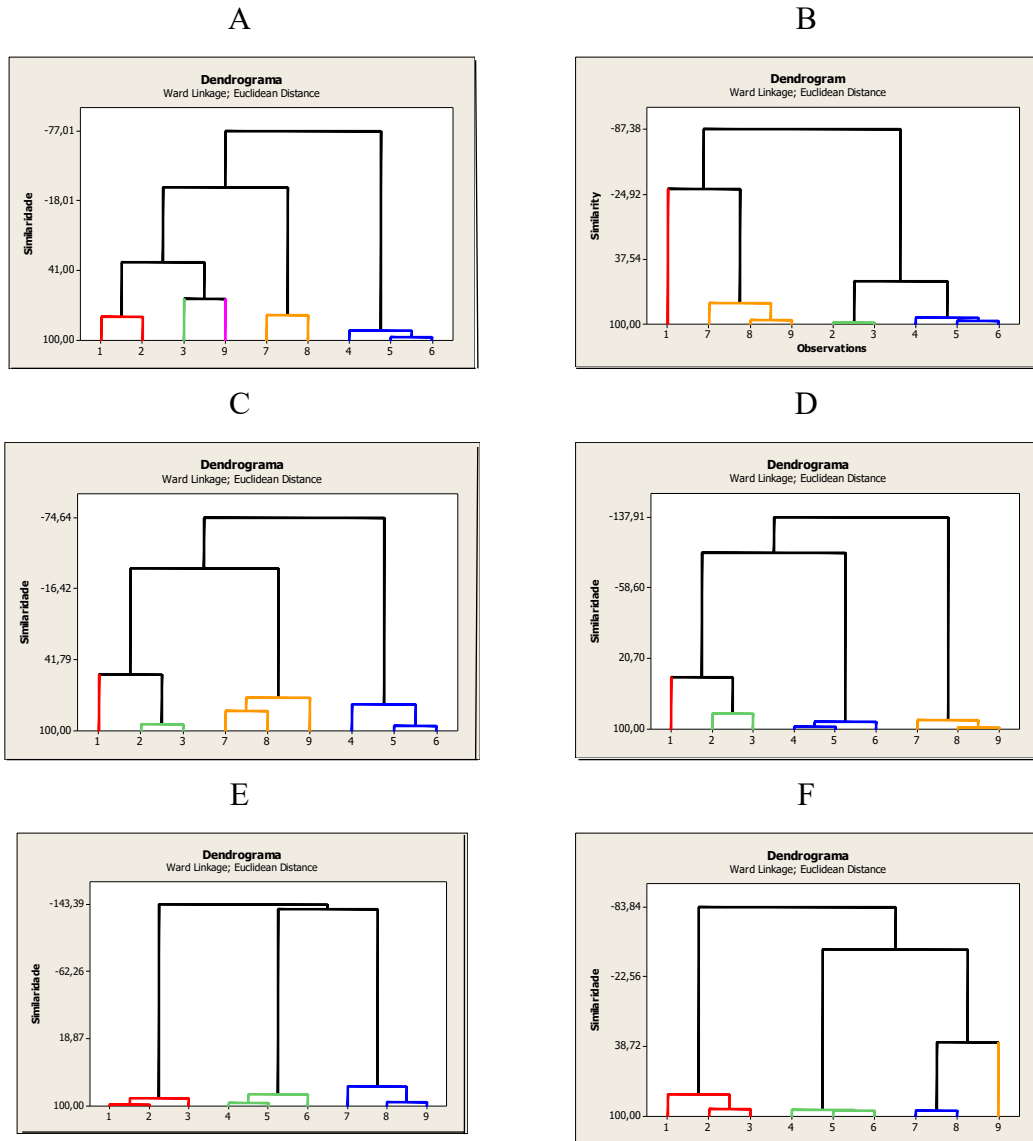
Segundo Mendes e Duarte 2021, consideraram-se duas regiões, 3030 a 2750 cm^{-1} e 1775 a 1500 cm^{-1} importantes para a análise dos componentes químicos do café. Para Craig *et al.*

2015*, a região de 3030 a 2750 cm^{-1} corresponde aos modos vibracionais da ligação C-H em CH_3 atribuídos principalmente a cafeína e 1745 cm^{-1} , modos vibracionais da ligação C=O de lipídeos.

Desta forma, para o presente trabalho as regiões de 3000 a 2800 cm^{-1} e 1800 a 1500 cm^{-1} foram escolhidas para o estudo de PCA e HCA. Dentre as marcas comerciais estudadas, as amostras C, D, E, F mostraram clara discriminação na região 3000 a 2800 cm^{-1} . As amostras A, B, C, D, E discriminaram em 1800 a 1500 cm^{-1} . Os dendrogramas na região de 3000 a 2800 cm^{-1} e 1800 a 1500 cm^{-1} são mostrados nas Figuras 27 e 28 respectivamente.

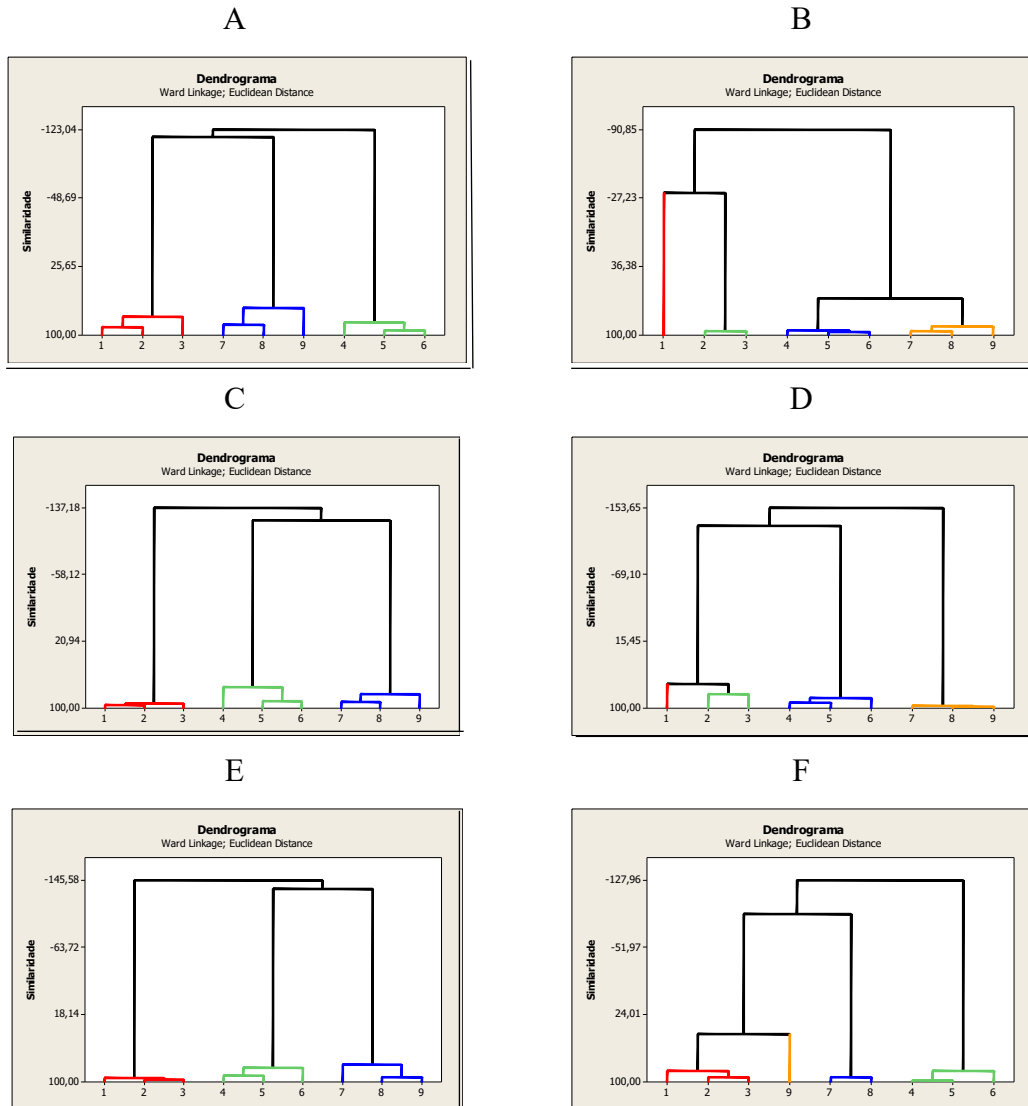
A interpretação de um dendrograma na forma de árvore entre amostras fundamenta-se na discussão dos valores de similaridades: duas amostras próximas devem ter valores semelhantes para as variáveis medidas. Portanto, quanto maior a proximidade entre as medidas relativas às amostras, maior a similaridade entre elas. O dendrograma hierarquiza esta similaridade.

Figura 27 - Dendrogramas dos cafés comerciais A, B, C, D, E, F na região de 3000 a 2800 cm^{-1} .



Fonte: O Autor.

Figura 28 - Dendrogramas dos cafés comerciais A, B, C, D, E, F na região de 1800 a 1500 cm^{-1} .



Fonte: O Autor.

A Tabela 8 mostra os resultados do HCA das marcas de cafés comerciais tanto na região de 3000 a 2800 cm^{-1} como na região de 1800 a 1500 cm^{-1} .

Tabela 8 -Resultados do HCA na região 3000 a 2800 cm^{-1}

Marca	Região 3000 a 2800 cm^{-1}		Região de 1800 a 1500 cm^{-1}	
	Espectros	Similaridade	Espectros	Similaridade
A	1,2,3	x	1,2,3	80,12
A	4,5,6	91,56	4,5,6	86,32
A	7,8,9	x	7,8,9	70,71
B	1,2,3	x	1,2,3	-31,62
B	4,5,6	92,99	4,5,6	95,40
B	7,8,9	x	7,8,9	91,64
C	1,2,3	50,09	4,5,6	75,3
C	7,8,9	72,8	7,8,9	83,8
C	4,5,6	78,0	1,2,3	94,5
D	1,2,3	41,7	1,2,3	60,4
D	4,5,6	91,3	4,5,6	88,0
D	7,8,9	88,5	7,8,9	76,7
E	1,2,3	90,4	1,2,3	94,9
E	4,5,6	91,3	4,5,6	83,3
E	7,8,9	88,5	7,8,9	79,0
F	1,2,3	80,66	1,2,3	x
F	4,5,6	87,87	4,5,6	x
F	7,8,9	34,80	7,8,9	x

Legenda: x não houve discriminação

Fonte: o autor

Na faixa de 3000 a 2800 cm^{-1} as amostras A e B não conseguiram discriminar entre os grupos no prazo e um ano de vencido. Na região de 1800 a 1500 cm^{-1} somente a amostra F não conseguiu discriminar entre os grupos no prazo e um ano de validade também por isso não foram acrescentados na Tabela 8.

A região de 3000 a 2800 cm^{-1} corresponde a absorção das bandas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H em $-\text{CH}_3$ de cafeína com alguma contribuição das bandas de estiramento da ligação C-H de lipídeos (FRANCA, 2005).

Na região de 1800 a 1500 cm^{-1} encontram-se as bandas de 1744 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento da ligação C=O em lipídeos, esteres alifáticos e ácidos carboxílico, no pico de 1651 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=O em cafeína e ácidos clorogênicos; em 1598 cm^{-1} , o estiramento da ligação C=O e C=N. Segundo Reis 2013, considera a região de 1585 a 1575 cm^{-1} como trigonelina e seus componentes resultados da degradação devido a torrefação, que pode ser considerada uma região muito rica em informações em relação a composição do café comercial.

Mendes e Duarte (2021) realizou num estudo com espectroscopia no infravermelho médio para analisar cafés e concluiu que as bandas em 2850, 2920 e 1745 cm^{-1} eram as mais importantes para distinguir a origem das amostras de café.

Segundo Craig *et al.* (2018) em um estudo realizado sobre a qualidade de café arábica, mostrou que as regiões em torno de 2922, 2840 e 1740 cm^{-1} foram importantes na discriminação do café segundo diferentes graus de torração.

Assis, Oliveira e Sena (2017) analisou espectros infravermelho de cafés comerciais com diferentes níveis de torra: leve, média e forte. Seus espectros eram similares, no entanto apresentaram diferenças significativas de intensidades em absorbância. Os dois picos em 3000 a 2800 cm^{-1} e um pico em 1742 cm^{-1} aumentam de intensidade conforme o grau de torração aumenta. Estes picos se encontram numa região relativamente livre da influência de outras bandas o que permite realizar o cálculo de intensidades integradas ou áreas.

Os resultados de cálculos de áreas na região de 2970 a 2830 cm^{-1} e 1765 a 1720 cm^{-1} se encontram nas Tabelas 9 e 10 respectivamente.

Tabela 9 -Resultado do cálculo de área da região de 2970 a 2830 cm^{-1} e o percentual de queda temporal.

Marca	No Prazo Area \pm SD	Vencido1 (6 meses) Area \pm SD	Redução(%) (Prazo/ Vencido1)	Vencido2 (1 ano) Area \pm SD	Redução (%) (Vencido1/ Vencido2)
A	59,85 \pm 2,35.	53,78 \pm 1,31	10	39,84 \pm 1,81	26
B	39,23 \pm 9,26	36,99 \pm 4,00	5,7	30,32 \pm 1,48	18,3
C	40,72 \pm 1,98	38,92 \pm 0,40	4,6	30,59 \pm 1,92	27,2
D	53,67 \pm 7,62	39,53 \pm 1,93	35,7	37,67 \pm 1,04	4,7
E	39,40 \pm 0,54	34,19 \pm 0,67	15,2	28,33 \pm 1,04	20,6
F	40,19 \pm 0,39	33,23 \pm 0,38	20,9	26,44 \pm 0,78	25,6

Legenda

* SD: Desvio padrão

* (Prazo/Vencido 1): Redução amostra no prazo em relação a amostra vencida 1

* (Prazo1/Prazo 2): Redução amostra vencida 1 em relação a amostra vencida 2

Fonte: Autor

Tabela 10 -Resultado do cálculo de área da região 1765 a 1720 cm^{-1} e o percentual de queda temporal.

Marca	No Prazo Area \pm SD	Vencido1 (6 meses) Area \pm SD	Redução (%) (Prazo/ Vencido1)	Vencido2 (1 ano) Area \pm SD	Redução (%) (Vencido1/ Vencido2)
A	14,34 \pm 0,57	11,65 \pm 0,33	18,7	5,33 \pm 0,30	54,2
B	10,43 \pm 3,83	9,51 \pm 0,19	9,6	9,33 \pm 2,50	5,3
C	11,37 \pm 9,48	8,02 \pm 0,14	41,7	6,33 \pm 0,48	26,7
D	14,58 \pm 2,16	10,43 \pm 0,37	39,8	9,53 \pm 0,11	9,4
E	10,66 \pm 0,19	6,85 \pm 0,18	55,6	5,12 \pm 0,26	33,7
F	10,79 \pm 0,20	7,10 \pm 0,07	52	6,08 \pm 0,18	16,7

Legenda

* SD: Desvio padrão

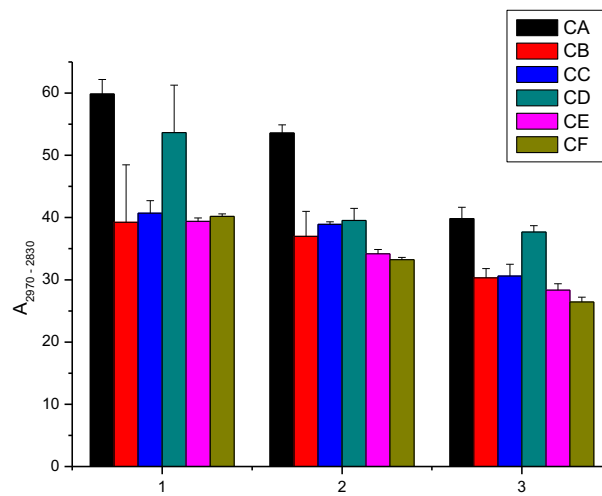
* (Prazo/Vencido 1): Redução amostra no prazo em relação a amostra vencida 1

* (Prazo1/Prazo 2): Redução amostra vencida 1 em relação a amostra vencida 2

Fonte: Autor

As Figuras 29 e 30 mostram as áreas das bandas na região de 2970 a 2830 cm^{-1} e 1765 a 1720 cm^{-1} das amostras A, B, C, D, E e F, respectivamente.

Figura 29 - Áreas das bandas na região de 2970 a 2830 cm^{-1} nos espectros infravermelhos de cafés comerciais A, B, C, D, E e F em função do tempo.



Legenda

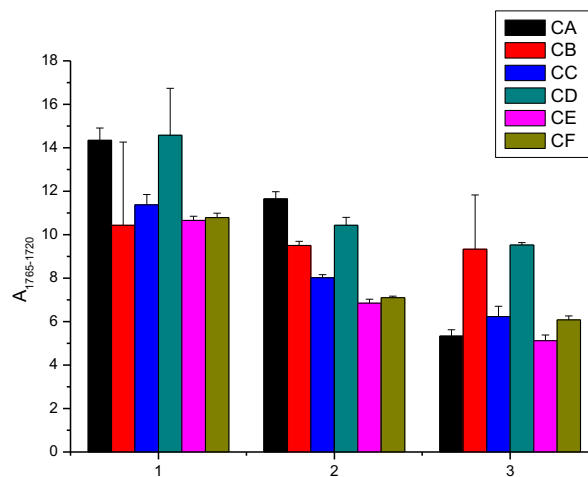
Grupo 1: amostras no prazo

Grupo 2: amostras 6 meses fora do prazo

Grupo 3: amostras 1 ano fora do prazo

Fonte: o autor

Figura 30 - Áreas das bandas na região de 1765 a 1720 cm^{-1} nos espectros infravermelhos de cafés comerciais A, B, C, D, E e F em função de tempo.



Legenda

Grupo 1: amostras no prazo

Grupo 2: amostras 6 meses fora do prazo

Grupo 3: amostras 1 ano fora do prazo

Fonte: o autor

Os resultados sugerem que as bandas nestas regiões são sensíveis ao passar do tempo. Segundo Craig* *et al.* (2015), a banda em 1745 cm^{-1} está relacionada a presença de lipídios e

também associada a diferentes grupos funcionais tais como ácidos alifáticos e aromáticos, aldeídos, cetonas e lactonas. Estes componentes conferem diferentes aromas e gostos para o café, tornando esta região muito importante para ponto de vista sensorial. Portanto as variações nas intensidades e pequenos deslocamentos de bandas após o prazo de validade podem produzir alterações do aroma e do sabor do café comercial.

5.5 Análise dos descafeinados por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) junto a Análise Estatística Multivariada

As amostras do grupo de descafeinados foram divididas em dois subgrupos (Tabela 11): descafeinados solúveis e descafeinados torrados.

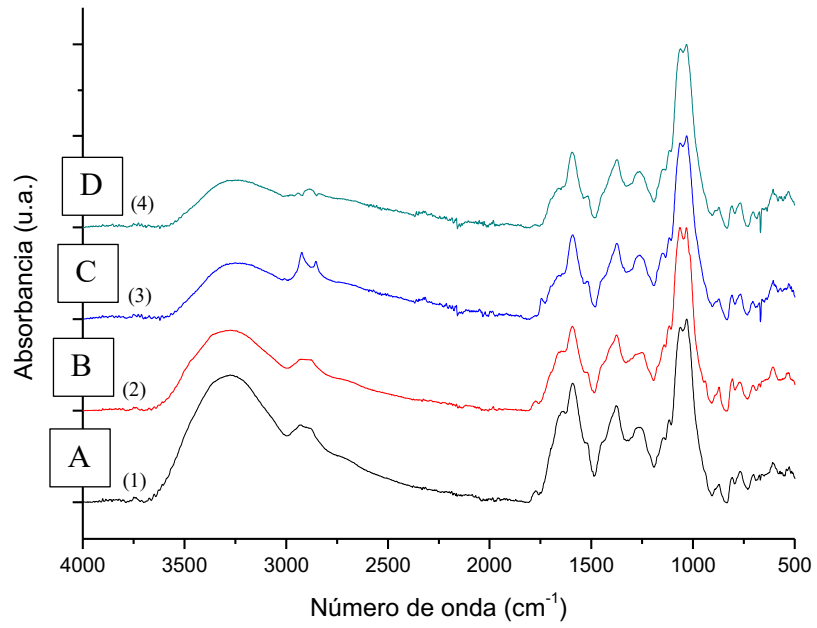
Tabela 11 - Subgrupos dos cafés descafeinados

GRUPO 1 (Descafeinados solúveis)	GRUPO 2 (Descafeinados torrados)
DA	DE
DB	DF
DC	
DD	

Fonte: o autor.

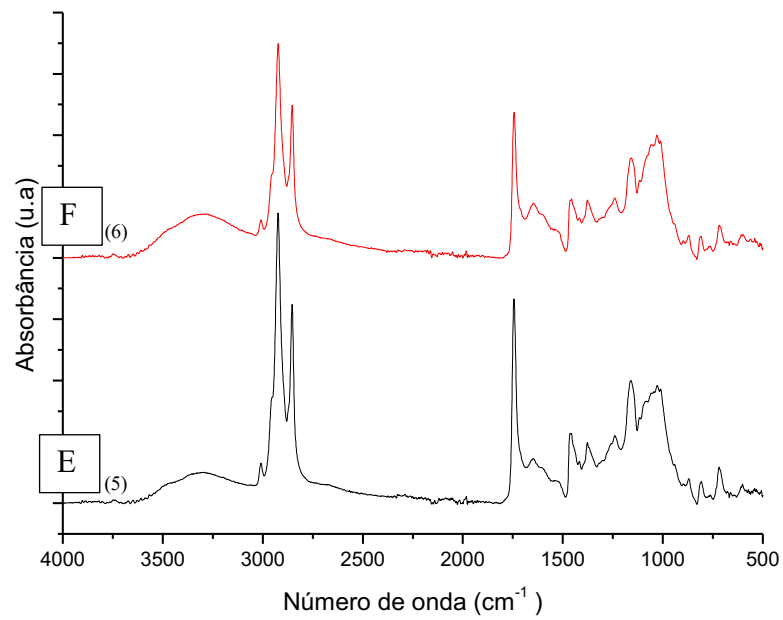
Os espectros infravermelhos de descafeinados são mostrados nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 - Espectros infravermelhos dos cafés descafeinados solúveis.



Fonte: o autor.

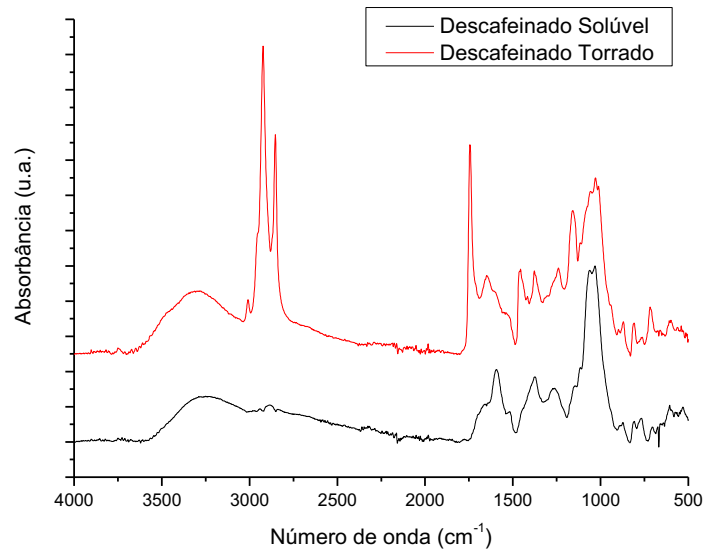
Figura 32 - Espectros infravermelhos dos cafés descafeinados torrados



Fonte: o autor.

A comparação dos descafeinados solúvel e torrado é mostrada na Figura 33.

Figura 33 - Comparação dos descafeinados com diferentes processamentos.



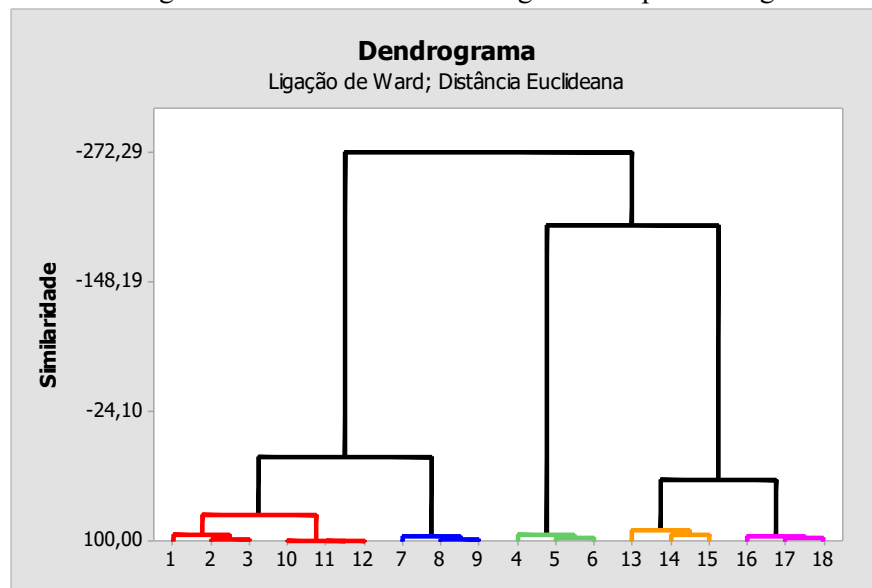
Fonte: o autor.

Observam-se no descafeinado torrado, as bandas intensas em 3000 a 2800 cm^{-1} e em 1744 cm^{-1} como resultado do processo de torração. Entre 1500 a 1100 cm^{-1} , visualmente são encontrados quatro (1456; 1377; 1239; 1157 cm^{-1}) picos em descafeinado torrado ao passo que em descafeinado solúvel, somente dois (1371; 1260 cm^{-1}) indicando a alteração na composição química dos descafeinados por diferentes processamentos.

Os resultados de Análise Estatística Multivariada com PCA/HCA na forma de dendrograma mostram discriminação dos seis descafeinados, agrupando DB com DD e DE com DF.

Observa-se a formação de *cluster* com (1,2,3), (10,11,12) e depois com (7,8,9) indicando a semelhança na composição entre três marcas DB, DA e DD. O *cluster* com (13,14,15) e (16,17,18) indica semelhança entre as marcas DE DF.

Figura 34 - Dendrograma dos descafeinados na região de impressão digital 1500 a 800 cm^{-1}



Legenda:

1,2,3 DB
4,5,6 DC
7,8,9 DA
10,11,12 DD
13,14,15 DE
16,17,18 DF

Fonte: o autor.

5.5.2 Identificação das bandas associadas as concentrações de cafeína

Craig *et al.* (2011), realizaram o estudo para a caracterização de grãos de cafés imaturos e maduros e atribuíram a banda em 1656 cm^{-1} associada a absorção de cafeína.

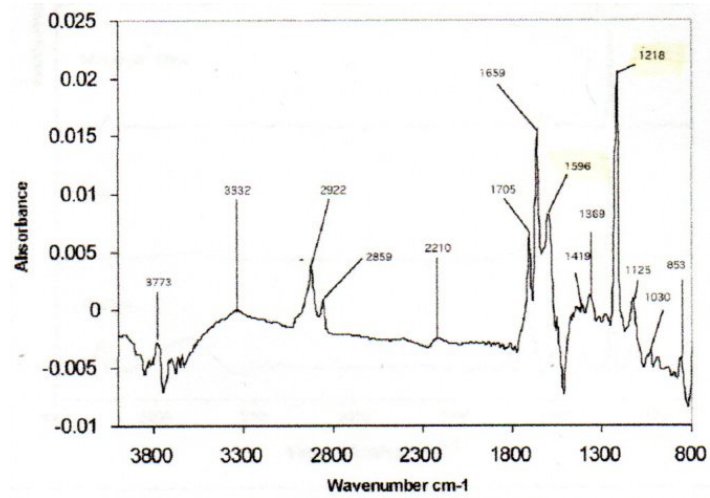
Craig *et al.* (2018), realizou o estudo de cafés torrados e atribuiu a banda em 1643 cm^{-1} como modo vibracional de estiramento da ligação C=O em cafeína.

Ribeiro e outros em 2010, observaram nos espectros infravermelhos (DRIFT) baixa absorção na região de 1700 a 1600 cm^{-1} nos descafeinados. Foi concluído que esta região exibe bandas características do estiramento da ligação C=O relacionadas as concentrações de cafeína e ácidos clorogênicos.

A Figura 35 mostram o espectro infravermelho de cafeína pura (PARADKAR; IRUDAYARAJ, 2002) e fórmula estrutural de cafeína respectivamente (MARIA; MOREIRA, 2007). Observa-se a banda intensa em 1659 cm^{-1} associada ao estiramento da ligação C=O.

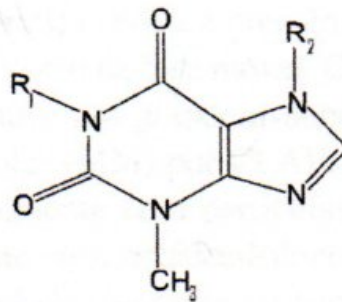
A figura 36 mostra a fórmula estrutural de cafeína com dois grupos C=O responsáveis pela absorção em 1659 cm^{-1} . A localização de C=O dentro da estrutura favorece a interação com a radiação infravermelha justificando forte absorção em 1659 cm^{-1} . A contribuição da forma dipolar de cafeína devido a ressonância aumenta a intensidade da banda em 1659 cm^{-1} .

Figura 35 - Espectro infravermelho de cafeína pura.



Fonte: Paradkar, 2002

Figura 36 - Fórmula estrutural da cafeína



$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$

Fonte: Maria e Moreira, 2007

5.5.3 Avaliação do teor de cafeína

Para avaliar o teor de cafeína, foram realizadas as comparações de Café comercial e seu descafeinado correspondente com diferentes processamentos.

(I) Descafeinado solúvel

Realizaram-se as comparações, utilizando-se duas marcas diferentes

(a) Descafeinado DD solúvel com o comercial CC torrado (mesma marca)

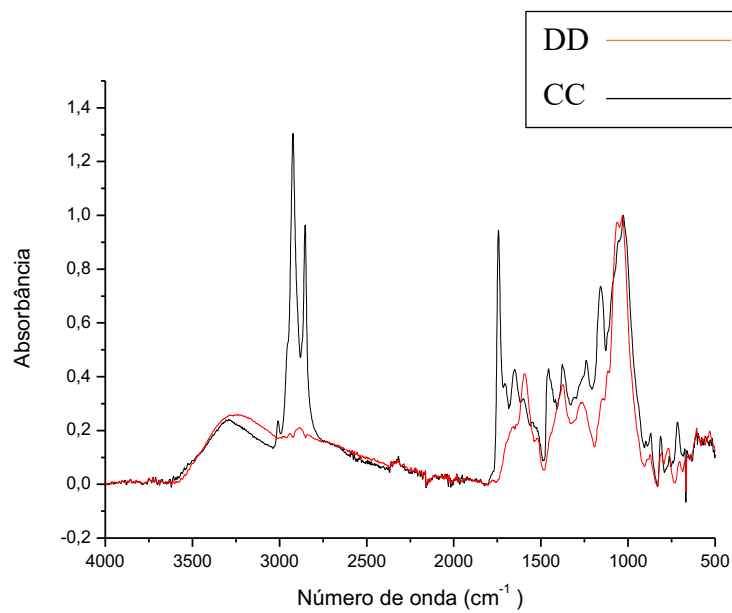
(b) Descafeinado DA solúvel com o comercial CA torrado (mesma marca)

DD solúvel e CC torrado são da mesma marca e DA solúvel e CA torrado são da mesma marca.

As Figuras 37 a 40 mostram a clara redução das intensidades das bandas em 1659 cm^{-1} em descafeinados, atribuídas como estiramento da ligação C=O em cafeína segundo Craig, 2018.

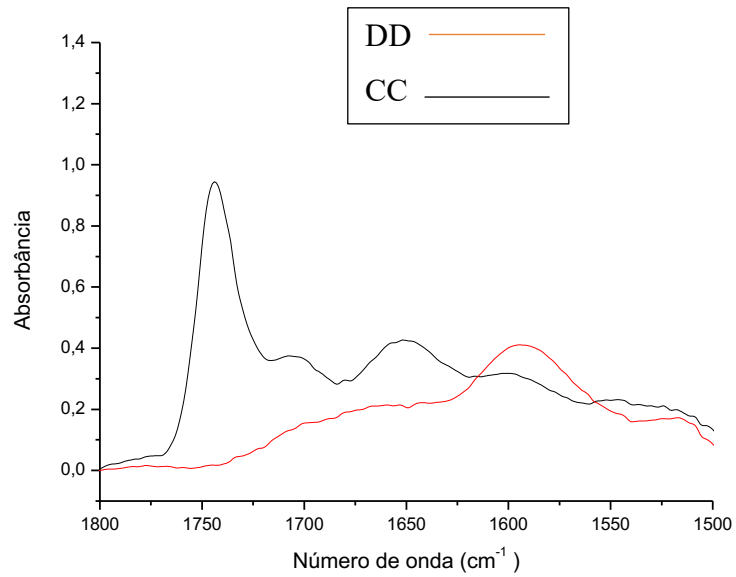
Os valores aproximados de áreas na região de 1680 a 1630 cm^{-1} são apresentados na Tabela 12 e na Figura 41 na forma de histograma. Observa-se a redução significativa das intensidades nos descafeinados.

Figura 37 - Espectros infravermelhos de descafeinado DD (linha vermelha) e seu respectivo não descafeinado CC (linha preta) nas regiões de 4000 a 500 cm^{-1} .



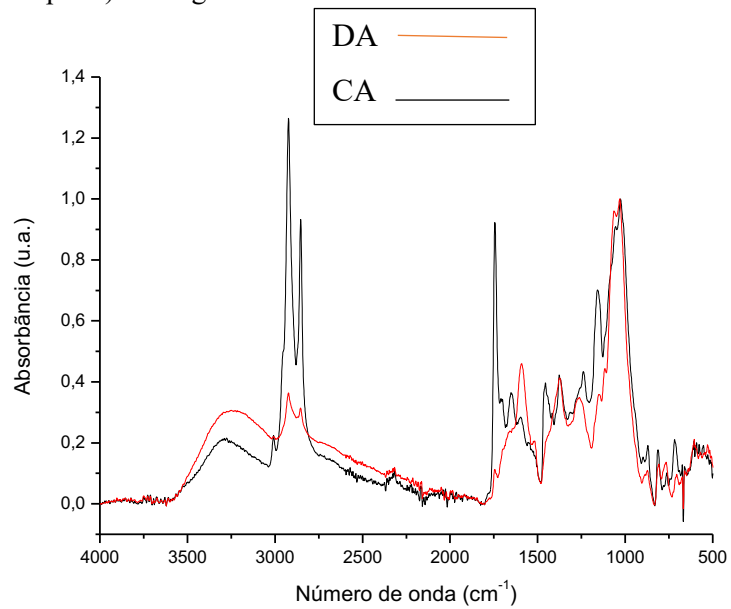
Fonte: o autor.

Figura 38 - Espectros infravermelhos de descafeinado DD (linha vermelha) e seu respectivo não descafeinado (linha preta) nas regiões de 1800 a 1500 cm^{-1} .



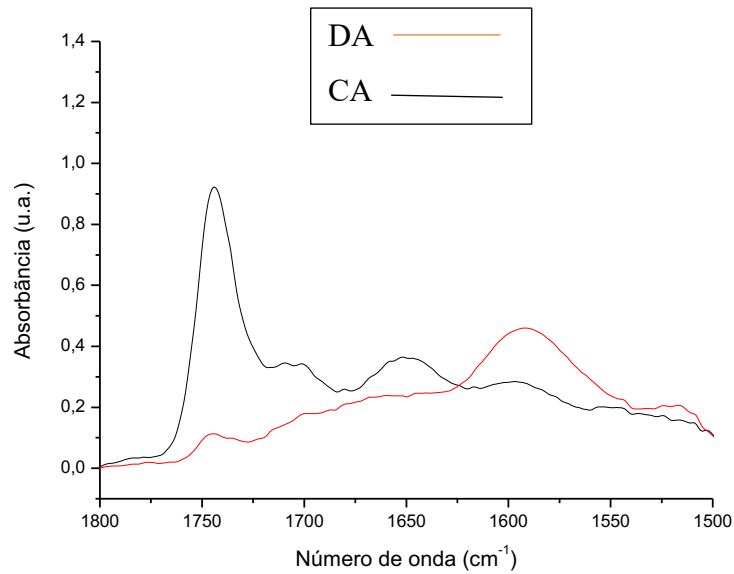
Fonte: o autor.

Figura 39 - Espectros infravermelhos de descafeinado DA (linha vermelha) e seu respectivo não descafeinado CA (linha preta) nas regiões de 4000 a 500 cm^{-1} .



Fonte: o autor.

Figura 40 - Espectros infravermelhos de descafeinado DA (linha vermelha) e seu respectivo não descafeinado CA (linha preta) nas regiões de 1800 a 1500 cm^{-1} .



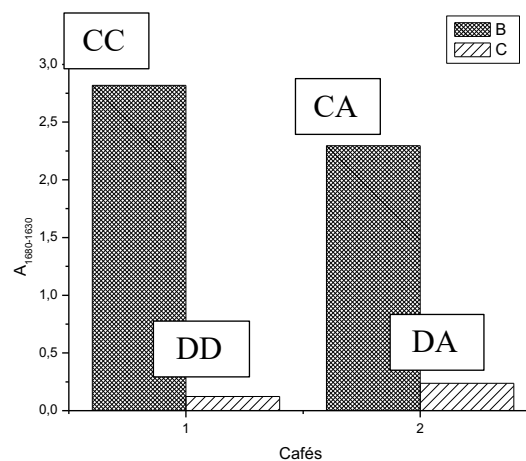
Fonte: o autor.

Tabela 12 - Valores aproximados de áreas na região de 1680 a 1630 cm^{-1} .

	Café comercial	Descafeinado	Redução (%)
Marca D/C (mesma marca)	2,9704	0,2088	93,0
Marca A	2,5450	0,2609	89,7

Fonte: o autor.

Figura 41 - Histograma dos valores das áreas em 1680 a 1630 cm^{-1} nas duas marcas diferentes.



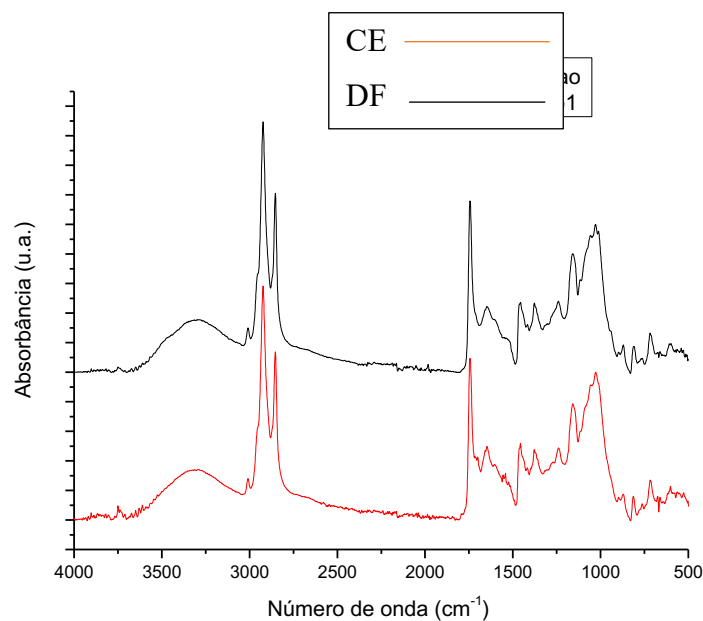
Fonte: o autor.

(II) Descafeinado torrado

Realizou-se a comparação das amostras CE e DF que são da mesma marca.

A Figura 42 mostra dois espectros infravermelhos médios de café torrado comercial e descafeinado torrado ambos com a mesma marca na região de 4000 a 500 cm^{-1} . Visualmente não se observam as diferenças espectrais indicando a composição química muito semelhante. É importante realizar um estudo estatístico detalhado para verificar se as pequenas diferenças são significativas. Torna necessário recorrer para métodos matemático e estatístico para sua discriminação.

Figura 42 - Espectros infravermelhos de cafés comercial (CE) e descafeinado (DF) na região de 4000 a 500 cm^{-1} .



Fonte: o autor.

Os dendrogramas como os resultados de Análise Estatística Multivariada com os métodos PCA/HCA são mostrados na figura 43. Houve a discriminação entre os cafés comerciais e descafeinados da marca estudada.

As pequenas alterações nos contornos de bandas, deslocamentos sutis e aparecimento e desaparecimento dos picos com intensidades muito fracas foram detectadas e consideradas na análise de componentes principais ao reduzir a dimensionalidade dos dados.

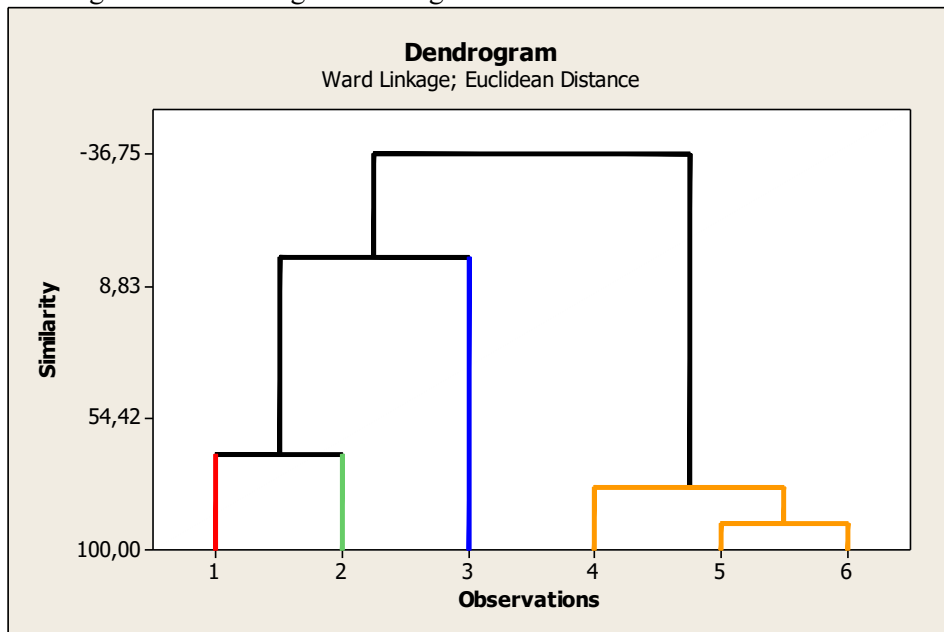
Para análise de PCA, matrizes de dados foram construídas de tal modo que linha corresponde a amostra e cada coluna representa o dado para um determinado número de onda.

Um espectro infravermelho em geral possui mais de 3000 variáveis (número de ondas). A base fundamental de PCA consiste em representar as variações presentes em muitas variáveis

através de números menores chamados de componentes principais para representar as amostras no qual a natureza multivariada dos dados pode ser visualizada em poucas dimensões.

Observa-se a discriminação entre café comercial E (1,2,3) e descafeinado F (4,5,6). O dendrograma na forma de árvore mostra a distribuição mais homogênea nos descafeinados.

Figura 43 - Dendrograma na região de 3000 a 2800 e 1800 a 500 cm^{-1} .



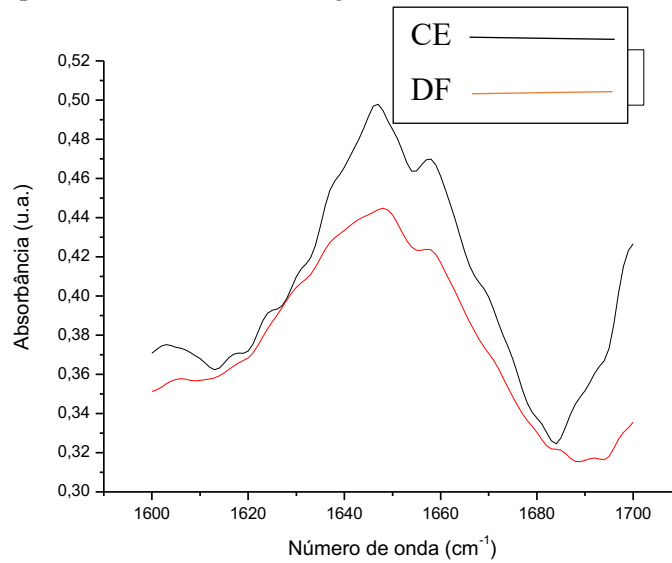
Fonte: o autor.

Para avaliar o teor de cafeína torna-se necessário comparar os espectros de café comercial torrado e o descafeinado torrado da mesma marca, na região de 1700 a 1600 cm^{-1} contendo a banda de 1659 cm^{-1} atribuída como estiramento da ligação C=O em cafeína.

A Figura 44 mostra a diferença das intensidades entre café comercial e seu descafeinado da marca estudada.

Para o cálculo das áreas em absorvância foram escolhidas a região 1680 a 1610 cm^{-1} que abrange o início e término aproximado da banda contendo 1659 cm^{-1} .

Figura 44 - Espectro infravermelho na região de 1700 a 1600 cm^{-1} de mesma marca.



Fonte: o autor.

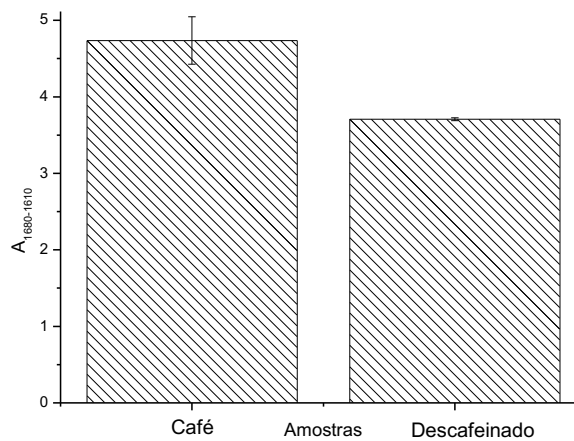
Os valores aproximados das áreas na região de 1680 a 1610 cm^{-1} são apresentados na Tabela 13 e na Figura 45. Observa-se a redução das intensidades nos descafeinados.

Tabela 13 - Valores das áreas na região de 1680 a 1610 cm^{-1} .

Espectro	Café comercial	Descafeinado
1	4,492	3,708
2	4,631	3,727
3	5,086	3,688
Media \pm DP	4,736 \pm 0,311	3,707 \pm 0,020

Fonte: o autor.

Figura 45 - Histograma dos valores das áreas na região de 1680 a 1610 cm^{-1} .



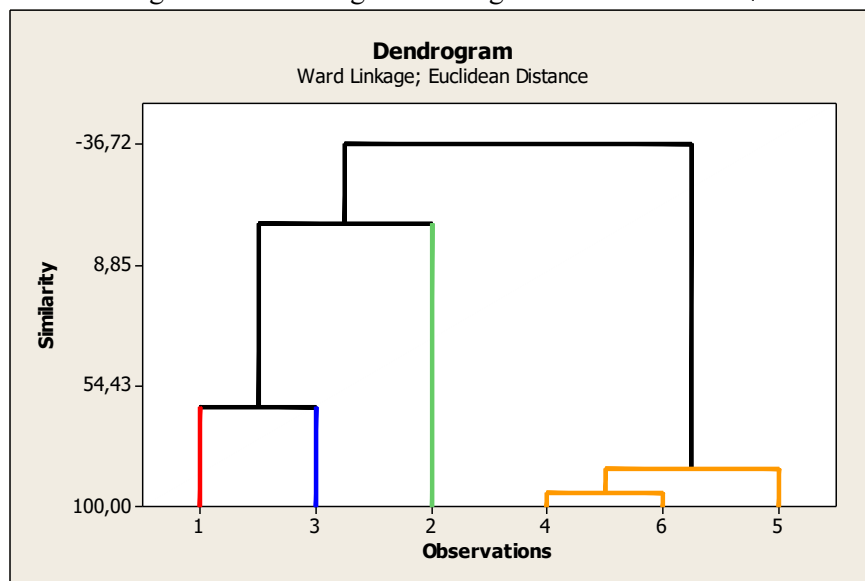
Fonte: o autor.

Os resultados obtidos foram submetidos a teste de normalidade e a seguir submetidos a ANOVA para certificar a significância da diferença entre os valores das áreas nos cafés comercial e descafeinado. Os resultados obtidos indicam que as intensidades das bandas estudadas diferem significativamente com $p < 0,05$.

Foram realizados os cálculos de Análise Estatística Multivariada para discutir a diferença. Os resultados são apresentados a seguir.

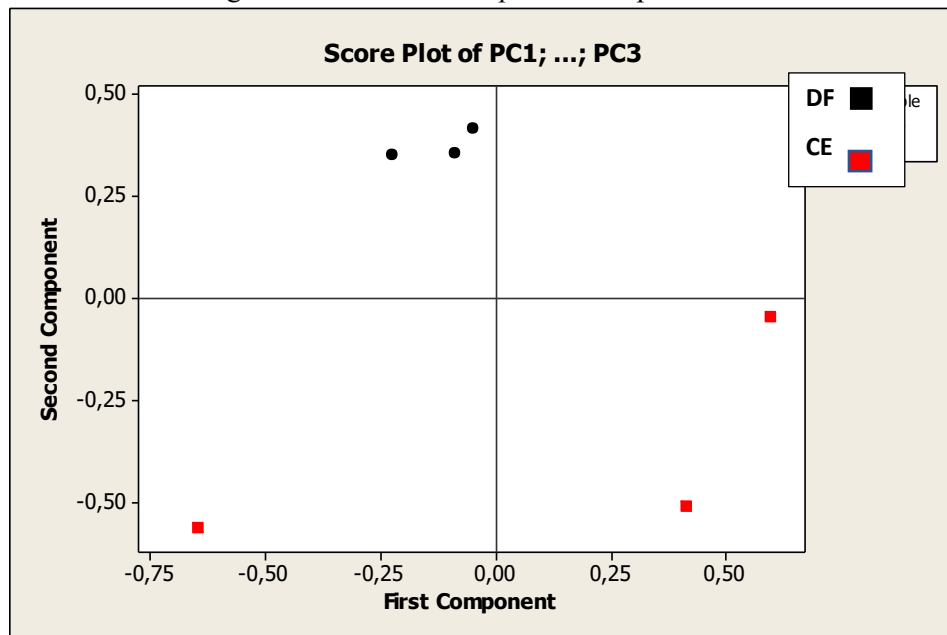
O dendrograma na região de 1680 e 1610 cm^{-1} é mostrado na Figura 46 que se assemelha muito com o dendrograma da figura 43.

Figura 46 - Dendrograma da região 1680 e 1610 cm^{-1} .

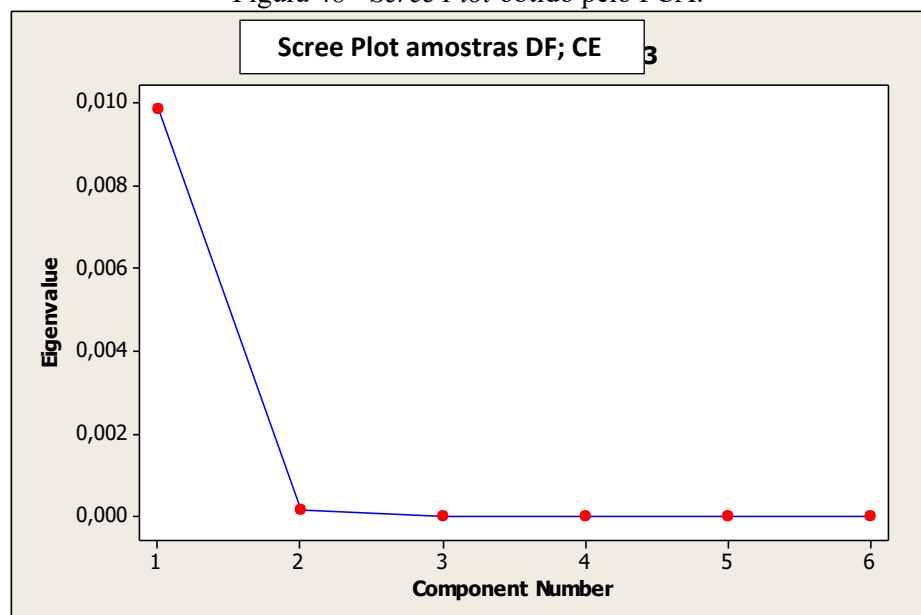


Fonte: o autor.

Score scatter plot obtido pelo PCA é apresentado na Figura 47. Os resultados mostram o nível de discriminação entre café comercial e descafeinado. Os descafeinados se agrupam mais próximos e os cafés comerciais se espalham mais distantes. Os cálculos de componentes principais mostram que PC1 contribui com 98,3 % e PC2 com 1,5 % da variação mostrado no *Scree Plot* da Figura 48.

Figura 47 - *Score scatter plot* obtido pelo PCA.

Fonte: o autor.

Figura 48 - *Scree Plot* obtido pelo PCA.

Fonte: o autor.

Os resultados dos estudos de descafeinados solúvel e torrado mostram maior redução da banda de 1659 cm^{-1} associada, segundo Craig, a concentração de cafeína nos descafeinados solúveis. No entanto, os estudos tem mostrado que o processo de torração faz aumentar a intensidades das bandas nos espectros infravermelhos (ASSIS; OLIVEIRA; SENA, 2017).

Portanto, a maior intensidade desta banda nos descafeinados torrados em relação a solúveis pode ser devido a contribuição do processo de torração.

6 CONCLUSÃO

A técnica de espectroscopia no infravermelho FTIR juntamente com Análise Estatística Multivariada possibilitou a identificação rápida da composição química das diferentes marcas de café comercial brasileiro detectando as pequenas alterações nos picos de absorção, principalmente cafeínas e lipídios. Das oito marcas comerciais, seis marcas discriminaram indicando composição química diferente e duas restantes com composição semelhante as seis marcas discriminadas.

Os resultados encontrados no estudo dos espectros infravermelho dos cafés em função do tempo após o prazo de validade mostram as alterações das intensidades das bandas nas regiões de 3000 a 2800 cm^{-1} associadas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H em $-\text{CH}_3$ em cafeína e/ou ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H em CH_2 e CH_3 em lipídios ; e em torno de 1744 cm^{-1} associada ao estiramento da ligação C=O em lipídios. As variações nas intensidades da banda em 1745 cm^{-1} podem ser responsáveis pelas alterações de aroma e o sabor do café comercial após o prazo de validade.

Os espectros infravermelhos de descafeinados solúvel e torrado mostram maior redução da banda de 1659 cm^{-1} associada a concentração de cafeína remanescente nos descafeinados solúveis. A redução da intensidade desta banda é mais acentuada em solúveis do que em torrados. Como o processo de torração influencia na intensidade das bandas, sugere-se que a menor redução da intensidade da banda de 1659 cm^{-1} em torrados seja devido ao processo de torração.

O presente trabalho permitiu concluir que a técnica de espectroscopia no infravermelho FTIR possibilitou a identificação rápida da composição química das diferentes marcas de café comercial brasileiro detectando as pequenas alterações nos picos de absorção, principalmente associados a cafeínas e lipídios.

O uso de uma pequena quantidade de amostra, curto tempo de análise, reduzida manipulação das amostras sem produção de resíduos químicos, são importantes vantagens ao utilizar esta técnica.

Os resultados indicam que FTIR pode ser uma alternativa interessante como método rápido, de menor custo e não destrutivo na caracterização e discriminação dos componentes moleculares de cafés comerciais no controle de qualidade aplicado na engenharia de alimentos.

REFERÊNCIAS

- ALVES, B. **Qualidade e comercialização de café**. Ouro Preto do Oeste: Associação de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Rondonia, 2011.
- ALVES, B. H. P. **Análise química do aroma e da bebida de cafés de Minas Gerais e Espírito Santo em diferentes graus de torra**. 2012. 143f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- ALVES, E. A., COSTA, J. N. M., SANTOS, J. C. F. Procedimentos de colheita de café. *In*: MARCOLAN, A. L.; ESPINDULA, M. C. (Ed.). **Café na Amazônia**. Brasília, DF: Embrapa, 2015. p. 347 – 357.
- ASSIS, C.; OLIVEIRA, L. S.; SENA, M. M. Variable Selection Applied to the Development of a Robust Method for the Quantification of Coffee Blends Using Mid Infrared Spectroscopy. **Anal Food. Methods**, v. 17, p. 1027-1034, 2017.
- ASSIS, C. *et al.* Combining mid infrared spectroscopy and paper mass spray spectrometry in a data fusion model to predict the composition of coffee blends. **Food Chemistry**, v. 281, p 71-77, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR ISO 9001/2000. **Sistema de gestão da qualidade: Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2000.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa, MG: UFV, 2011.
- BARRIOS-RODRIGUEZ, Y. *et al.* ATR-FTIR characterizing and differentiating dried and ground coffee cherry pulp of different varieties (*Coffea Arabica L.*). **Science and Technology**, n 41, 2021.
- BASSETTO, P.; SANTO, R. S. E. Processo produtivo do café torrado e moído. *In*: ENCONTRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL, 10., 2016, Campo Mourão. **Anais...** . Campo Mourão: Unespar 2016. Disponível em: http://www.fecilcam.br/anais/x_eeipa/data/uploads/11-agroindustria/11-01.pdf. Acesso em: 31 mar. 2021.
- BASSI, A. B. M. S. Conceitos Fundamentais da Espectroscopia. **Chemkeys**, n. 9, 2021.
- BEKEDAM, E. K. *et al.* Roasting Effects on Formation Mechanisms of Coffee Brew Melanoidins. **Journal Agric. Foo. Chem**, v. 56, p. 7138-7145, 2008.
- BERTONE, E. *et al.* 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.
- BOAVENTURA, P. S. M. *et al.* Cocriação de valor na cadeia do café especial: o movimento da terceira onda do café. **Fórum**, v. 58, n. 3, 2018.

BOREM, F. M. *et al.* Qualidade do café natural e despulpado após secagem em terreiro e com altas temperatura. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1609-1615, 2008.

BOREM, F. M. **Pós-colheita do café**. Lavras: Editora UFLA, 2008.

BRASIL. **Caderno de Aulas Práticas dos Institutos Federais: cafeicultura**. Brasília: Editora Ministério da Educação, 2016.

BRESIN, B. *et al.* Analysis of organochlorine pesticides residue in raw coffee with a modified “quick easy cheap effective rugged and safe” extraction/clean up procedure for reducing the impact of caffeine on the gas chromatography-mass spectrometry measurement. **J. Chromatogr. A**, v.1376, p. 167 -171, 2015.

BRO, R.; SMILDE, A. K. Main component analysis. **Anal. Methods**, v. 6, p. 2812-283, 2014.

BOTELHO, A. A. *et al.* Aplicação de análise multivariada aos dados de espectroscopia no infravermelho, obtidos na polimerização in situ de adesivo à base de cianoacrilato. **Secção Técnica**, v. 8, n. 2, p. 208 – 217, 2014.

BUFFO, R. A.; CARDELLI-FREIRE, C. Coffee flavor: na overview. **Flavour Fragr J.**, v. 19, n. 2, p. 99-104, 2004.

BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of Near-Infrared Analysis**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

CALLAO, M. P., RUISANCHEZ, I. An overview of multivariate qualitative methods for food fraud detection. **Food Control.**, v. 86 p. 283-293. 2018.

CANTOR, C.; SCHIMMEL, P. **Biophysical Chemistry: Part II. Techniques for the Study of Biological Structure and Function**. [s.l.]: Oxford, 1980.

CARNEIREIRO, A. P. C. **Discriminação de cafés crus sadios e defeituoso por meio de espectroscopia infravermelho médio**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CARVALHO, N. B. *et al.* A discriminant function for validation of the cluster analysis and behavioral prediction of the coffee on the coffee Market. **Food Research International**, v. 77, p. 400-407, 2015.

CLEMENTE, A. *et al.* Operações pós colheita e qualidade físico-química e sensorial do café. **Coffee Science**, v. 10, n. 2, p. 233-241, 2015.

CLEMENTE, J. M. *et al.* Effects of nitrogen and potassium on the chemical composition of coffee beans and on beverage quality. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 37, n. 3, p. 297-305, 2015.

CHARURIN, P. *et al.* Antioxidant Activity of coffee Model Systems. **Journal of Agricultural and food Chemistry**, v. 50, p. 3751-3756, 2002.

CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL - CECAFÉ. **Relatório mensal de exportações outubro de 2019**. 2019. Disponível em: http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/informe_estatistico/CECAFE_Relatorio_Mensal_OUTUBRO_2019.pdf. Acesso em: 20 mar. 2020.

COUTO, C.; MARCELINA, C. **Sou Barista**. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2018.

CRAIG, A. P. *et al.* Discrimination between Immature and Mature Green Coffees by Attenuated Total Reflectance and Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared of Spectroscopy. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 8, p. 1162-1168, 2011.

CRAIG*, A. P. *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy and near infrared spectroscopy for the quantification of defects in the roasted coffees. **Talanta**, n. 134, p. 379-386, 2015a.

CRAIG, A. P. *et al.* Mid infrared spectroscopy and chemometrics as tools for the classification of roasted coffees by cup quality. **Food Chemistry**, n. 245, p. 1052-1061, 2015b.

CRAIG, A. P. *et al.* Mid infrared spectroscopy and chemometrics as tools for the classification of roasted coffees by cup quality. **Food Chemistry**, v. 245, p. 1052-106, 2018.

DEBASTIANI, R. *et al.* Elemental extraction factor from ground to drinking coffee as a function of the water temperature. **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B**. v. 477, p. 154-158, 2020.

DELECAVE, B. A Ciência das Cores. **Ciência**, 2011. Disponível em: <http://www.invivo.fiocruz.br/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1095&sid=9>. Acesso em: 22 ago.. 2021.

DELTA EXPRESSO. **A industrialização**. Disponível em: <https://www.deltaexpresso.com.br/industrialização>. Acesso em: 15 maio 2020.

DURÁN, C. A. A. *et al.* Coffee: General Aspects and its Use Beyond Drink. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 107-134, 2017.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **A espectroscopia na região do infravermelho e suas aplicações**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2010. (Embrapa Instrumentação. Documentos, 51). Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/88969/1/DOC51-2010.pdf>. Acesso em: 5 jan. 2022.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Consumo mundial de café atinge 167,5 milhões de sacas de 60kg no ano cafeeiro 2019-2020. **Embrapa notícias. Estudos socioeconômicos e ambientais**, Brasília, 16 nov. 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/57360815/consumo-mundial-de-cafe-atinge-1675-milhoes-de-sacas-de-60kg-no-ano-cafeeiro-2019-2020>. Acesso em: 15 jan. 2020.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária., 2021. Consumo mundial de café ultrapassa 166 milhões de sacas em 12 meses. **Embrapa notícias. Estudo socioeconômicos e ambientais**, Brasília, 16 abr. 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de->

noticias/-/noticia/0733636/consumo-mundial-de-cafe-ultrapassa-166-milhoes-de-sacas-em-doze-meses. Acesso em: 5 set. 2021.

FLAMENT, I. **Coffee flavor chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.

FOLSTAR, P. *et al.* The composition of fatty acids in coffee oil and wax. **Lebensm wiss u Technol**, v. 8, p. 286-288, 1975.

FRANCA, A. S. *et al.* Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. **Food Chemistry**, v. 90, n. 1-2, p. 89-94, 2005.

GRASEL, F. S.; FERRAO, M. F.; WOLF, C. R. Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.**, v. 153, p. 94-101, 2016.

GUIMARÃES, E. R. **Terceira Onda do Café: Base Conceitual e Aplicações**. 2016. 135f. Dissertação (Mestrado em Administração) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

HALAL, S. L. M. **Composição, processamento e qualidade do café**. 2008. 45f. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

IKAN R. **Natural products: a laboratory guide**. New York: Harcourt Brace Jovanovich Publishers, 1991.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION – ICO. **A História do Café**. Disponível em: http://www.ico.org/pt/coffee_storyp.asp?section=Sobre_o_café. Acesso em: 15 mar. 2020.

JAIN, A. K.; MURTY, M. N.; FLYNN, P. J. Data clustering: a review. **ACM Computing Surveys**, v. 31, n. 3, p. 265-323, 1999.

LEME, D.S. **Reconhecimento de padrões em torra de cafés especiais e integração de informações no processo de análise sensorial**. 2016. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

LOPES, A. A. **Experiência em uma empresa familiar de beneficiamento de café**. 2016. 32 f. Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

KEMSLEY, E. K. *et al.* Discriminant analysis of high-dimensional data: a comparison of principal components analysis and partial least squares data reduction methods. **Journal of Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 33, p. 47-61, 1996.

MAMEDE, A.M.G.N. *et al.* Efeitos dos níveis de torra na cor e no rendimento da extração de DNA de cafés. *In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL*, 9., 2015, Curitiba. **Anais...**, Curitiba, 2015.

MANZO, J. Machines, People, and Social International in “Third-Wave” Coffeehouses. **Journal of Arts and Humanities (JAH)**, v. 3, n. 8, 2014.

MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Caffeine: Review on methods of analysis. **New Chemistry**, v. 30, n. 1, p. 99-105, 2007.

MESQUITA, C. M. **Manual do café: colheita e preparo** (*Coffea arabica L.*). Belo Horizonte: EMANTER-MG, 2016.

MENDES, E.; DUARTE, N. Mid-Infrared Spectroscopy as a Valuable Tool to Tackle Food Analysis: A Literature Review on Coffee, Dairies, Honey, Olive Oil and Wine. **Foods**, v. 10, n. 2, 2021.

MORAIS, S. A. L. *et al.* Compostos bioativos e atividade antioxidante do café conilon submetido a diferentes graus de torra. **Química Nova**, v. 32, p. 327-331, 2009.

MOREIRA, R.F.A.; TRUGO L.C. Compostos voláteis do café torrado. Parte II. Compostos Alifáticos, Alicíclico e Aromáticos. **Química Nova**, v. 23, n.2, 2000.

OLIVEIRA, R.C.S. **Deteção de adulteração de café torrado e moído com cevada pelo perfil cromatográfico de voláteis**. 2007. 197f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

PARADKAR, M. M.; IRUDAYARAJ, J. A Rapid FTIR Spectroscopic Method for Estimation of Caffeine in Soft Drinks and Total Methylxanthines in Tea and Coffee. **J. Food Sci.**, v. 67, n. 7, p. 2507-2511, 2002.

PATERSON, R. R. M.; LIMA, N.; TANIWAKI, M. H. Coffee, mycotoxins and climate change, **Food Rev. Int.**, v. 61, p. 1-15, 2014.

PINO, F. A.; VEGRO, C. L. R. **Café um guia do apreciador**. 4. ed. São Paulo: Editora Saraiva, 2014.

QI, H.; LI, S., Dose-response meta-analysis on coffee, tea and caffeine consumption with risk of Parkinson's disease. **Geriatrics and Gerontology International**, v. 14, n. 2, p. 430-439, 2014.

REICHERT, B. *et al.* Simultaneous determination of 117 pesticides and 30 mycotoxins in raw coffee, without clean-up, by LC-ESI-MS/MS analysis. **Analytical Chemical Acta**, v.1004, p.40-50, 2018.

REIS, N. *et al.* Performance of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and chemometrics for detection of multiple adulterants in roasted and ground coffee. **Food Science and Technology**, n. 53, p. 395-401, 2013.

REZENDE, J. E. **Preparo do café: via seca e via úmida**. Belo Horizonte: Emanter- MG, 2016.

RIBEIRO, F. C. **Armazenamento de café beneficiamento em embalagens herméticas com injeção de CO₂**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

- RIOS, O. G. *et al.* Impact of ecological post-harvest processing on the volatile fraction of coffee beans: I. Green coffee. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 3-4, p. 289-296, 2007.
- RODARTE M.P. **Análise sensorial, química e perfil de constituintes voláteis de café especiais**. Tese. (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.
- RODRIGUES, B. J. S. *et al.* Análise dos impactos ambientais de uma indústria de torrefação e moagem no município de Bambuí/MG. *In: ENCONTRO INTERNACIONAL SOBRE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE*, 17., 2016. **Anais...**, São Paulo, 2016.
- ROGGO, Y. *et al.* A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical Technologies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 44, p. 683–700, 2007.
- SABLINSKAS, V. Instrumentation. *In: GAUGLITZ G.; VO-DINH T. (Ed.) Handbook of Spectroscopy*. Weinheim: WILEY-VCH, 2003. p. 48-69.
- SAMOGGIA, A.; RIEDEL, B. Coffee consumption and purchasing behavior review: Insights for further research. **Appetite**, v. 129, p. 70-81, Oct. 2018.
- SARAIVA, S. H. *et al.* Comparação dos tipos de processamento pós-colheita de café. *In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 14., 2010, São José dos Campos. **Anais...**, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, p.1-4, 2010.
- SASAKI, M. *et al.* Characteristic Analysis of Trigonelline Contained in Raphanus sativus Cv. Sakurajima daikon and Results from the first trial examining its vasodilator properties in humans. **Nutrients**, v. 12, n. 6, 2020.
- SCHMIDT, C. A. P.; MIGLIORANZA, E.; PRUDÊNCIO, S. H. Interação da torra e moagem do café na preferência do consumidor do oeste paranaense. **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p. 1111-1117, 2008.
- SEBRAE. **Manual de métodos de preparo do café**. Vitória: Editora Sebrae, 2016.
- SENAR - Serviço Nacional de Aprendizagem Rural. **Café: Colheita e pós colheita**. Brasília: SENAR, 2017.
- SEZER, B. *et al.* Coffee arabica adulteration: Detection of wheat, corn and chickpea. **Food chemistry**, v. 264, p. 142-148, 2018.
- SILVA, L. A.; HERNANDEZ, E. M. Classification of breast masses using a committee machine of artificial neural networks. **Journal of Electronic Imaging**, v. 17, n. 1, p. 1-10, 2008.
- SILVA, L. C., MORELI, A. P.; JOAQUIM, T. N. M. Café: beneficiamento e industrialização. *In: MARCOLAN, A. L.; ESPINDULA, M. C. (Ed.). Café na Amazônia*. Brasília, DF: Embrapa, 2015, p. 385-397.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIMLE, D. J. **Aplicação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. [s.l.:s.n], 2006.

SINGH, S. K. Multivariate Analysis: An Overview. **Journal of dentofacial sciences**, v. 2, p. 19-25, 2013.

SOUTO, U.T.C.P. *et al.* Screening for Coffee Adulteration Using Digital Images and SPALDA. **Food Anal. Methods**, p. 1515-1521, 2014.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

SPEERR, K.; KURZROCK, T.; KOLLING-SPEER, I. Effect of controlled storage on the lipid fraction of green Arabica coffee beans. *In*: COLLOQUE SCIENTIFIQUE INTERNATIONAL SUR LE CAFE, 20., 2004, Bangalore. **Proceeding...**, Bangalore: ASIC, 2004.

STEGEN, V. G. H. D. Enhancement of coffee quality by morel prevention. **Food Control**, v. 14, n. 4, p. 245-249, 2003.

TAVARES, K. M. *et al.* 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.; FARAH, A. Volatile fingerprint of Brazilian detective coffee seeds: corroboration of potential marker compounds and identification of new low quality indicators. **Food Chemistry**, v. 153, p. 298-314, 2014.

TOLEDO, P. *et al.* Relationship between the different aspects related to coffee quality and their volatile compounds. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 4, p. 705-719, 2016.

TRUGO, L.C.; CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M. Coffee. *In*: OXFORD. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**. Reino Unido: Academic Press, v. 2. 2004.

TWARDOWSKI, J.; ANZENBACHER, P. **Raman and IR spectroscopy in biology and biochemistry**. New York: Ellis Horwood, 1994.

VASCONCELOS, S. **Análise de componentes principais**. 2006. Disponível em: <http://www2.ic.uff.br/~aconci/PCA-ACP.pdf>. Acesso: 3 out. 2020.

VIDAL, H. M. **Composição lipídica e a qualidade do café (*Coffea arabica L.*) durante armazenamento**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

WANG, J. *et al.* Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Kona Coffee Authentication. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 5, p. 385-391, 2009.

WU, W.; MASSART, D. L.; JONG, S. The kernel PCA algorithms for wide data. Part I: Theory and algorithms. **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, v. 36, n. 2, p. 165-172, 1997.

