



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

CINTIA DA SILVA ARAÚJO

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NIR E ANÁLISE MULTIVARIADA NA
DETERMINAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E NOTA
SENSORIAL DE CAFÉ ARÁBICA**

ALEGRE - ES
FEVEREIRO - 2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

CINTIA DA SILVA ARAÚJO

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NIR E ANÁLISE MULTIVARIADA NA
DETERMINAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E NOTA
SENSORIAL DE CAFÉ ARÁBICA**

ALEGRE - ES
FEVEREIRO - 2018

CINTIA DA SILVA ARAÚJO

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NIR E ANÁLISE MULTIVARIADA NA
DETERMINAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E NOTA
SENSORIAL DE CAFÉ ARÁBICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Henriques Saraiva
Coorientador: Prof. Dr. Adésio Ferreira

ALEGRE - ES
FEVEREIRO – 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Sul, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)
Bibliotecário: Felício Gomes Corteletti – CRB-6 ES-000646/O

A658a Araújo, Cintia da Silva, 1993-
Aplicação da espectroscopia NIR e análise multivariada na determinação de características físico-químicas e nota sensorial de café arábica / Cintia da Silva Araújo. – 2018.
98 f. : il.

Orientador: Sérgio Henriques Saraiva.

Coorientador: Adésio Ferreira.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Café. 2. Alimentos - Composição. 3. Alimentos – Avaliação sensorial. 4. Espectroscopia de infravermelho. I. Saraiva, Sérgio Henriques. II. Ferreira, Adésio. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 664

CÍNTIA DA SILVA ARAÚJO

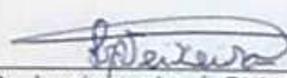
APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NIR E ANÁLISE MULTIVARIADA NA
DETERMINAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E NOTA
SENSORIAL DE CAFÉ ARÁBICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Espírito Santo, como
parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência e
Tecnologia de Alimentos.

Aprovada em 27 de fevereiro de 2018.



Prof. Dr. Sérgio Henriques Saraiva
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Prof. Dr. Luciano José Quintão Teixeira
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador



Prof. Dr. Adesio Ferreira
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pelo amparo e força nos momentos de dificuldade e por me permitir alcançar mais essa vitória.

Agradeço especialmente aos meus pais, Júlio e Elis Regina, e meu irmão Giliano, por serem responsáveis pela minha educação, por sempre terem me apoiado e por serem a minha base, a quem devo todas as minhas conquistas.

Ao Leandro pelo companheirismo, apoio, carinho, amor e paciência.

Ao Wallaf pela amizade, carinho e cumplicidade a mim dedicados durante anos de convivência.

Ao meu orientador Sérgio pela oportunidade, ensinamentos, apoio e contribuições com meu crescimento profissional.

À Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) e ao Centro de Ciências Agrárias e Engenharias pelos recursos cedidos para a realização deste trabalho e contribuição à minha formação acadêmica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado disponibilizada durante estes dois anos de pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES), pelo auxílio financeiro.

Muito obrigada a todos.

“A persistência é o menor caminho do êxito.”

Charles Chaplin

BIOGRAFIA

Cintia da Silva Araújo, filha de Júlio Viana de Araújo e de Elis Regina da Silva Araújo, nasceu em Manhumirim, Minas Gerais, em 27 de março de 1993.

Em março de 2011, ingressou no Curso de Engenharia de Alimentos na Universidade Federal do Espírito Santo, colando grau em fevereiro de 2016.

Em março de 2016, iniciou o curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, na Universidade Federal do Espírito Santo.

Em fevereiro de 2018, submeteu-se à defesa da dissertação.

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de umidade..... | 33 |
| Tabela 2 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos espectros pré-processados e originais para análise de sólidos solúveis totais..... | 37 |
| Tabela 3 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos espectros pré-processados e originais para análise de pH..... | 40 |
| Tabela 4 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de acidez total titulável | 43 |
| Tabela 5 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de açúcar total | 46 |
| Tabela 6 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de açúcar redutor | 48 |
| Tabela 7 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de condutividade elétrica..... | 51 |
| Tabela 8 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de lixiviação de potássio..... | 54 |
| Tabela 9 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de compostos fenólicos totais..... | 57 |
| Tabela 10 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise sensorial | 60 |
| Tabela 11 - Valores de t_{bias} e probabilidade para as análises físico-químicas e sensorial das amostras de café..... | 63 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Municípios capixabas de coleta das amostras de café. | 22 |
| Figura 2 - Fluxograma metodológico, fracionado em quatro etapas experimentais. . | 23 |
| Figura 3 - Espectros das amostras de café arábica. | 31 |
| Figura 4 - Valores experimentais e preditos de umidade. | 34 |
| Figura 5 - Gráficos de resíduo para a umidade. | 35 |
| Figura 6 - Valores experimentais e preditos de sólidos solúveis totais. | 38 |
| Figura 7 – Gráficos de resíduo para sólidos solúveis totais. | 39 |
| Figura 8 - Valores experimentais e preditos de pH. | 41 |
| Figura 9 - Gráficos de resíduo para pH. | 42 |
| Figura 10 - Valores experimentais e preditos de acidez total titulável. | 44 |
| Figura 11 - Gráficos de resíduo para a acidez total titulável. | 45 |
| Figura 12 - Valores experimentais e preditos de açúcar total. | 46 |
| Figura 13 - Gráficos de resíduo para açúcar total. | 47 |
| Figura 14 - Valores experimentais e preditos de açúcar redutor. | 49 |
| Figura 15 - Gráficos de resíduo para açúcar redutor. | 50 |
| Figura 16 - Valores experimentais e preditos de condutividade elétrica. | 52 |
| Figura 17 - Gráficos de resíduo para a condutividade elétrica. | 53 |
| Figura 18 - Valores experimentais e preditos de lixiviação de potássio. | 55 |
| Figura 19 - Gráficos de resíduo para a lixiviação de potássio. | 56 |
| Figura 20 - Valores experimentais e preditos de compostos fenólicos totais. | 58 |
| Figura 21 - Gráficos de resíduo para compostos fenólicos totais. | 59 |
| Figura 22 - Valores experimentais e preditos para a nota sensorial global. | 61 |
| Figura 23 - Gráficos de resíduo para a nota sensorial global. | 62 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACG – Ácidos Clorogênicos

ABIC – Associação Brasileira da Indústria de Café

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

NIR - Near Infrared

PLS - Partial Least Squares

VL – Variáveis Latentes

RMSEC – Root Mean Square Error of Cross Calibration

RMSECV – Root Mean Square Error of Cross Validation

RMSEP – Root Mean Square Error of Prediction

R – Correlação

SNV - Standard Normal Variate

MSC – Multiplicative Scatter Correction

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 3 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 3 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 3 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 | Café..... | 4 |
| 3.2 | Composição físico-química do café..... | 5 |
| 3.2.1 | Umidade..... | 6 |
| 3.2.2 | Sólidos solúveis totais..... | 7 |
| 3.2.3 | Acidez total titulável e pH..... | 8 |
| 3.2.4 | Açúcares totais e redutores | 8 |
| 3.2.5 | Lixiviação de potássio e condutividade elétrica | 9 |
| 3.2.6 | Compostos fenólicos totais | 11 |
| 3.2.7 | Análise sensorial..... | 12 |
| 3.3 | Análises de referência <i>versus</i> espectroscopia NIR | 13 |
| 3.4 | Espectroscopia NIR..... | 14 |
| 3.5 | Quimiometria | 16 |
| 3.6 | Métodos de pré-processamento..... | 17 |
| 3.7 | Calibração multivariada | 19 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS | 22 |
| 4.1 | Aquisição da matéria-prima..... | 22 |
| 4.2 | Análise sensorial | 24 |
| 4.3 | Análises físico-químicas..... | 24 |
| 4.3.1 | Umidade..... | 24 |
| 4.3.2 | Sólidos solúveis totais..... | 24 |
| 4.3.3 | Análise de pH..... | 24 |
| 4.3.4 | Acidez total titulável | 25 |
| 4.3.5 | Açúcares totais e redutores | 25 |
| 4.3.6 | Condutividade elétrica e lixiviação de potássio..... | 25 |
| 4.3.7 | Compostos fenólicos totais | 25 |
| 4.4 | Espectros NIR | 26 |
| 4.4.1 | Tratamento de dados espectrais..... | 26 |
| 4.4.2 | Pré-processamento de dados espectrais..... | 26 |
| 4.4.3 | Seleção da região espectral..... | 27 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.4.4 | Determinação do número de variáveis latentes | 27 |
| 4.4.5 | Desempenho dos modelos de calibração | 28 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 30 |
| 5.1 | Dados espectrais..... | 30 |
| 5.2 | Modelos de calibração..... | 32 |
| 5.3 | Umidade | 33 |
| 5.4 | Sólidos solúveis totais | 36 |
| 5.5 | pH..... | 40 |
| 5.6 | Acidez total titulável..... | 42 |
| 5.7 | Açúcar total | 45 |
| 5.8 | Açúcar redutor..... | 48 |
| 5.9 | Condutividade elétrica | 51 |
| 5.10 | Lixiviação de potássio | 53 |
| 5.11 | Compostos fenólicos totais..... | 56 |
| 5.12 | Análise sensorial | 59 |
| 5.13 | Valores de t_{bias} | 62 |
| 6 | CONCLUSÃO | 64 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 65 |

RESUMO

ARAÚJO, Cintia da Silva. Aplicação da espectroscopia NIR e análise multivariada na determinação de características físico-químicas e nota sensorial de café arábica. 2018. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre- ES. Orientador: Prof. Dr. Sérgio Henriques Saraiva, Coorientador: Prof. Dr. Adésio Ferreira.

O café é um produto de interesse mundial. Sua bebida é uma das mais consumidas e apreciadas em diversas regiões do mundo. A composição físico-química dos grãos é influenciada por diversos fatores e tem interferência direta sobre as características finais apresentadas pela bebida. Os métodos de análises físico-químicas e sensorial empregados na análise de amostras de café são demorados e trabalhosos, fato esse que motiva a busca por formas alternativas de análise, podendo ser destacada a espectroscopia NIR como uma ferramenta promissora para esse fim. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver modelos de calibração multivariada para determinar diversas propriedades físico-químicas e nota sensorial de amostras de café cultivadas em diversas regiões do estado do Espírito Santo de forma rápida e não destrutiva. As amostras de café foram submetidas às análises de umidade, sólidos solúveis totais, pH, acidez total titulável, açúcares totais e redutores, lixiviação de potássio, condutividade elétrica e compostos fenólicos totais. Os espectros sem pré-tratamento e pré-processados por diferentes técnicas foram utilizados para construção dos modelos de calibração, empregando o método de mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS). Os modelos desenvolvidos apresentaram boas correlações com os valores obtidos pelas análises convencionais, com destaque para a análise sensorial, cujo modelo obteve o maior valor de correlação entre todos os modelos desenvolvidos. Por outro lado, para a análise de umidade, o modelo apresentou viés significativo, indicando que este não foi adequado para estimativa do teor de umidade dos grãos. Foi verificado que os espectros NIR podem ser utilizados para determinação de diversas propriedades do café e que a utilização de técnicas de pré-processamento espectral melhorou a capacidade dos modelos de calibração em estimar os valores de referência.

Palavras-chave: Café, composição físico-química, NIR, regressão iPLS, calibração multivariada.

ABSTRACT

Coffee is a product of worldwide interest. Its drink is one of the most consumed and appreciated in various regions of world. The physico-chemical composition of the grains is influenced by several factors and has direct interference on the final characteristics presented by the beverage. The methods of physical-chemical and sensory analysis used in the analysis of coffee samples are time-consuming and laborious, a fact that motivates the search for alternative forms of analysis, and NIR spectroscopy can be highlighted as a promising tool for this purpose. Thus, the objective of this work was to develop multivariate calibration models to determine several physicochemical and sensory properties of samples of coffee grown in several regions of the state of Espírito Santo in a fast and non-destructive manner. The coffee samples were submitted to moisture analysis, total soluble solids, pH, titratable total acidity, total and reducing sugars, potassium leaching, electrical conductivity and total phenolic compounds. Spectra no pre-treatment and pre-processed by different techniques were used for the construction of calibration models, using the method of partial least squares per interval (iPLS). The models developed showed good correlations with the values obtained by the conventional analyzes, with emphasis on the sensorial analysis, whose model obtained the highest correlation value among all models developed. On the other hand, for the analysis of humidity, the model presented significant bias, indicating that this was not adequate to estimate the moisture content of the grains. It has been found that NIR spectra can be used to determine various coffee properties and that the use of spectral preprocessing techniques has improved the ability of calibration models to estimate reference values.

Keywords: Coffee, physicochemical composition, NIR, iPLS, multivariate calibration.

1 INTRODUÇÃO

Desde o descobrimento como bebida, o café tornou-se uma das mais consumidas e populares do mundo, devido às suas propriedades sensoriais e funcionais. Mediante a essa posição, o café encontra-se entre os produtos mais valiosos da economia global (RAMALAKSHMI; KUBRA; RAO, 2007; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012; JESZKA-SKOWRON et al., 2016; LEE; LEE; KIM, 2017).

O Brasil destaca-se no mercado de café como um dos maiores consumidores mundiais. O consumo interno de café, no Brasil, tem aumentado nos últimos anos. Segundo a ABIC (2018), no ano 2000, o consumo foi de 13,2 milhões de sacas de café, atingindo 20,5 milhões em 2015. O consumo de café torrado e moído, em 2015, foi de 4,90 kg/habitante, o que equivale a aproximadamente 81 litros da bebida.

A produção brasileira de café se concentra nas variedades *Coffea arabica* L. e *Coffea canephora* Pierre ex Froehner, designadas como café arábica e robusta, respectivamente. O café arábica é o mais explorado no mercado internacional, devido à maior aceitação pelos consumidores (ALVES et al., 2009; BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; BARBIN et al., 2014). Segundo a CONAB (2017), o café arábica representa 76% da produção total de café no Brasil.

A qualidade do café é comumente determinada por uma escala de sabor da bebida (FRANÇA; MENDONÇA; OLIVEIRA, 2005; FASSIO et al., 2016; OSSANI et al., 2017). A qualidade da bebida está relacionada a diversos fatores, em que se inclui a composição química dos grãos crus. Grande parcela dos compostos aromáticos formados durante a torração são provenientes dos constituintes químicos desses grãos (MARIA et al., 1996; FRANÇA et al., 2005; BARBIN et al., 2014; JESZKA-SKOWRON et al., 2016; RIBEIRO et al., 2017).

Os constituintes do café e de alimentos, em geral, são comumente avaliados por métodos tradicionais de análise, os quais são caracterizados por demandar tempo, mão de obra qualificada e equipamentos específicos à diversas análises. No entanto, uma alternativa a esses métodos é a utilização de análises espectroscópicas.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) é uma técnica que consiste na exposição da amostra à radiação eletromagnética na faixa de comprimento de

onda entre 750 e 2500 nm, obtendo-se os espectros de absorvâncias. Um modelo estatístico é elaborado correlacionando os resultados de análises laboratoriais com os espectros. O NIR é caracterizado pela rapidez, confiabilidade, simplicidade, segurança, baixo custo de operação, mínimo processamento das amostras, baixa manutenção instrumental, capacidade de realização de diversas análises simultaneamente e dispensa do uso de reagentes químicos (NICOLAÏ et al., 2007; BARBIN et al., 2014; LI et al., 2015; WANG et al., 2015; TOLESSA et al., 2016).

A espectroscopia pode ser considerada um método analítico que busca o conhecimento da interação de radiações eletromagnéticas com a matéria. As técnicas espectroscópicas integram a estatística, espectroscopia e computação de dados (PANTOJA, 2006).

A utilização da espectroscopia NIR e de métodos multivariados pode levar ao desenvolvimento de modelos com alta capacidade de previsão para diversas propriedades físico-químicas e sensoriais dos alimentos (ESTEBAN-DÍEZ; GONZÁLEZ-SÁIZ; PIZARRO, 2004a; CHEN et al., 2008; RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011; INÁCIO et al., 2013; MARIANI et al., 2015). Além de propriedades químicas, os espectros permitem que sejam determinadas também as propriedades físicas das amostras como viscosidade, densidade e tamanho (KUMARAVELU; GOPAL, 2015).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial da espectroscopia NIR associada a métodos multivariados em determinar a composição físico-química e nota sensorial de amostras de café.

2.2 Objetivos Específicos

- Classificar sensorialmente as amostras de café arábica;
- Realizar as análises físico-químicas de umidade, sólidos solúveis totais, pH, acidez total titulável, açúcares totais e redutores, condutividade elétrica, lixiviação de potássio e compostos fenólicos totais;
- Aplicar diferentes técnicas de pré-processamento espectral;
- Desenvolver modelos de calibração para predição da umidade, sólidos solúveis totais, pH, acidez total titulável, açúcares totais e redutores, lixiviação de potássio, condutividade elétrica, compostos fenólicos totais e nota sensorial;
- Verificar a capacidade de previsão dos modelos de calibração desenvolvidos;
- Validar os modelos;
- Verificar a ocorrência de erros sistemáticos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Café

O café foi trazido da Guiana Francesa para o Brasil no ano de 1727, inicialmente cultivado no estado do Pará. O país é responsável por 33% do mercado internacional, o que o caracteriza como maior produtor mundial. Os principais estados produtores são Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo, Bahia, Rondônia e Paraná (ABIC, 2017). A estimativa de produção para o ano de 2018 de cafés arábica e conilon situa-se entre 54,44 e 58,51 milhões de sacas de 60 kg de café beneficiado. Em 2017, foram colhidas 44,97 milhões de sacas (CONAB, 2018).

A bebida café é uma das mais consumidas no mundo, apresentando grande popularidade na Europa e Estados Unidos. Seu consumo é estimulado pelo sabor e aroma agradáveis ao paladar, bem como, por seus efeitos fisiológicos. A bebida apresenta alto teor de antioxidantes, como os polifenóis, sendo estes influenciados por diversos fatores, como espécie da planta e grau de torrefação dos grãos (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011; VIGNOLI et al., 2014; LEE et al., 2015; HEEGER et al., 2017).

A qualidade da bebida é influenciada por fatores pré e pós-colheita. Entre os fatores pré-colheita, merecem destaque a espécie e a variedade do café, grau de maturação dos frutos, local de cultivo e adubação. Por outro lado, os fatores pós-colheita de maior importância são a ocorrência de fermentações de origem enzimática e/ou microbiana, formas de armazenamento do grão beneficiado, formação dos blendings e torrefação (AMSTALDEN; LEITE; MENEZES, 2001)

As espécies *Coffea arabica* (arábica) e *Coffea canéfora* Pierre ex Froehner (robusta) são as mais importantes economicamente. No entanto, bebidas preparadas a partir de grãos arábica apresentam melhor qualidade sensorial, sendo mais aceitas pelos consumidores (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012; VIGNOLI et al., 2014).

Comercialmente, a maioria das bebidas de café são produzidas a partir de grãos arábica, robusta ou por blends destes dois. Grãos arábica e robusta diferem quanto a aspectos botânicos, genéticos, agronômicos, características morfológicas e químicas (FERNANDES et al., 2003; ESTEBAN-DÍEZ; GONZÁLEZ-SÁIZ; PIZARRO, 2004). Além do valor comercial, o café arábica apresenta também maior acidez e

aroma, bem como, menos corpo em relação ao café robusta (RENDÓN; SALVA; BRAGAGNOLO, 2014).

A avaliação da qualidade sensorial da bebida não é uma tarefa fácil, dada sua ampla quantidade de compostos. Além disso, em diferentes regiões do mundo, os consumidores apresentam preferências bem peculiares em relação ao sabor da bebida (LEROY et al., 2006).

Nos últimos anos, numerosas pesquisas a respeito da composição química do café, bem como de seus aspectos sensoriais e efeitos à saúde foram desenvolvidas, ampliando a gama de informações relacionadas a essa matéria-prima (FARAH et al., 2006; MUSSATTO et al., 2011; WANG; QIAN; YAO, 2011; AL-SHERAJI et al., 2013; GLOESS et al., 2013; NOGAIM et al., 2013; ACOSTA-ESTRADA; GUTIÉRREZ-URIBE; SERNA-SALDÍVAR, 2014; EDZUAN; MAJID; BONG, 2015).

3.2 Composição físico-química do café

O café pode ser considerado um dos produtos alimentares com maior complexidade de composição química. Encontram-se nos grãos crus uma enorme variedade de componentes que interagem durante as etapas de processamento do café dando origem a um produto final ainda mais complexo (RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011; YASHIN et al., 2017).

Nos grãos de café podem ser encontrados minerais como cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro e fósforo, vitaminas, aminoácidos, carboidratos, lipídeos, proteínas, polifenóis, ácidos clorogênicos, taninos e cafeína (FARAH et al., 2006; GREMBECKA; MALINOWSKA; SZEFER, 2007; RAMALAKSHMI; KUBRA; RAO, 2007; WANG; QIAN; YAO, 2011; JESZKA-SKOWRON et al., 2016; DONG et al., 2017). Provavelmente, o constituinte do café que recebeu maior atenção até os dias atuais é a cafeína, um composto reconhecido por seu efeito estimulante (LEROY et al., 2006).

A composição química dos grãos é determinada por fatores genéticos, condições ambientais e de cultivo, formas de colheita, processamento e armazenamento, fatores esses que afetam a qualidade final apresentada pela bebida (MENDONÇA; PEREIRA; MENDES, 2005).

O processamento do café pode ser conduzido por via seca, quando os grãos inteiros seguem para a secagem, ou por via úmida, onde os grãos cereja passam

pelo processo de despulpamento podendo ocorrer também o processo de fermentação (SELMAR; BYTOF; KNOPP, 2008). Knopp; Bytof; Selmar (2006) relataram que o conteúdo de frutose e glicose sofreu influência do tipo de processamento, sendo menores em cafés produzidos por via úmida, por outro lado, na via seca, o teor desses açúcares se manteve ou aumentou.

Bebidas de alta qualidade podem ser obtidas quando grãos em estágio de maturação cereja são utilizadas, visto que nessa fase os grãos apresentam composição química considerada ideal (PEREIRA et al., 2010).

3.2.1 Umidade

A quantidade de água presente em um alimento afeta suas características físicas e sensoriais, além de ser um indicador da estabilidade do produto durante o armazenamento (KRESS-ROGERS; KENT, 1987).

O teor de umidade dos grãos de café beneficiado é um importante atributo de qualidade. Além disso, também é importante do ponto de vista econômico, visto que, o pagamento é realizado com base no peso do café (LEROY et al., 2006; REH et al., 2006).

Quando colhidos, os grãos cereja apresentam um alto teor de umidade, cerca de 60–70%, em base úmida (BERBERT et al., 2001). Para Borém et al. (2002), o teor médio de umidade dos grãos recém colhidos é de 55%. Já, para Resende et al. (2011) esse valor está em torno de 60%, ambos em base úmida.

Grãos de café crus que apresentam teor de umidade acima de 12,5% estão mais propensos ao crescimento microbiano, fermentações, formação de micotoxinas e alteração das características sensoriais (REH et al., 2006; BARBIN et al., 2014). Por outro lado, teores de umidade abaixo de 9% levam a um encolhimento do grão, deixando-o com aparência de café de baixa qualidade (GAUTZ; SMITH; BITTENBENDER, 2008). Após a torra, a umidade pode ficar em torno de 1,5% (FRANÇA; MENDONÇA; OLIVEIRA, 2005).

Os grãos são higroscópicos, podendo absorver a umidade do ambiente de armazenamento (PITTIA; NICOLI; SACCHETTI, 2007). Em ambiente com umidade relativa próxima a 70%, os grãos atingem o equilíbrio para cerca de 12% de umidade (GAUTZ; SMITH; BITTENBENDER, 2008).

Lima Filho et al. (2015) avaliaram as características físico-químicas de bebidas café preparadas a partir de grãos arábica e conilon utilizados para produção de blends, destinados ao preparo de café expresso, encontrando valores de umidade, em base úmida, de $10,91\% \pm 0,23$ e $11,11\% \pm 0,09$ para grãos crus de café arábica processados por via seca e descascado, respectivamente. Após a torra, esses mesmos grãos apresentaram umidade de $2,16\% \pm 0,35$ e $2,06\% \pm 1,33$. Valores próximos a estes também foram relatados por Pittia; Dalla Rosa; Lerici (2001) que encontraram valores de umidade iguais a 11,45 e 11,26 g/100 g para cafés arábica e robusta, respectivamente.

3.2.2 Sólidos solúveis totais

A água quente em contato com o café torrado e moído extrai compostos voláteis responsáveis pelo aroma da bebida, como aldeídos, cetonas e pirazinas, bem como compostos solúveis e não voláteis que conferem sabor, como a cafeína, trigonelina, ácidos e açúcares (ANDUEZA et al., 2003).

Maiores teores de sólidos solúveis garantem um melhor rendimento de extração, bem como uma bebida com mais corpo (PINTO et al., 2002). Teores mais baixos desses compostos são esperados em grãos defeituosos por apresentarem menores níveis de carboidratos, cafeína e polifenóis. Além disso, o café robusta apresenta maiores quantidades de sólidos solúveis em relação ao café arábica (RAMALAKSHMI; KUBRA; RAO, 2007).

Um aumento no teor de sólidos solúveis foi observado por Bicho et al. (2011) durante a torra mais prolongada de cafés arábica e robusta. Tal fato se explica pelo aumento da quebra das células dos grãos, levando a maior solubilização de carboidratos e desnaturação de proteínas.

Mendonça; Pereira; Mendes (2005) avaliaram o teor de sólidos solúveis de diferentes cultivares de café arábica e encontraram valores entre 31,16 e 34,67%, em base seca, para grãos crus.

Gloess et al. (2013) compararam nove diferentes métodos de extração da bebida e concluíram que dependendo do método de extração utilizado, diferentes porcentagens de sólidos solúveis podem ser encontradas e que quanto maior o conteúdo de sólidos solúveis mais corpo apresenta a bebida.

3.2.3 Acidez total titulável e pH

Os ácidos presentes no café conferem a acidez da bebida. A acidez, juntamente com a amargura e o aroma, é responsável pelas características marcantes percebidas no café. Existem indícios de que os carboidratos, principalmente a sacarose, sejam responsáveis pela formação dos ácidos fórmico, acético, láctico e glicólico no café torrado (GINZ et al., 2000).

Durante a análise sensorial do café, a acidez é um atributo importante. Sua intensidade percebida na bebida é influenciada por diversos fatores, onde se incluem o local de origem, o grau de maturação dos frutos, a forma de processamento e as condições climáticas durante as etapas de colheita e secagem do café (SIQUEIRA; ABREU, 2006).

Pinto et al. (2002) ao avaliarem diferentes padrões de bebida para produção de café expresso, encontraram maiores valores de acidez em cafés de pior qualidade da bebida.

O valor de pH pode ser um indicativo de transformações nos grãos de café, tais como fermentações indesejáveis que podem ocorrer antes ou após a colheita (SIQUEIRA; ABREU, 2006). Deste modo, o valor de pH possui relação com a qualidade do café. Bebidas de café de alta qualidade estão associadas a altos valores de pH (CARVALHO et al., 1994; FRANÇA; MENDONÇA; OLIVEIRA, 2005).

Franca; Mendonça; Oliveira (2005) avaliaram amostras de cafés crus e torrados com diferentes padrões de qualidade da bebida e verificaram que grãos de melhor qualidade apresentaram maiores valores de pH e menor acidez antes da torra, enquanto que o oposto foi verificado para cafés de pior qualidade. Após a torra, os valores de acidez reduziram consideravelmente não havendo diferença significativa entre os padrões de qualidade.

3.2.4 Açúcares totais e redutores

A sacarose é o principal carboidrato presente nos grãos de café cru (KNOPP; BYTOF; SELMAR, 2006; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008), representando 90% dos carboidratos de baixo peso molecular. Por outro lado, os monossacarídeos glicose e frutose e os oligossacarídeos estaquiase e rafinose estão presentes em

quantidades cerca de 20 e 100 vezes inferiores a da sacarose, respectivamente (KNOPP; BYTOF; SELMAR, 2006).

Flutuações no conteúdo de glicose, frutose e galactose foram observadas por Kleinwächter; Selmar (2010) durante o processo de secagem de café arábica realizado de forma contínua e com pausa. No caso da frutose, por exemplo, o teor inicial era de 110 mg/100 g e após o primeiro dia de secagem passou para 40 mg/100 g durante secagem contínua e para cerca de 30 mg/100 g para a secagem realizada com pausa. Essas modificações foram justificadas pelas reações metabólicas ocorridas nos grãos durante a secagem.

Durante o processo de torra do café, os açúcares redutores provenientes da hidrólise da sacarose são importantes para os processos de caramelização e reação de Maillard, tendo efeito positivo para o aroma do café. Grãos crus com maior teor de açúcares redutores apresentam bebidas mais caramelizadas (LEE et al., 2015).

A reação de Maillard é uma reação química que ocorre entre um grupo carbonila de açúcares redutores e o grupamento amino proveniente de aminoácidos, peptídeos ou proteínas que confere sabor, aroma e cor em diversas aplicações alimentares (WANG; QIAN; YAO, 2011). Durante essa reação, importantes precursores de aroma são formados como pirróis, pirazinas, piridinas, tióis e tiofenos (LEE et al., 2015).

Baixos teores de sacarose podem indicar que os grãos foram colhidos imaturos ou serem associados a ocorrência de processos fermentativos em grãos defeituosos (MENDONÇA et al., 2008).

Mazzafera (1999) encontraram menores teores de açúcares totais e redutores em cafés de pior qualidade. Teores de $7,85 \pm 0,26$ g/100 g e $4,88 \pm 0,10$ g/100 g de sacarose foram relatados por Farah et al. (2006), para amostras de café rio e rio zona, respectivamente. Após a torra, esses valores sofrem um decréscimo acentuado, cerca de 98% em torras escuras, devido ao consumo da sacarose pelas reações de Maillard e caramelização (FARAH et al., 2006).

3.2.5 Lixiviação de potássio e condutividade elétrica

A avaliação da qualidade de sementes geralmente é realizada por meio de testes de germinação e complementada por testes de vigor. Tendo em vista que os testes de germinação são realizados sob condições controladas de temperatura e

umidade, estes podem superestimar o potencial das sementes (KIKUTI et al., 2008; SILVA; CICERO, 2014).

O teste de lixiviação de potássio apresenta princípio semelhante ao de condutividade elétrica, ambos estão relacionados a integridade da membrana celular e podem indicar o vigor de sementes de diversas espécies (VANZOLINI; NAKAGAWA, 2003). No entanto, a lixiviação de potássio é específica para o elemento potássio, que é considerado o principal íon lixiviado para a solução, enquanto que a condutividade elétrica avalia um conjunto de eletrólitos (PRETE, 1992; MARCOS FILHO, 2015).

A condutividade elétrica consiste em um tipo de teste bioquímico, cujo princípio se baseia no fato de que sementes que apresentam algum tipo de deterioração liberam maiores quantidades de solutos quando absorvem água. Nesse processo são perdidos para o meio açúcares, aminoácidos, enzimas, ácidos graxos e também íons, os quais são medidos durante o teste de condutividade elétrica (MARCOS FILHO, 2015).

A leitura da condutividade elétrica é feita a partir de um condutivímetro e alguns fatores, como pureza da água, limpeza do equipamento, tempo de embebição, temperatura, uniformidade da amostra e teor de umidade inicial das sementes devem ser considerados para tornar o teste confiável e reprodutível (KRZYZANOWSKI; FRANÇA-NETO; HENNING, 1991). Já o teste de lixiviação de potássio é realizado em fotômetro de chama (MIGUEL; FILHO, 2002).

Malta; Pereira; Chagas (2005) verificaram que grãos de café defeituosos, principalmente grãos pretos e ardidos, e também de menor tamanho apresentaram maiores valores de condutividade elétrica e lixiviação de potássio em comparação aos grãos sadios e maiores.

Borém et al. (2008) encontraram maiores valores de condutividade elétrica e lixiviação de potássio para grãos de café secos a maiores temperaturas. Já Goulart et al. (2007) observaram degradação da parede celular e conseqüentemente maiores valores de condutividade elétrica e lixiviação de potássio em cafés de bebida Dura e Rio em comparação a bebida mole, que foram de 136,03; 137,98 e 195,23 μSg^{-1} e 48,80; 51,58 e 72,16 ppm g^{-1} para as bebidas mole, dura e rio, respectivamente.

3.2.6 Compostos fenólicos totais

A atividade antioxidante é definida como a capacidade de determinado composto em inibir a degradação oxidativa (ROGINSKY; LISSI, 2005).

Os compostos fenólicos representam um dos principais grupos de antioxidantes naturais e são encontrados em uma ampla gama de alimentos vegetais (FARAH; DONANGELO, 2006; OTEMUYIWA; WILLIAMS; ADEWUSI, 2017). O café é uma das principais fontes de polifenóis, assim como frutas, chás e vinhos. Esse teor pode ser afetado pelo processo de torração e alguns polifenóis participam da reação de Maillard (CLIFFORD, 1999; DAGLIA et al., 2000; MANACH et al., 2004; ABRAHÃO et al., 2010; SILVAN; MORALES; SAURA-CALIXTO, 2010). Além disso, os compostos fenólicos apresentam participação na formação de aroma, sabor amargo e adstringência da bebida (FARAH et al., 2006; BALLESTEROS et al., 2017a; GORJANOVIC et al., 2017).

Os ácidos clorogênicos (ACG) se apresentam na forma de diversos isômeros, sendo considerados os compostos fenólicos mais importantes e abundantes nos grãos de café crus (até 14%, em matéria seca). O café está entre os alimentos com maior teor de ACG. Os principais subgrupos de ACG no café são os ácidos cafeoilquínico, feruloilquínico e dicafeoilquínico. Taninos, ligninas e antocianinas são polifenóis também encontrados nos grãos de café, porém, em menor quantidade (CLIFFORD, 1999; FARAH et al., 2006; FARAH; DONANGELO, 2006; ABRAHÃO et al., 2010; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012).

A maioria dos polifenóis apresentam proteção contra doenças degenerativas, tais como, oftalmológicas, neurodegenerativas, cardiovasculares, diabetes mellitus e câncer, devido a capacidade antioxidante desses compostos. A atividade antioxidante se deve às propriedades redutoras e estrutura química dos polifenóis, apresentando importante capacidade na neutralização de radicais livres e quelação de metais de transição, atuando na etapa inicial e na propagação de processos oxidativos (SCALBERT; JOHNSON; SALTMARSH, 2005; FARAH; DONANGELO, 2006; ABRAHÃO et al., 2010; VIJAYALAXMI; JAYALAKSHMI; SREERAMULU, 2014).

A atividade antioxidante de cafés torrados é influenciada por diferentes compostos. Os polifenóis presentes nos grãos crus podem ser parcialmente

degradados durante a torra enquanto outros compostos antioxidantes, como as melanoidinas podem ser formados (VIGNOLI et al., 2014).

Alves et al. (2015) avaliaram a atividade antioxidante das bebidas café, chá preto e chá verde e concluíram que a bebida café apresentou maiores teores de compostos fenólicos em comparação aos chás verde e preto, bem como maior capacidade quelante, em comparação ao chá preto.

Em estudo realizado por Vignoli; Bassoli; Benassi (2011), foi verificado que a atividade antioxidante de cafés solúveis não foi influenciada pelos graus de torra utilizados. No entanto, a forma de extração teve influência na capacidade antioxidante da bebida e o café robusta apresentou maior capacidade antioxidante, dado seu maior conteúdo de cafeína.

Ballesteros et al. (2017b) verificaram que o uso da liofilização juntamente com maltodextrina como material de microencapsulamento foi capaz de reter, respectivamente, 62 e 73% de compostos fenólicos e flavonóides em extratos de café, evidenciando que a técnica e o material de revestimento são fatores importantes e que influenciam no microencapsulamento desses compostos.

3.2.7 Análise sensorial

A qualidade é um dos termos mais citados e importantes no comércio. Entretanto, diferentes consumidores, produtores e comerciantes apresentam diferentes critérios relacionados a qualidade. A qualidade sensorial de um produto é resultado de interações entre o alimento e o homem, relacionadas aos estímulos provenientes dos alimentos (RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011; JAIMES; TORRES; PÉREZ-VILLARREAL, 2015).

A análise sensorial tem a função de evocar, medir, analisar e interpretar as reações às características dos alimentos e outras substâncias em relação a todos os sentidos (visão, olfato, gosto, tato e audição). No caso da bebida café, as propriedades sensoriais são afetadas pelas características químicas e físicas dos grãos que, por sua vez, são influenciadas por uma grande variedade de fatores, desde o cultivo ao preparo da bebida (MARTENS; MARTENS, 1986; RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011).

Os avaliadores dos cafés devem apresentar extremo conhecimento sobre as características da bebida, experiência, prática, paladar apurado e boa memória

olfativa para serem capazes de perceber, satisfatoriamente, as diferenças entre as diversas amostras submetidas à avaliação (HAYAKAWA et al., 2010).

A análise sensorial da bebida café é denominada prova de xícara e é realizada por avaliadores profissionais. Durante a análise, o avaliador dispõe de uma ficha para atribuir notas aos atributos sensoriais, que são avaliados quanto à qualidade e intensidade. Os atributos avaliados são, fragrância/aroma, uniformidade, xícara limpa, doçura, sabor, acidez, corpo, finalização, equilíbrio, defeitos e avaliação global (SCAA, 2015).

3.3 Análises de referência versus espectroscopia NIR

Os consumidores estão cada vez mais preocupados em saber a composição dos alimentos que consomem diariamente e quais são seus efeitos à saúde. Diante a essa nova mentalidade social, as indústrias têm se preocupado a cada dia em produzir alimentos com altos padrões de qualidade.

Manter a qualidade e a segurança dos alimentos durante seu processamento é um aspecto crítico para as indústrias. Nesse contexto, muitas ferramentas e sistemas efetivos para monitoramento da qualidade e garantia da segurança alimentar têm sido buscados (ELMASRY et al., 2012; HUANG; LIU; NGADI, 2014).

A qualidade dos alimentos pode ser avaliada quanto aos aspectos químicos, microbiológicos e sensoriais. As análises químicas apresentam inconvenientes como várias etapas de manipulação da amostra; necessidade de mão de obra especializada; por ser destrutiva pode ser aplicada apenas a um certo número de amostras dentro de um determinado lote e, além disso, geram resíduos tóxicos. As análises sensoriais, apresentam resultados muito subjetivos, pois dependem do julgamento de pessoas para realizar a avaliação do produto, além de exigir o treinamento dos provadores. Já, as análises microbiológicas são caras e demoradas e, por vezes, a análise pode ser perdida devido a contaminações externas. Diante dessas limitações, ferramentas de análise como infravermelho próximo tem ganhado espaço, principalmente para as indústrias, onde o monitoramento dos produtos pode ser feito em tempo real, para todas as amostras e sem destruí-las (ALANDER et al., 2013; KANDPAL; CHO, 2014; MANLEY, 2014; KUMARAVELU; GOPAL, 2015).

3.4 Espectroscopia NIR

A descoberta da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), em 1800, é atribuída a Herschel. No entanto, Karl Norris é considerado o pai da espectroscopia no infravermelho próximo, devido as importantes contribuições dadas ao desenvolvimento dessa tecnologia para análise de diversos alimentos e grãos (BURNS; CIURCZAK, 2007).

Na década de 1950 surgiram as primeiras aplicações da espectroscopia NIR. Contudo, somente nos anos 70 essa técnica foi utilizada para análise de produtos agrícolas (BLANCO; VILLARROYA, 2002). Atualmente, essa tecnologia é de grande interesse também para as indústrias de alimentos, têxtil, petroquímica e farmacêutica (PASQUINI, 2003; TSUCHIKAWA; KOBORI, 2015).

A espectroscopia NIR utiliza a energia de fótons na faixa de $2,65 \times 10^{-19}$ a $7,96 \times 10^{-20}$ Joules, que apresenta correspondência com a faixa de comprimento de onda de 750 a 2500 nm. Essa energia é mais alta do que a necessária para excitação de moléculas em estados vibratórios mais baixos e inferior à energia para a excitação de elétrons em moléculas (PASIKATAN et al., 2001; BLANCO; VILLARROYA, 2002; PASQUINI, 2003; OSBORNE, 2006; MISAL; DESHMUKH, 2016).

A partir da interação das ondas eletromagnéticas com os constituintes de uma amostra, pode-se encontrar as informações quantitativas ou qualitativas de interesse. Enquanto a radiação NIR incide sobre determinado produto, ocorrem efeitos de espalhamento e absorção que modificam suas características espectrais nos diversos comprimentos de onda. Essas modificações estão relacionadas com a composição química e de microestrutura do produto (PASQUINI, 2003; NICOLAÏ et al., 2007).

Os espectros NIR são decorrentes de absorções sobrepostas que correspondem a sobretons e combinações de modos vibratórios provenientes das ligações químicas entre C-H, N-H, O-H e S-H. As bandas NIR tem suas intensidades determinadas pela mudança no momento dipolo da molécula, desta forma, como o átomo de hidrogênio é o mais leve e apresenta as maiores vibrações e desvios do comportamento armônico, as principais bandas do NIR contêm esse e outros átomos. Por outro lado, as ligações C=O, C-C e C-Cl exibem bandas muito fracas ou

mesmo inexistentes (BLANCO; VILLARROYA, 2002; OSBORNE, 2006; MANLEY, 2014). Para os espectros NIR as características de localização, largura e altura das bandas não podem ser estimadas com precisão (SCHWANNINGER; RODRIGUES; FACKLER, 2011).

Sem dúvidas, as características mais significativas provenientes do uso da espectroscopia NIR são a rapidez; não destruição da amostra; não utilização de reagentes químicos; determinação simultânea de vários componentes; mínima ou inexistente preparação da amostra e aplicação quase universal, pois se aplica a qualquer molécula contendo ligações C-H, N-H, S-H ou O-H (BLANCO; VILLARROYA, 2002; BÜNING-PFAUE, 2003; OSBORNE, 2006; SCHWANNINGER; RODRIGUES; FACKLER, 2011; SOUZA et al., 2013; BARBIN et al., 2014; KUMARAVELU; GOPAL, 2015).

Por outro lado, apresenta as desvantagens de necessitar de um grande número de amostras para cobrir toda a faixa de variações naturais nas propriedades (físicas e/ou químicas) de interesse; para a construção dos modelos de calibração as amostras devem, necessariamente, passar pelo processo de análise em laboratório e deve-se ter conhecimento em quimiometria; é um método que não apresenta grande sensibilidade (diminui consideravelmente em concentrações abaixo de 0,1%) e seletividade; e os modelos de calibração devem ser elaborados para cada equipamento, embora existam estudos que propõem algumas abordagens para transferência dos modelos (BLANCO; VILLARROYA, 2002; CEN; HE, 2007; NICOLAÏ et al., 2007; MISAL; DESHMUKH, 2016).

Na literatura, são encontrados muitos trabalhos que utilizaram a espectroscopia NIR para desenvolver modelos para previsão de atributos em amostras de café, como detecção de fraudes (EBRAHIMI-NAJAFABADI et al., 2012), caracterização de café arábica e robusta (ESTEBAN-DÍEZ; GONZÁLEZ-SÁIZ; PIZARRO, 2004b), separação de grãos defeituosos e não defeituosos (PAULA; FRANCA; OLIVEIRA, 2012), avaliação da qualidade de grãos crus (SANTOS et al., 2012), análise de cafeína, teobromina e teofilina (HUCK; GUGGENBICHLER; BONN, 2005), monitoramento da acidez durante o processo de torra (SANTOS et al., 2016a) e análise sensorial (RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011).

Outros estudos na área de alimentos com resultados satisfatórios também têm sido relatados. Chen et al. (2015) construíram modelos para predição do teor de

antocianinas em uvas encontrando alta correlação com os dados espectrais (acima de 0,84). O teor de antocianinas em jabuticaba também foi determinado, sendo encontrados valores de correlação entre 0,65 e 0,89 para os conjuntos de predição e calibração, respectivamente (MARIANI et al., 2015). Alessandrini et al. (2008) utilizaram NIR para prever o grau de torra de amostras de café. Foram avaliadas as variáveis perda de peso, densidade e umidade, as quais apresentaram coeficientes de correlação de 0,95; 0,98 e 0,92 respectivamente, indicando que a densidade foi a melhor variável para representar o processo de torra. Liu; Ying (2005) determinaram a qualidade interna de maçãs intactas e encontraram valores de correlação de até 0,96.

3.5 Quimiometria

No ano de 1980, foi ministrado o primeiro curso de quimiometria no Brasil. A primeira dissertação de mestrado envolvendo quimiometria foi defendida em 1981 (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006).

O crescente interesse pela técnica NIR é associado a melhoria dos equipamentos, desenvolvimento da fibra óptica, disponibilidade de computadores cada vez mais potentes e aos avanços da quimiometria (ROGGO et al., 2007; CASALE; SIMONETTI, 2014). As técnicas NIR e quimiometria estão intensamente relacionadas (BLANCO; VILLARROYA, 2002).

A quimiometria integra a matemática e a estatística para manipular dados químicos, sendo útil para a análise e entendimento de dados de origem multivariada, onde se incluem os dados de espectroscopia (FERRÃO et al., 2004; CEN; HE, 2007). É uma ferramenta fundamental para extrair as informações contidas nos espectros, uma vez que esses são complexos e formados por bandas largas e sobrepostas (SOUZA et al., 2013; MANLEY, 2014).

As principais técnicas quimiométricas incluem o pré-tratamento de dados, métodos de classificação e de regressão (ROGGO et al., 2007). A validação cruzada é uma ferramenta quimiométrica utilizada para verificar a capacidade preditiva de um modelo construído a partir de um determinado conjunto de dados (BRERETON, 2000).

É imprescindível, para a construção de um modelo robusto, que a técnica quimiométrica seja utilizada adequadamente. Além disso, em algumas situações

onde a matriz analisada apresenta grande complexidade, pode haver a necessidade de criação de novos métodos quimiométricos (HUANG et al., 2008).

3.6 Métodos de pré-processamento

Os pré-processamentos são utilizados para corrigir os dados espectrais de modo a retirar informações irrelevantes para a propriedade de interesse, sendo um passo fundamental para construir modelos de regressão mais simples e robustos (BLANCO; VILLARROYA, 2002; PASQUINI, 2003; SOUZA et al., 2013; BARBIN et al., 2014).

Durante a análise de amostras sólidas, ocorrem variações indesejáveis, principalmente devido a efeitos de dispersão de luz e por diferenças no comprimento do caminho óptico (ocorrem principalmente devido a diferenças de granulometria), que se apresentam como variações da linha base, chamados também de efeitos multiplicativos, e efeitos de não linearidade (RINNAN; BERG; ENGELSEN, 2009).

As técnicas de pré-processamentos podem ser classificadas em métodos para correção da dispersão e métodos derivativos. No primeiro grupo se incluem a Correção Multiplicativa de Sinal (MSC), Variação Normal Padronizada (SNV) e normalização. Já, no segundo grupo estão as técnicas de Norris-Williams (NW) e Savitzky-Golay (SG) (RINNAN; BERG; ENGELSEN, 2009).

A escolha do método de pré-processamento é uma etapa crucial para que o modelo construído não reproduza dados imprecisos ou tendenciosos. A aplicação de uma técnica de pré-processamento inadequada ou muito severa pode incorrer na perda de informações importantes. Também não é aconselhável que se realize etapas sucessivas de pré-processamento e acredita-se que o ideal é que a técnica utilizada mantenha, ou mesmo diminua, a complexidade do modelo (PIZARRO et al., 2004; RINNAN; BERG; ENGELSEN, 2009; LAZIM et al., 2016).

A correção multiplicativa de sinal consiste em utilizar um espectro de referência, que pode ser um espectro médio, calculado a partir de todos os espectros de um conjunto de dados. É realizada uma projeção linear de mínimos quadrados com os valores de absorbância do espectro de cada amostra e os valores do espectro médio. Desta forma, se obtém uma equação linear com o intercepto e a inclinação da curva, sendo cada ponto do espectro subtraído do intercepto e dividido pelo valor do coeficiente angular. O objetivo é reduzir os efeitos aditivos e

multiplicativos nos espectros NIR de cada amostra (GELADI; MACDOUGALL; MARTENS, 1985; BÜNING-PFAUE, 2003; PIZARRO et al., 2004; CEN; HE, 2007).

As técnicas SNV e normalização apresentam conceitos semelhantes ao método MSC, no entanto, não necessitam de um padrão (RINNAN; BERG; ENGELSEN, 2009). A técnica SNV é utilizada para normalizar os espectros corrigindo efeitos de dispersão e inclinação, sendo inicialmente cada espectro centrado na média e posteriormente, dividido pelo respectivo desvio-padrão (BARNES; DHANOA; LISTER, 1989; PIZARRO et al., 2004; CHEN et al., 2007).

A derivada é utilizada para a correção de picos sobrepostos e da linha base, a primeira e segunda derivadas são as mais utilizadas (BÜNING-PFAUE, 2003; MANLEY, 2014; MISAL; DESHMUKH, 2016). Tem a capacidade de remover efeitos aditivos e multiplicativos nos espectros. A primeira e a segunda derivadas levam a uma diminuição da relação sinal/ruído bem como a um aumento da resolução espectral. Dados que passam por esse processamento apresentam um padrão espectral com picos de absorção voltados para baixo (SAVITZKY; GOLAY, 1964; PIZARRO et al., 2004; CEN; HE, 2007; SCHWANNINGER; RODRIGUES; FACKLER, 2011; CASALE; SIMONETTI, 2014).

Norris-Williams consiste em um alisamento dos dados realizado a partir de um polinômio de ordem zero, enquanto que Savitzky-Golay consiste em ajustar um polinômio de qualquer ordem. Neste caso, se define o tamanho da janela móvel e os dados são ajustados por meio do polinômio da ordem escolhida, sendo o ponto central da janela substituído pelo valor do polinômio (SAVITZKY; GOLAY, 1964; CEN; HE, 2007; CHEN et al., 2007; RINNAN, 2014).

Muitos modelos de calibração foram desenvolvidos a partir de espectros NIR pré-processados, apresentando bons resultados de previsão. As técnicas SNV, MSC, primeira e segunda derivadas e SG foram verificadas em diversos estudos, como na determinação do teor de cinzas e lipídeos em café torrado (PIZARRO et al., 2004), determinação de pH e sólidos solúveis em ameixas (COSTA; LIMA, 2013), classificação e determinação de proteínas em leite em pó (INÁCIO; MOURA; LIMA, 2011), determinação de compostos fenólicos e atividade antioxidante em mel (TAHIR et al., 2017) e predição do grau de torra em café (ALESSANDRINI et al., 2008).

3.7 Calibração multivariada

Diferentes métodos de análise multivariada estão disponíveis na literatura, sendo a escolha condicionada ao propósito da análise, complexidade do sistema e das características da amostra. Os principais métodos incluem regressão por componentes principais (PCR) e por mínimos quadrados parciais (PLS), redes neurais artificiais (ANN), algoritmo genético (GA), regressão linear múltipla (MLR) e mínimos quadrados parciais não-lineares (BLANCO; VILLARROYA, 2002; FEUDALE et al., 2002; CANECA et al., 2006; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006; XIAOBO et al., 2007).

Os métodos de regressão PLS e PCR baseiam-se no princípio de que em um conjunto de dados espectrais, apenas algumas informações mais relevantes devem ser consideradas no desenvolvimento do modelo de calibração (MANLEY, 2014).

O intervalo PLS (iPLS) consiste em construir modelos PLS locais para subintervalos equidistantes do intervalo completo. Desta forma, apresenta a vantagem de fornecer uma visão geral da variação de X relevante para a variável dependente Y. A capacidade de predição dos modelos construídos para cada intervalo pode ser comparada a do intervalo completo por meio do cálculo da raiz quadrada do erro quadrático médio da validação cruzada e da predição (RMSECV e RMSEP, respectivamente) (NORGAARD et al., 2000; LEARDL; NORGAARD, 2004). Segundo Chen et al. (2008) o desempenho do modelo pode ser reduzido quando a seleção da região espectral é feita manualmente.

Armenta; Garrigues; Guardia (2007) empregaram PLS para determinar a qualidade de óleos de diferentes tipos e origens por meio da análise do índice de peróxido e acidez, concluindo que a técnica pode ser utilizada para determinação da qualidade de óleos comestíveis com baixos valores de erro.

Parâmetros de qualidade e frescor em carne de porco foram investigados por Cai et al. (2011), que demonstraram que a construção de modelos PLS locais com posterior combinação desses intervalos, ou seja, sinergia (SI-PLS) podem gerar modelos com capacidade de predição superior aos modelos PLS clássicos.

Usualmente, os espectros NIR são adquiridos em diversos comprimentos de onda e posteriormente, a calibração entre os dados espectrais e de referência é feita por meio de regressão linear múltipla (BÜNING-PFAUE, 2003; OSBORNE, 2006;

CEN; HE, 2007). Os métodos de pré-processamento e de regressão mais apropriados costumam ser determinados por meio de tentativa e erro. As estatísticas relacionadas aos conjuntos de calibração e validação são então, utilizadas para avaliar e selecionar o melhor modelo de calibração (MANLEY, 2014).

Um bom modelo deve representar, da melhor maneira possível, uma situação real (FERRÃO et al., 2004). Para Cen; He (2007) a construção de um modelo de calibração estável e confiável é uma das maiores dificuldades da técnica NIR.

Na fase de construção do modelo existe a necessidade de se encontrar as características ou combinação de características espectrais mais adequadas para a análise de interesse. A diferença entre o sucesso e o fracasso nessa fase depende da qualidade dos valores de referência (PASQUINI, 2003; CASALE; SIMONETTI, 2014; MANLEY, 2014).

Um fator de grande relevância e que deve ser considerado na construção dos modelos é a quantidade de amostras presentes no conjunto de calibração. Deve-se considerar as variações naturais das amostras, de forma que, quanto mais complexa a matriz em análise maior deve ser o número de amostras nesse conjunto (BÜNING-PFAUE, 2003; PASQUINI, 2003; NICOLAÏ et al., 2007).

Algumas amostras da calibração podem se apresentar como outliers, ou seja, apresentam-se diferentes da maioria das amostras devido a erros laboratoriais, instrumentais, variações na amostra, entre outros. Desta forma, esses espectros devem ser removidos antes da aplicação dos métodos multivariados (PASQUINI, 2003; GAUTAM et al., 2015).

O número de variáveis latentes do modelo de calibração pode ser determinado pelo processo conhecido por leave-one-out (um por vez) que consiste em retirar uma amostra do conjunto de calibração, construir o modelo e prever o valor da propriedade de interesse para a amostra que foi excluída, para 1, 2, 3... variáveis latentes. O procedimento é repetido para todas as amostras e a raiz quadrada do erro quadrático médio da validação cruzada (RMSECV) é calculada para cada número de variáveis latentes utilizado. O número de variáveis que proporcione o menor valor de erro de previsão deve ser escolhido (NICOLAÏ et al., 2007; INÁCIO; MOURA; LIMA, 2011; SOUZA et al., 2013). Quando um número elevado de variáveis é utilizado, algumas variabilidades indesejáveis, como ruído aleatório, podem ser incluídas no modelo (PASQUINI, 2003).

Para o modelo construído deve ser realizada a etapa de avaliação da sua capacidade preditiva. Neste caso, as amostras devem ser distintas das utilizadas na etapa de construção do modelo e devem passar por processo idêntico na etapa de obtenção dos espectros e de pré-tratamento (WOLD; SJOSTROM; ERIKSSON, 2001; BLANCO; VILLARROYA, 2002).

É recomendado que o modelo construído para uso em análises rotineiras tenha seu desempenho verificado periodicamente. Caso seja necessário, novas amostras podem ser incluídas, e neste caso, as etapas de calibração e otimização do modelo devem ser executadas (FEUDALE et al., 2002; PASQUINI, 2003; ROGGO et al., 2007). A técnica NIR encontra aplicação para análises rotineiras de ingredientes alimentares, intermediários de processo e produto acabado (OSBORNE, 2006).

Embora os espectros NIR sirvam para previsão de propriedades que absorvam nessa região, outras aplicações que envolvem a calibração de modelos para previsão de propriedades físicas das amostras e componentes que não absorvem na região NIR também são possíveis. Por exemplo, pode-se determinar o tamanho de partículas utilizando NIR com base em propriedades de dispersão de partículas com diferentes tamanhos, bem como pode-se determinar a concentração de algum componente que não absorve na região NIR por meio da análise da co-variância do componente não orgânico em relação ao componente orgânico da amostra (BLANCO; VILLARROYA, 2002; MANLEY, 2014).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Aquisição da matéria-prima

Para compor este estudo, foram utilizadas 145 amostras de grãos crus de café arábica, safra 2016, oriundas de 20 cidades do estado do Espírito Santo, conforme apresentado pela Figura 1. Todas as amostras foram cedidas pelo Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural (INCAPER).



Figura 1 - Municípios capixabas de coleta das amostras de café.

Após a aquisição das amostras de café, seguiu-se as etapas metodológicas apresentadas na Figura 2.

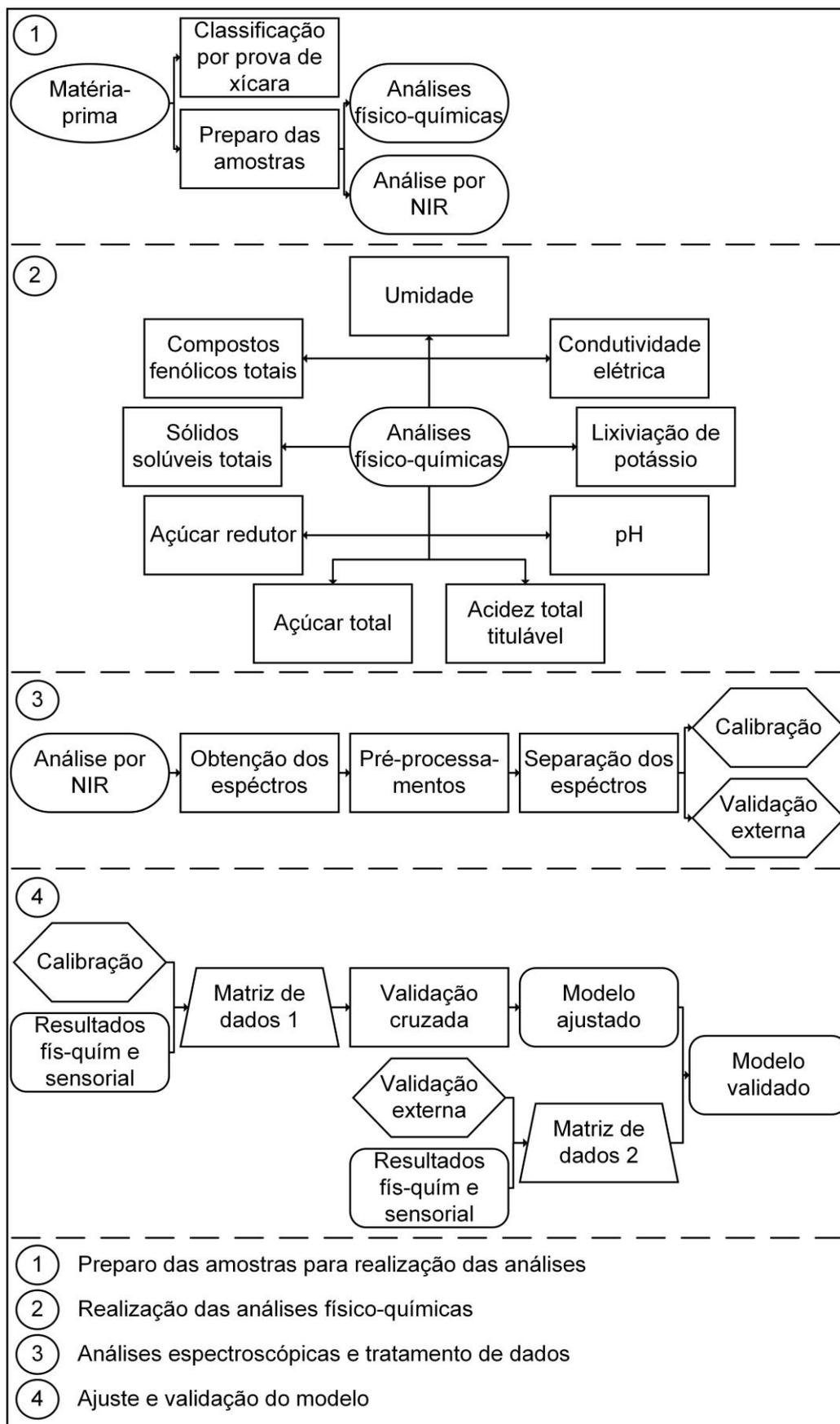


Figura 2 - Fluxograma metodológico, fracionado em quatro etapas experimentais.

4.2 Análise sensorial

A análise sensorial da bebida café foi realizada por três provadores treinados e qualificados como Juízes Certificados de Cafés Especiais (SCAA Certified Cupping Judges), utilizando-se a metodologia proposta pela Associação Americana de Cafés Especiais (SCAA, 2015).

4.3 Análises físico-químicas

As amostras de café foram submetidas às análises de umidade, sólidos solúveis totais, pH, acidez total titulável, açúcares totais e redutores, condutividade elétrica, lixiviação de potássio e compostos fenólicos totais. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.3.1 Umidade

A umidade dos grãos crus foi determinada conforme estabelecido por IAL (2008), em que 5 gramas de grãos de café moído foram colocados em estufa à 105°C, até peso constante. O resultado foi expresso em %, base seca.

4.3.2 Sólidos solúveis totais

Essa determinação foi realizada de acordo com os procedimentos estabelecidos pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 1985).

Procedeu-se a pesagem de 1 g de café moído, ao qual foram adicionados 8 mL de água destilada quente. Essa mistura foi deixada em ebulição durante 20 minutos, sendo a água repostada à medida em que ocorreu a evaporação. Após, a mistura foi filtrada à vácuo, lavando-se com 32 mL de água quente. O papel filtro utilizado na filtração, foi seco em estufa a 105 °C, até peso constante.

4.3.3 Análise de pH

Para análise de pH foram pesados 5 g de café moído, ao qual foram adicionados 50 mL de água destilada. A mistura ficou sob agitação por 20 minutos em agitador magnético (Kasvi, K40-1820H). Posteriormente, realizou-se a leitura em pHmetro (Tekna, T-1000) à 25 °C (IAL, 2008).

4.3.4 Acidez total titulável

A partir do mesmo extrato utilizado para análise de pH, foi determinada a acidez das amostras de café. Para tanto, foram adicionadas, ao extrato de 50 mL, 3 gotas de fenolftaleína para posterior titulação com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ até pH 8,2 (ponto de viragem da fenolftaleína) (IAL, 2008).

4.3.5 Açúcares totais e redutores

Os extratos foram preparados a partir de cinco gramas de café moído e 50 mL de água destilada. A mistura foi mantida sob aquecimento durante cinco minutos e em seguida, foi filtrada à vácuo.

A técnica de Somogyi-Nelson foi utilizada para determinação de açúcares totais e redutores (MALDONADE et al., 2013). A curva padrão foi construída a partir de concentrações conhecidas de glicose e o resultado final expresso em %.

4.3.6 Condutividade elétrica e lixiviação de potássio

Na determinação da condutividade elétrica foi utilizada uma adaptação da metodologia proposta por Krzyzanowski; França-Neto; Henning (1991). Foram utilizados 50 grãos de café, os quais tiveram suas massas aferidas. Então, foi realizada a imersão das amostras em 75 mL de água deionizada por um período de cinco horas. Decorrido esse tempo, realizou-se a transferência das soluções para outro recipiente, onde foi realizada a leitura da condutividade elétrica, em condutivímetro (Digimed DM-32).

Partindo-se da mesma solução utilizada para a determinação de condutividade elétrica determinou-se a lixiviação de potássio. A leitura foi realizada em fotômetro de chama (Digimed DM-62) (PRETE, 1992).

4.3.7 Compostos fenólicos totais

O extrato foi preparado a partir da infusão de 2 gramas de café moído em 50 mL de água destilada. A mistura foi deixada em aquecimento por dois minutos. Posteriormente, o extrato foi filtrado à vácuo e pipetou-se 0,6 mL dessa solução para um tubo de ensaio. Então, adicionou-se 3 mL do reagente Folin-Ciocalteau a 10%, agitou-se e deixou em repouso por três minutos. Decorrido esse tempo, foram

adicionados 2,4 mL de carbonato de sódio a 7,5%, a mistura foi agitada, e após 1 hora de reação, foi realizada a leitura em espectrofotômetro (Nova, 1800UV) a 760 nm.

A curva de calibração foi construída a partir de concentrações conhecidas de ácido gálico.

4.4 Espectros NIR

Os espectros foram obtidos em Espectrofotômetro FT-NIR AgriQuant B1 (Q-Interline A/S). Cada amostra (grãos inteiros) foi analisada em frascos de vidro de 125 mL em constante rotação durante a análise, reduzindo o efeito de heterogeneidade das amostras. Utilizou-se resolução espectral de 16 cm^{-1} e 64 varreduras. A temperatura da sala durante a obtenção dos espectros foi mantida em $18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4.1 Tratamento de dados espectrais

Anterior a construção dos modelos de regressão, uma análise exploratória dos dados foi realizada a fim de retirar espectros que apresentaram comportamento discrepante, realizar a seleção das amostras dos conjuntos de calibração e validação externa e, também da região espectral.

Matrizes formadas a partir dos dados espectrais (obtidos em diversos comprimentos de onda) e valores das propriedades físico-químicas e nota sensorial global foram utilizadas para construção dos modelos de calibração. Os conjuntos de calibração e validação externa foram compostos por 395 e 40 espectros, respectivamente. No conjunto de calibração estavam presentes amostras que representavam a variabilidade natural dos dados.

4.4.2 Pré-processamento de dados espectrais

Uma comparação entre diferentes formas de pré-processamento foi realizada. Os modelos de regressão foram construídos a partir dos espectros originais e de espectros pré-processados pelos métodos spline e derivada segunda, ambos com janela móvel de nove pontos e polinômio de segundo grau (SAVITZKY; GOLAY, 1964), MSC (GELADI; MACDOUGALL; MARTENS, 1985) e SNV (BARNES; DHANOA; LISTER, 1989).

4.4.3 Seleção da região espectral

Para a regressão PLS, foram utilizados, simultaneamente, dados espectroscópicos e da propriedade de interesse. Ao fim da calibração, um modelo linear foi obtido.

O método iPLS determinou a escolha da região espectral mais relevante à construção dos modelos, conforme menor RMSECV (do inglês - "Root Mean Square Error of Cross Validation"). Nesse processo, utilizou-se o espectro completo das amostras de café, o qual foi particionado em intervalos equidistantes. Para cada intervalo espectral, foi aplicada a regressão por mínimos quadrados parciais e validação cruzada. Desta forma, foram obtidos os valores estimados para a propriedade de interesse. A partir dos valores laboratoriais e dos valores preditos puderam ser calculados os erros de predição para cada intervalo do espectro. Após varrer todo o intervalo espectral (a esquerda e a direita) e encontrar a região com menor valor de erro, essa foi escolhida para construção dos modelos de calibração.

Amostras anômalas, também chamadas de outliers, foram identificadas e excluídas por meio de gráficos de resíduos, obtidos após a construção dos modelos de calibração. Essas amostras apresentaram grandes valores de resíduos e, após sua exclusão, a calibração foi novamente realizada.

4.4.4 Determinação do número de variáveis latentes

O processo de validação cruzada no conjunto de calibração foi utilizado para otimização do número de variáveis latentes incluídas nos modelos iPLS. Nesse processo, a calibração foi repetida N vezes até que cada amostra do conjunto de calibração tivesse sido excluída uma vez, desta forma, a amostra excluída do conjunto de calibração foi tratada como uma amostra desconhecida. Ou seja, foi construído um modelo de calibração com uma amostra a menos e a propriedade de interesse foi estimada pelo modelo de calibração para essa amostra. Posteriormente, essa amostra retorna ao conjunto de calibração e outra é excluída, e o processo se repete até que todas as amostras tenham sido retiradas da calibração e previstas pelo modelo. Desta forma, o número de variáveis latentes é definido conforme o menor RMSECV, visto que ao se aumentar o número de

variáveis latentes o erro do conjunto de calibração sempre diminui, no entanto, o erro do conjunto de calibração inicialmente diminui, mas tende a aumentar a partir de certo número de variáveis.

4.4.5 Desempenho dos modelos de calibração

Os modelos de calibração construídos tiveram sua habilidade de previsão avaliada por meio dos cálculos dos erros de previsão para os conjuntos de calibração (RMSEC - do inglês “Root Mean Square Error of Calibration”) validação cruzada e validação externa (RMSEP - do inglês “Root Mean Square Error of Prediction”) e da correlação (R) entre valores preditos e experimentais.

Os parâmetros de erro e a correlação foram calculados conforme as Equações 1, 2, 3 e 4.

O conjunto de calibração teve seu erro estimado pela raiz quadrada do erro quadrático médio da calibração (RMSEC), conforme Equação 1:

$$\text{RMSEC} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{l_c} (y_i - \hat{y}_i)^2}{l_c}} \quad \text{Equação 1}$$

Para as amostras do conjunto de validação externa foi avaliado o erro referente a raiz quadrada do erro quadrático médio de previsão (RMSEP), de acordo com a Equação 2:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{l_p} (y_i - \hat{y}_i)^2}{l_p}} \quad \text{Equação 2}$$

Já, para a validação cruzada, o erro foi estimado conforme a raiz quadrada do erro quadrático médio da validação cruzada (RMSECV), conforme apresentado pela Equação 3:

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{1}{(l_c - 1)} \sum_{i=1}^{l_c} (y_i - \hat{y}_i)^2}$$
Equação 3

A correlação entre os valores preditos e experimentais foi calculada conforme apresentado pela Equação 4:

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$
Equação 4

Em que, \hat{y}_i e y_i são, respectivamente, os valores predito e experimental da amostra i dos conjuntos de calibração, validação cruzada e validação externa; \bar{y} é a média dos valores experimentais para as amostras da calibração, validação cruzada e validação externa, n é o número de observações nos conjuntos de calibração, validação cruzada e validação externa; l_c e l_p são o número de amostras nos conjuntos de calibração e validação externa, respectivamente.

Também foi verificada a existência de erros sistemáticos nos modelos construídos. Para isso, utilizou-se um teste t , ao nível de 95% de confiança, o qual foi aplicado às amostras do conjunto de validação externa.

Segundo denominações da IUPAC, erros sistemáticos são aqueles componentes de erro que não são aleatórios, sendo estes calculados pela diferença entre a média da população e o valor real.

Inicialmente, foi calculado o *bias* (viés) médio para o conjunto de validação externa, conforme Equação 5.

$$\text{bias} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)}{n}$$
Equação 5

Em seguida calculou-se o desvio padrão dos erros de validação (SDV – do inglês, Standard Deviation of Validation), conforme Equação 6.

$$SDV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(y_i - \hat{y}_i) - bias]^2}{n-1}}$$

Equação 6

E finalmente, o t_{bias} foi calculado de acordo com a Equação 7.

$$t_{bias} = \frac{|bias| * \sqrt{n}}{SDV}$$

Equação 7

Em que, n é o número de amostras no conjunto de validação externa; \hat{y}_i e y_i são, respectivamente, os valores predito e experimental da amostra i no conjunto de validação externa.

Quando o valor de t_{bias} é maior que o valor crítico, para $n-1$ graus de liberdade e 95% de confiança, existem evidências da ocorrência de erros sistemáticos significativos nos modelos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Dados espectrais

Os espectros foram obtidos inicialmente na faixa de 644,88 a 5024,14 nm, no entanto, as regiões espectrais abaixo de 800 nm e acima de 2600 nm apresentaram grande ruído e portanto, foram eliminadas, evitando a inserção de informações irrelevantes aos modelos de calibração. Os espectros originais e pré-processados podem ser visualizados na Figura 3.

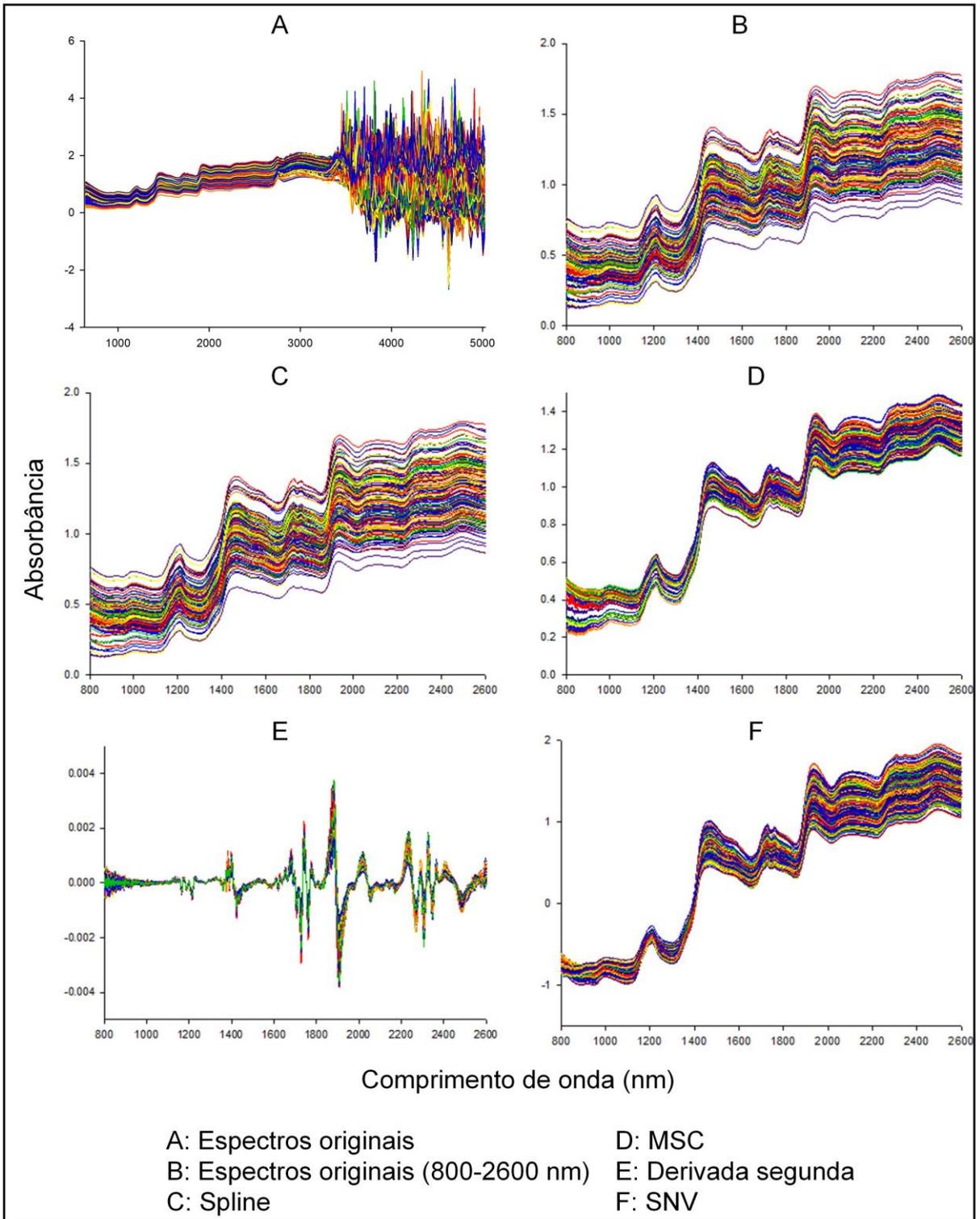


Figura 3 - Espectros das amostras de café arábica.

Como verificado na Figura 3, as amostras exibem um perfil espectral semelhante e se sobrepõem.

As bandas de absorção largas e sobrepostas são comuns aos espectros NIR, o que dificulta a análise em estudos estruturais e de microanálise (BÜNING-PFAUE, 2003).

De forma geral, bandas na região de 980 nm estão relacionadas ao segundo sobretom do alongamento OH. Regiões entre 1100 e 1300 nm compreendem o segundo sobretom do alongamento CH, enquanto seus primeiros sobretoms surgem entre 1600 e 1850 nm. Bandas compreendidas entre 1300 e 1400 nm estão relacionadas a combinações de bandas de vibração CH. Já, entre 1400 e 1600 nm as bandas são atribuídas aos primeiros sobretoms do alongamento OH e NH (LIU; CHEN; OZAKI, 2000). Comprimentos de onda entre 2126 e 2182 nm compreendem as bandas de combinação NH, entre 2196 e 2270 nm encontram-se bandas NH e OH combinadas e entre 2358 e 2456 existem combinações de bandas CH-CH (RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011).

A região do espectro NIR compreendida entre 1666 e 2500 nm é considerada por Santos et al. (2012) como a região espectral com maior número de informações químicas de uma amostra.

5.2 Modelos de calibração

Os modelos de calibração geralmente são avaliados conforme valores de erros, os quais se relacionam com a proximidade entre valores gerados pelos modelos de calibração e os valores reais. O esperado é que os valores reais e os previstos pelos modelos estejam o mais próximo possível à reta ajustada e que os resíduos se distribuam aleatoriamente.

Neste trabalho os parâmetros de erro considerados para os modelos foram o RMSEC, RMSECV e RMSEP e os ajustes dos modelos foram comparados pelos respectivos coeficientes de correlação R_c , R_{cv} , e R_p dos conjuntos de calibração, validação cruzada e validação externa, respectivamente. Além disso, a ocorrência de erros sistemáticos foi avaliada pelo teste t_{bias} .

Os comprimentos de onda considerados na construção dos modelos foram otimizados por meio de busca exaustiva em toda a faixa espectral disponível. Para cada intervalo testado, foi construído um modelo PLS e realizada a validação cruzada.

Os métodos de pré-processamento, regressão PLS e validação cruzada utilizados nesse trabalho foram amplamente utilizados por outros autores para diversas matérias-primas como milho (TALLADA; PALACIOS-ROJAS; ARMSTRONG, 2009; CHEN et al., 2013), ameixa (LOUW; THERON, 2010), arroz (NATSUGA; KAWAMURA, 2006), manga (SCHMILOVITCH et al., 2000), café (DOWNEY et al., 1997), entre outros.

5.3 Umidade

As amostras apresentaram teor de umidade variando entre 9,13 e 13,4%, conforme determinado pelo método de referência.

Segundo Clarke (1985), após a secagem, o teor de umidade de café cru situa-se, geralmente, entre 8,5 e 13%. Franca; Mendonça; Oliveira (2005) encontraram teor de umidade médio de 9% para grãos de café arábica cru de diferentes padrões de qualidade, com valores mínimo e máximo de 8,94 e 9,38%, respectivamente.

Vasconcelos et al. (2006) encontraram teor de umidade entre 9,3 e 11,5 para grãos de café cru de diferentes classes de defeito (preto, imaturo, ardido e sem defeitos), onde os cafés sem defeito apresentaram o maior teor de umidade.

A faixa espectral escolhida, conforme menor RMSECV, para construção do modelo de calibração para o parâmetro umidade, situou-se entre 1077,58 e 1360,15 nm.

Na Tabela 1, são apresentados o número de variáveis latentes (VL), os parâmetros de erro e ajuste dos modelos de regressão para os espectros originais e pré-processados.

Tabela 1 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de umidade

| Pré-processamento | VL | Calibração | | | | Validação externa | |
|-------------------|----|----------------|-------|-----------------|--------|-------------------|-------|
| | | R _c | RMSEC | R _{cv} | RMSECV | R _p | RMSEP |
| Dados originais | 6 | 0,56 | 0,62 | 0,53 | 0,71 | 0,49 | 0,72 |
| Spline | 6 | 0,57 | 0,52 | 0,54 | 0,53 | 0,52 | 0,71 |
| MSC | 9 | 0,66 | 0,45 | 0,65 | 0,47 | 0,63 | 0,68 |
| Derivada segunda | 4 | 0,67 | 0,52 | 0,55 | 0,59 | 0,53 | 0,71 |
| SNV | 10 | 0,65 | 0,60 | 0,57 | 0,65 | 0,55 | 0,71 |

Conforme verificado na Tabela 1, o método de pré-processamento que proporcionou um melhor modelo de calibração, com maior valor de R e menor erro de previsão foi o MSC. Para este modelo, o número de VL ideal foi de nove, ou seja, com esse número de variáveis foi encontrado o menor erro possível para o modelo de calibração. Com um menor número de VL informações importantes poderiam deixar de serem incluídas no modelo e com um número maior, ruídos poderiam estar sendo modelados.

Na Figura 4, são apresentados os valores experimentais e preditos pelo modelo obtido a partir de dados pré-processados pelo método MSC.

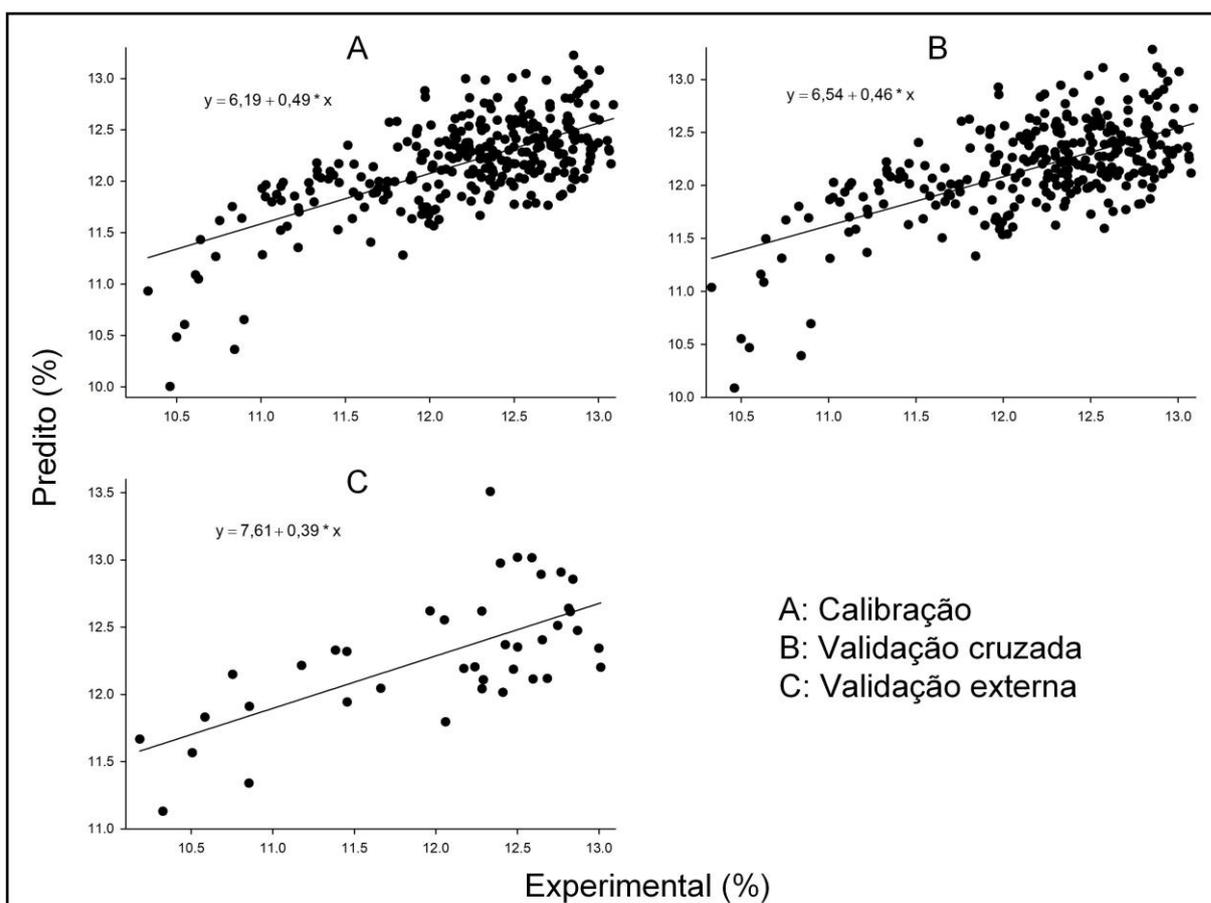


Figura 4 - Valores experimentais e preditos de umidade.

Ao avaliar os resultados para predição do teor de umidade do café, nota-se que houve uma grande dificuldade em estabelecer um modelo com boa capacidade de correlação com os dados de referência.

Na Figura 5, são apresentados os resíduos para o teor de umidade das amostras utilizadas nos conjuntos de calibração, validação cruzada e validação externa para o melhor modelo de calibração.

Como pode ser verificado pela Figura 5, os resíduos encontram-se aleatoriamente distribuídos. Esses resíduos representam a diferença entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo.

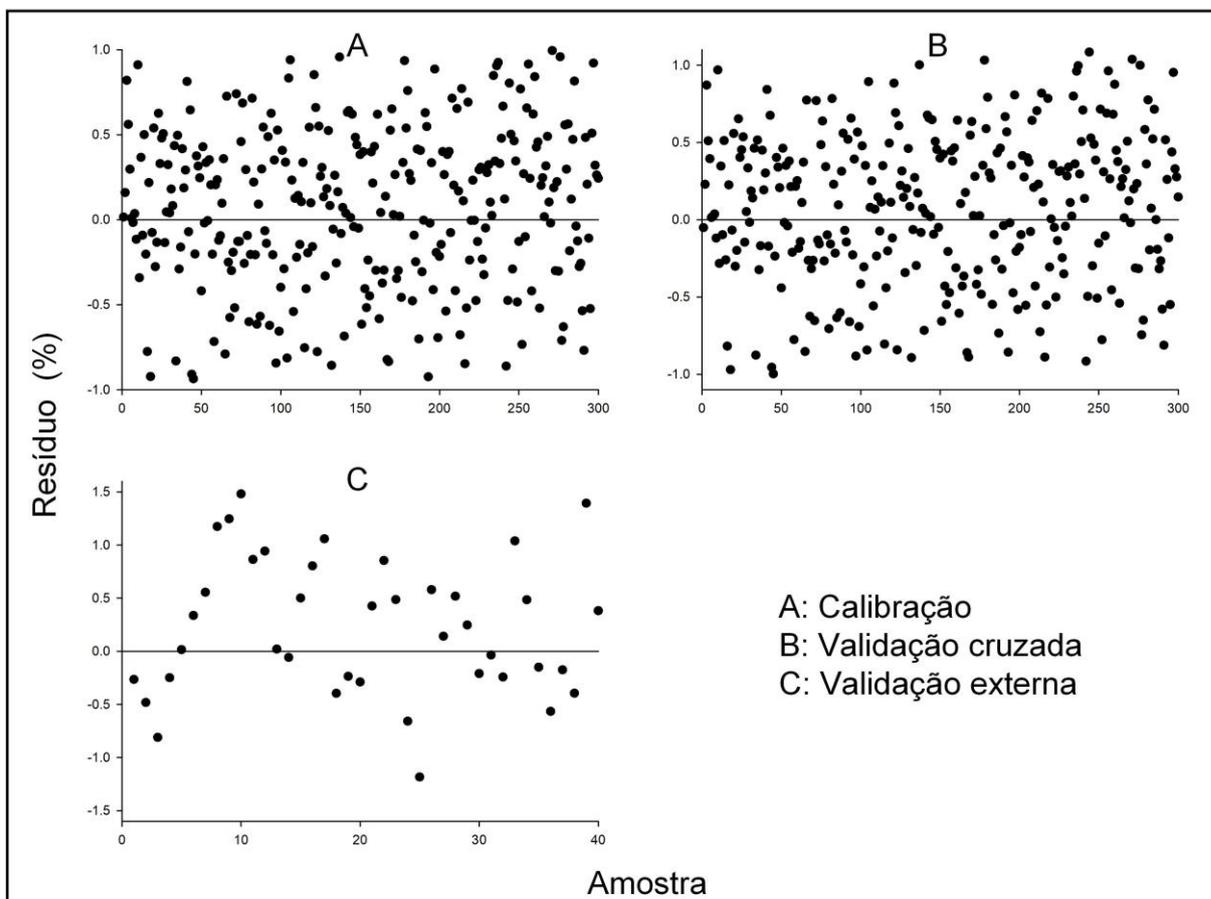


Figura 5 - Gráficos de resíduo para a umidade.

A primeira aplicação da espectroscopia NIR em análise de alimentos foi para a determinação do conteúdo de água, usando a região situada em 1949 nm, caracterizada por bandas de combinação entre alongamentos e vibrações do grupo OH. Em alimentos que apresentam alto teor de umidade como carne, batata e leite, os espectros NIR exibem maiores bandas de absorção entre 1400 e 1410 nm, que também são encontradas em amostras de água pura. No entanto, quando se trata de alimentos secos como arroz, soja e farinha de trigo as bandas de absorção características da água livre praticamente desaparecem (BÜNING-PFAUE, 2003).

As bandas de absorção da água situam-se em aproximadamente 970, 1450 e 1940 nm (ALESSANDRINI et al., 2008; CAVACO et al., 2009). Para Reh; Bhat; Berrut (2004) em 1940 nm praticamente não há interferentes e portanto, seria o comprimento de onda ideal para determinar o teor de umidade de um alimento.

Chen et al. (2007) trabalhando em análise de identificação de chás, com teor de umidade entre 4 e 6%, verificaram bandas de absorção da água entre 1428 e 1939 nm que correspondem às zonas de deformação e alongamento OH.

A presença de solutos na água apresenta forte influência quanto as bandas de absorção da água na região do infravermelho próximo. Portanto, a associação da molécula de água com monômeros orgânicos, polímeros e íons via ligação de hidrogênio acarreta em mudanças na condição da água no alimento, e conseqüentemente, nas características de absorção do espectro (BÜNING-PFAUE, 2003).

Morgano et al. (2008) utilizou espectros de amostras de café cru e regressão PLS para inferir o teor de umidade de grãos de café. As regiões espectrais escolhidas para a construção dos modelos de calibração estavam situadas entre 2040 e 2150; 1975 e 1998; 1618 e 1620 nm e o valor de correlação encontrado para o conjunto de validação externa foi de 0,81, com o uso de três variáveis latentes.

5.4 Sólidos solúveis totais

O teor de sólidos solúveis do café, encontrado pelo método de referência variou entre 27,1 e 36%, em base seca.

Mendonça; Pereira; Mendes (2005) encontraram valores de 31,16 a 34,67%, em base seca, de sólidos solúveis em cafés arábica crus de diferentes cultivares.

Ferreira et al. (2013) avaliaram o teor de sólidos solúveis de cafés arábica crus, oriundos de diferentes processos de secagem, obtendo valores de 31 a 33%, não havendo diferença significativa dos valores de sólidos solúveis entre os processamentos.

A faixa espectral de melhor correlação com os dados laboratoriais de sólidos solúveis foi de 1000 a 1435 nm. Como os sólidos solúveis representam uma classe de compostos, é difícil atribuí-los à uma única banda de absorção.

Camps; Christen, (2009) encontraram nos comprimentos de onda situados entre 1040 e 1100 nm a melhor região espectral para correlacionar com os valores

de sólidos solúveis do damasco. Segundo esses autores, essa região é característica do segundo sobretom de NH e combinação de bandas OH.

Por outro lado, Jha et al. (2012) determinaram a faixa espectral compreendida entre 1600 e 1799 como a melhor região para predição do teor de sólidos solúveis em mangas.

Na Tabela 2, são apresentados o número de variáveis latentes (VL), os parâmetros de erro e ajuste dos modelos de regressão para os espectros originais e pré-processados.

Tabela 2 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos espectros pré-processados e originais para análise de sólidos solúveis totais

| Pré-processamento | VL | Calibração | | | | Validação externa | |
|-------------------|----|----------------|-------|-----------------|--------|-------------------|-------|
| | | R _c | RMSEC | R _{cv} | RMSECV | R _p | RMSEP |
| Dados originais | 11 | 0,61 | 0,85 | 0,52 | 0,92 | 0,50 | 0,89 |
| Spline | 10 | 0,72 | 0,60 | 0,67 | 0,75 | 0,63 | 0,76 |
| MSC | 6 | 0,60 | 0,75 | 0,56 | 0,62 | 0,53 | 0,86 |
| Derivada segunda | 1 | 0,36 | 0,81 | 0,33 | 0,82 | 0,29 | 0,96 |
| SNV | 9 | 0,68 | 0,71 | 0,64 | 0,79 | 0,61 | 0,80 |

Conforme verificado na Tabela 2, o maior valor de R e menor erro de previsão foi obtido a partir dos dados espectrais pré-processados pelo método spline, demonstrando que este método foi efetivo em melhorar o desempenho do modelo de previsão. Ainda conforme Tabela 2, o número de VL que proporcionou o menor erro possível para o modelo de calibração foi igual a 10, valores acima deste não proporcionaram diminuição relevante no valor de RMSECV.

Ao contrário do observado nesse trabalho, Jha et al. (2012) determinaram a aplicação da derivada segunda como sendo o melhor pré-tratamento espectral durante a construção de modelos para previsão de sólidos solúveis em mangas.

Na Figura 6, são apresentados os valores experimentais e preditos pelo melhor modelo de calibração.

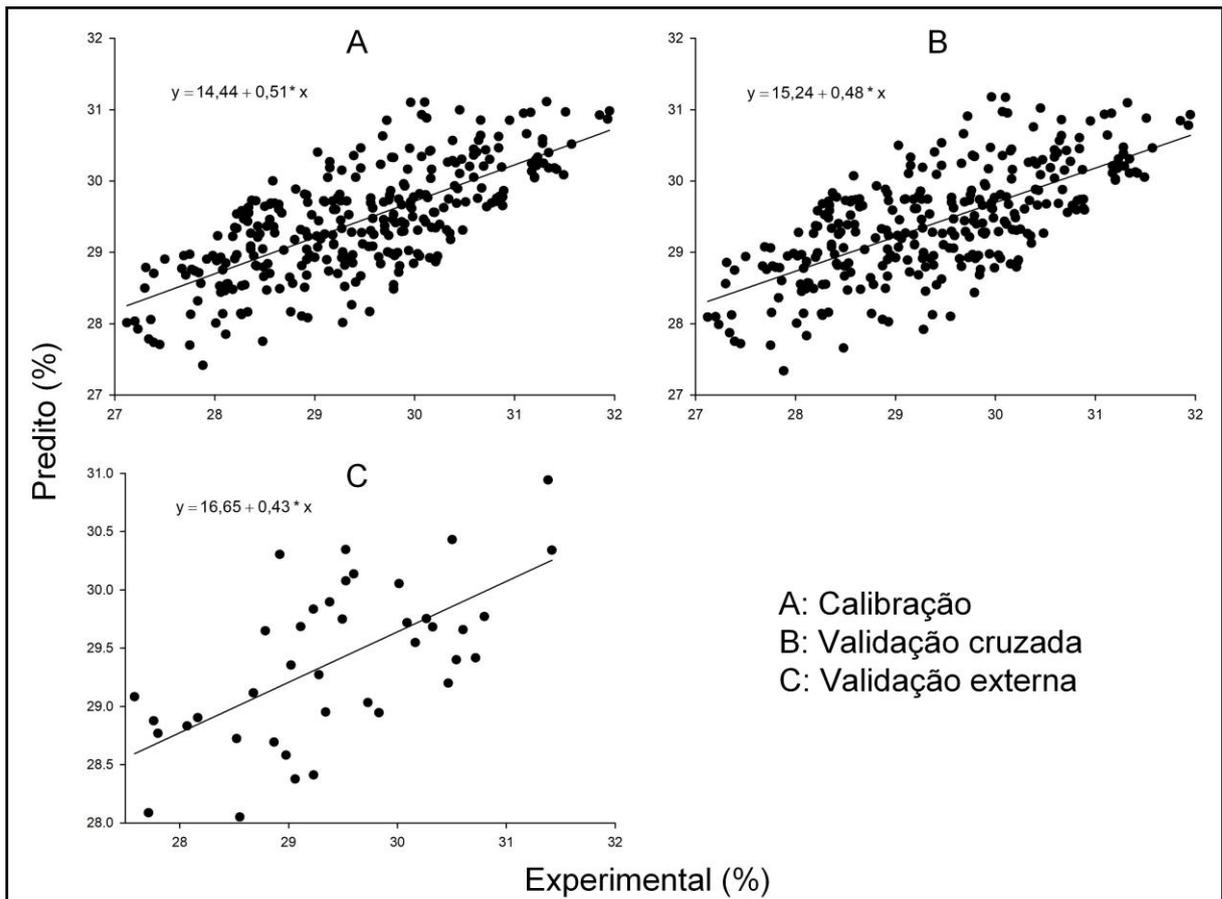


Figura 6 - Valores experimentais e preditos de sólidos solúveis totais.

Assim como relatado para o teor de umidade, os valores de referência de sólidos solúveis e os preditos pelos modelos não tiveram grande similaridade. Tanto a análise de umidade, quanto de sólidos solúveis apresentam etapas em comum, como pesagens e utilização de estufa, desta forma, a análise pode ser influenciada por interferentes e culminar com modelos de calibração menos robustos.

Na Figura 7, são apresentados os resíduos para o teor de sólidos solúveis das amostras utilizadas nos conjuntos de calibração, validação cruzada e validação externa. Como pode ser verificado pela Figura 7, os resíduos apresentam uma distribuição aleatória.

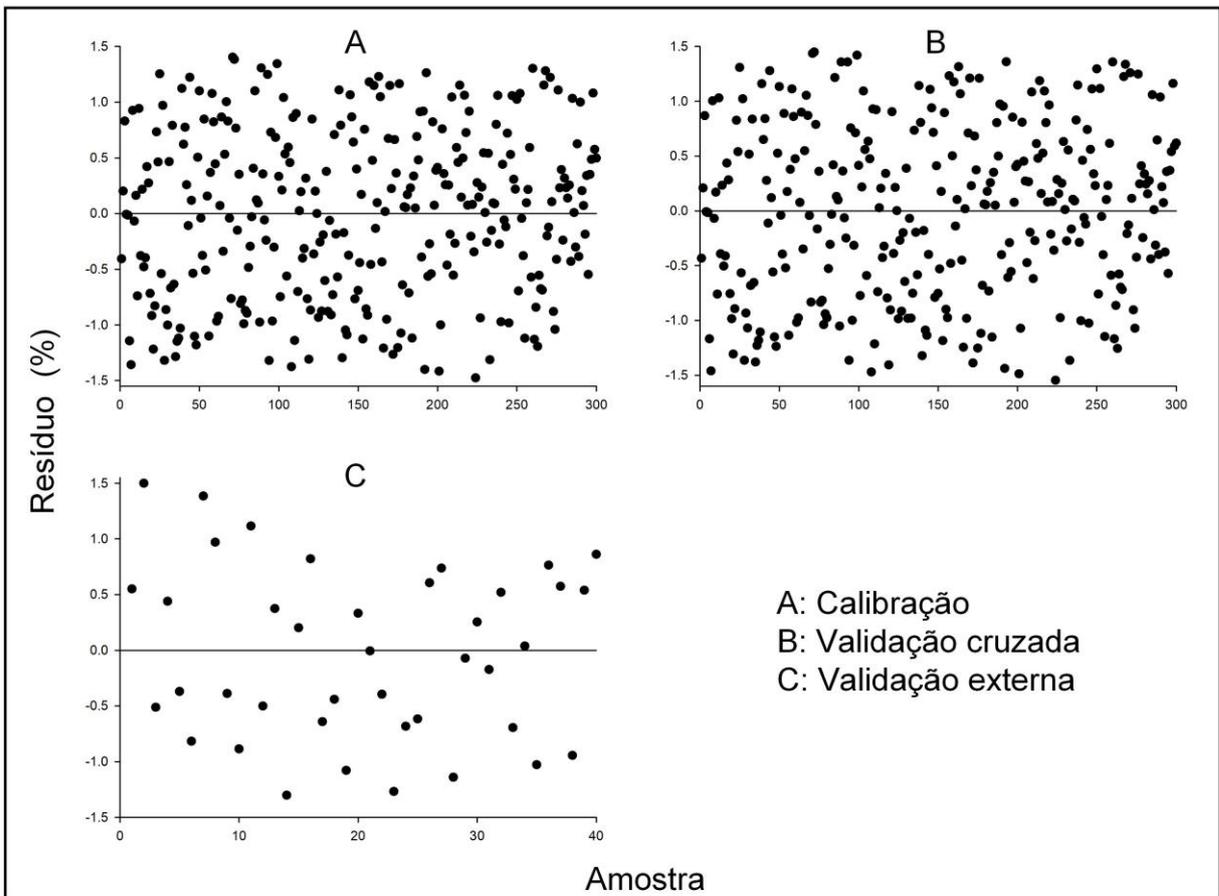


Figura 7 – Gráficos de resíduo para sólidos solúveis totais.

Modelos com melhor capacidade preditiva, em comparação aos encontrados nesse trabalho, são relatados na literatura, como o de Flores et al. (2009) que construíram modelos de calibração para prever o teor de sólidos solúveis em tomates e encontraram valores de R^2 de 0,85; 0,80 e 0,77 para os conjuntos de calibração, validação cruzada e validação externa, respectivamente.

Por outro lado, Zude et al. (2006) elaboraram modelos de calibração para determinar o teor de sólidos solúveis de maçãs recém-colhidas, encontrando valor de R^2 máximo de 0,41 para o conjunto de validação cruzada. Ainda conforme esses autores, uma tentativa de construir modelos para prever o teor de sólidos solúveis durante a vida útil de maçãs não foi bem-sucedida, resultando em valor de R^2 máximo igual a 0,05.

5.5 pH

A determinação do pH é realizada por leitura direta em pHmetro. Portanto, trata-se de uma análise simples (FRANÇA; MENDONÇA; OLIVEIRA, 2005; VASCONCELOS et al., 2006; RAMALAKSHMI; KUBRA; RAO, 2007; FUJIOKA; SHIBAMOTO, 2008; OTEMUYIWA; WILLIAMS; ADEWUSI, 2017). No entanto, quando se trata de uma grande quantidade de amostras, a análise de pH torna-se trabalhosa, devido ao tempo gasto para condução da análise e, principalmente, para o preparo da amostra, uma vez que é necessário que os grãos de café sejam moídos e imersos em água destilada por alguns minutos.

Embora se trate de um método simples, a análise de pH é de importância para diversos produtos, inclusive para o café. Assim sendo, a construção de um modelo a partir de dados espectrais pode ser uma ferramenta útil na determinação dessa propriedade em análises rotineiras.

Os valores de pH encontrados para as amostras utilizadas nesse estudo situaram-se entre 5,67 e 5,95. Valores similares a esses foram encontrados por Ramalakshmi; Kubra; Rao (2007) que avaliaram o pH de café arábica cru, encontrando valores entre 5,77 e 6,10. Já, Kipkorir; Muliro; Muhoho (2015) obtiveram valores de pH entre 5,91 e 6,04 para cafés arábica obtidos por diferentes métodos de despulpamento e épocas de colheita.

Na Tabela 3, são apresentados o número de variáveis latentes (VL), os parâmetros de erro e ajuste dos modelos de regressão para os espectros originais e pré-processados.

Tabela 3 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos espectros pré-processados e originais para análise de pH

| Pré-processamento | VL | Calibração | | | | Validação externa | |
|-------------------|----|----------------|-------|-----------------|--------|-------------------|-------|
| | | R _c | RMSEC | R _{cv} | RMSECV | R _p | RMSEP |
| Dados originais | 22 | 0,92 | 0,02 | 0,82 | 0,03 | 0,79 | 0,03 |
| Spline | 25 | 0,92 | 0,02 | 0,84 | 0,03 | 0,81 | 0,03 |
| MSC | 22 | 0,92 | 0,02 | 0,82 | 0,03 | 0,81 | 0,03 |
| Derivada segunda | 5 | 0,77 | 0,03 | 0,68 | 0,03 | 0,61 | 0,04 |
| SNV | 26 | 0,95 | 0,01 | 0,84 | 0,02 | 0,83 | 0,03 |

Conforme verificado na Tabela 3, o desempenho dos modelos de calibração foi similar entre os diversos pré-tratamentos e dados não tratados, exceto para a

derivada segunda. No entanto, o método de pré-processamento SNV proporcionou um melhor modelo de calibração, com maior valor de R e menor erro de previsão. Para isso, foram utilizadas 26 variáveis latentes.

Na Figura 8, são apresentados os valores experimentais e preditos pelo modelo obtido a partir de dados pré-processados pelo método SNV e na Figura 9, são apresentados os resíduos para esse modelo, os quais apresentam-se aleatoriamente distribuídos.

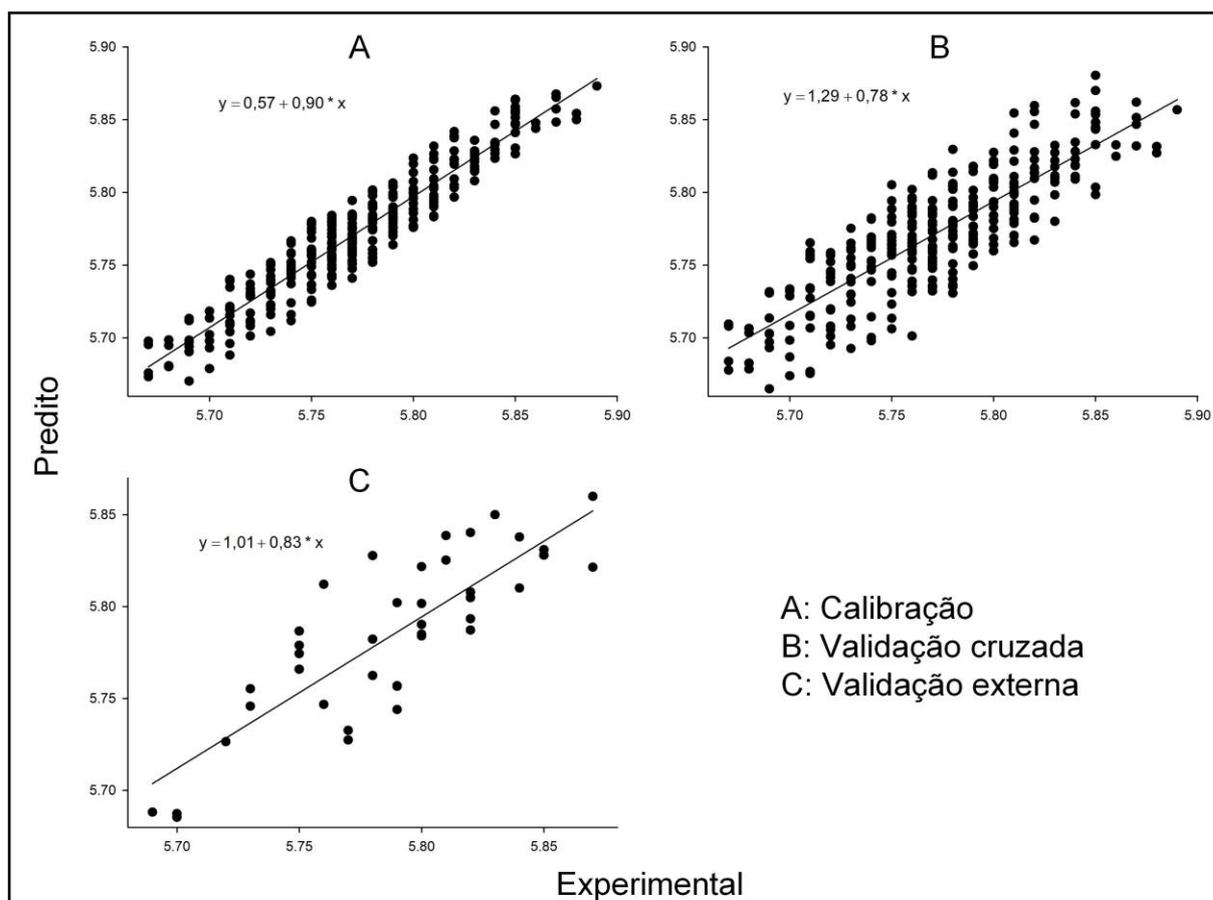


Figura 8 - Valores experimentais e preditos de pH.

Dados espectrais na faixa de 1361 a 2348 nm foram utilizados para elaboração dos modelos de calibração. Jaiswal; Jha; Bharadwaj (2012) identificaram na região de 927 a 954 nm a melhor correlação com os dados de pH para banana intacta. Estes autores utilizaram regressão PLS e encontraram valores de R iguais a 0,88 e 0,83, para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente.

Resultados semelhantes ao encontrado nesse trabalho foram relatados por Elmasry et al. (2012) ao avaliarem a capacidade de predição do modelo de

calibração, construído com 20 variáveis latentes, em prever o pH de carne bovina. Os autores relataram valores de R^2 de 0,83 e 0,73 para os conjuntos de calibração e validação cruzada, respectivamente.

QIAO et al. (2007) por sua vez, utilizou a primeira derivada como pré-tratamento espectral e encontrou uma correlação de 0,55 para o conjunto de previsão dos valores de pH, em amostras de carne de porco.

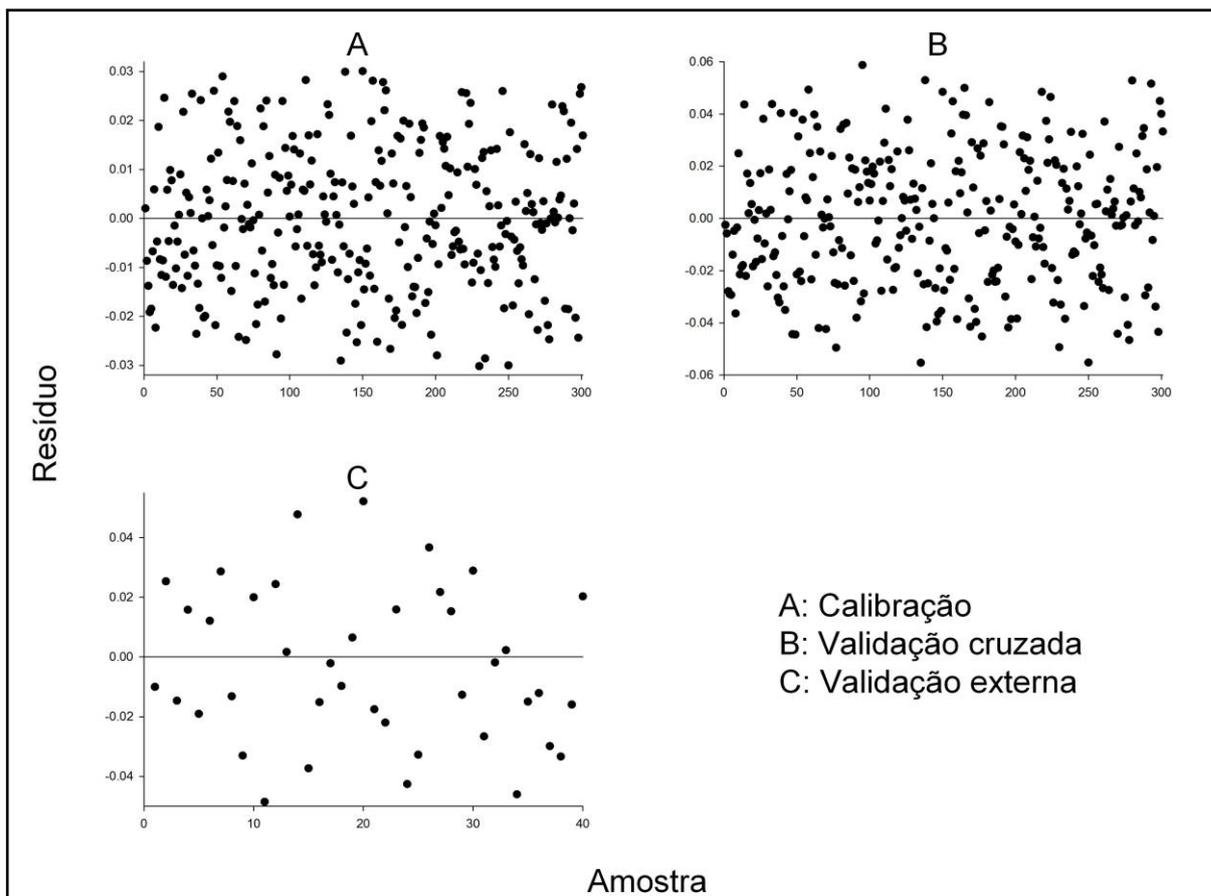


Figura 9 - Gráficos de resíduo para pH.

Os resultados satisfatórios obtidos para o modelo de calibração na análise de pH podem estar relacionados com a qualidade dos dados de referência que, pelo método empregado, não apresenta grande variabilidade e/ou interferentes.

5.6 Acidez total titulável

As amostras de café apresentaram acidez variando entre 103 e 168 mL de NaOH 0,1N/100 g de amostra, em base seca. Borém et al. (2008) avaliaram a acidez total titulável de cafés arábica crus submetidos a diferentes métodos de

processamento e secagem, encontrando valores médios entre 171,33 e 216,67 mL de NaOH 0,1N/100 g. Por outro lado, Ferreira et al. (2013) encontraram valores entre 185,00 e 190,00 mL de NaOH 0,1N/100 g de amostra, em cafés arábica crus, oriundos de diferentes processos de secagem.

Na Tabela 4, são apresentados o número de variáveis latentes (VL), os parâmetros de erro e ajuste dos modelos de regressão para os espectros originais e pré-processados.

Tabela 4 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de acidez total titulável

| Pré-processamento | VL | Calibração | | | | Validação externa | |
|-------------------|----|----------------|-------|-----------------|--------|-------------------|-------|
| | | R _c | RMSEC | R _{cv} | RMSECV | R _p | RMSEP |
| Dados originais | 22 | 0,91 | 4,04 | 0,81 | 5,71 | 0,74 | 7,11 |
| Spline | 22 | 0,91 | 3,89 | 0,84 | 5,00 | 0,80 | 6,95 |
| MSC | 24 | 0,94 | 3,14 | 0,86 | 4,73 | 0,82 | 5,51 |
| Derivada segunda | 8 | 0,85 | 4,69 | 0,72 | 6,16 | 0,70 | 8,85 |
| SNV | 22 | 0,92 | 3,65 | 0,84 | 5,05 | 0,81 | 6,08 |

De acordo com a Tabela 4, modelos com boa capacidade de predição para os valores de acidez do café cru foram obtidos. Contudo, o melhor modelo foi conseguido a partir de dados pré-processados pelo método MSC, ao qual foram estipuladas 24 variáveis latentes.

Na Figura 10, são apresentados os valores experimentais e preditos pelo modelo de calibração MSC.

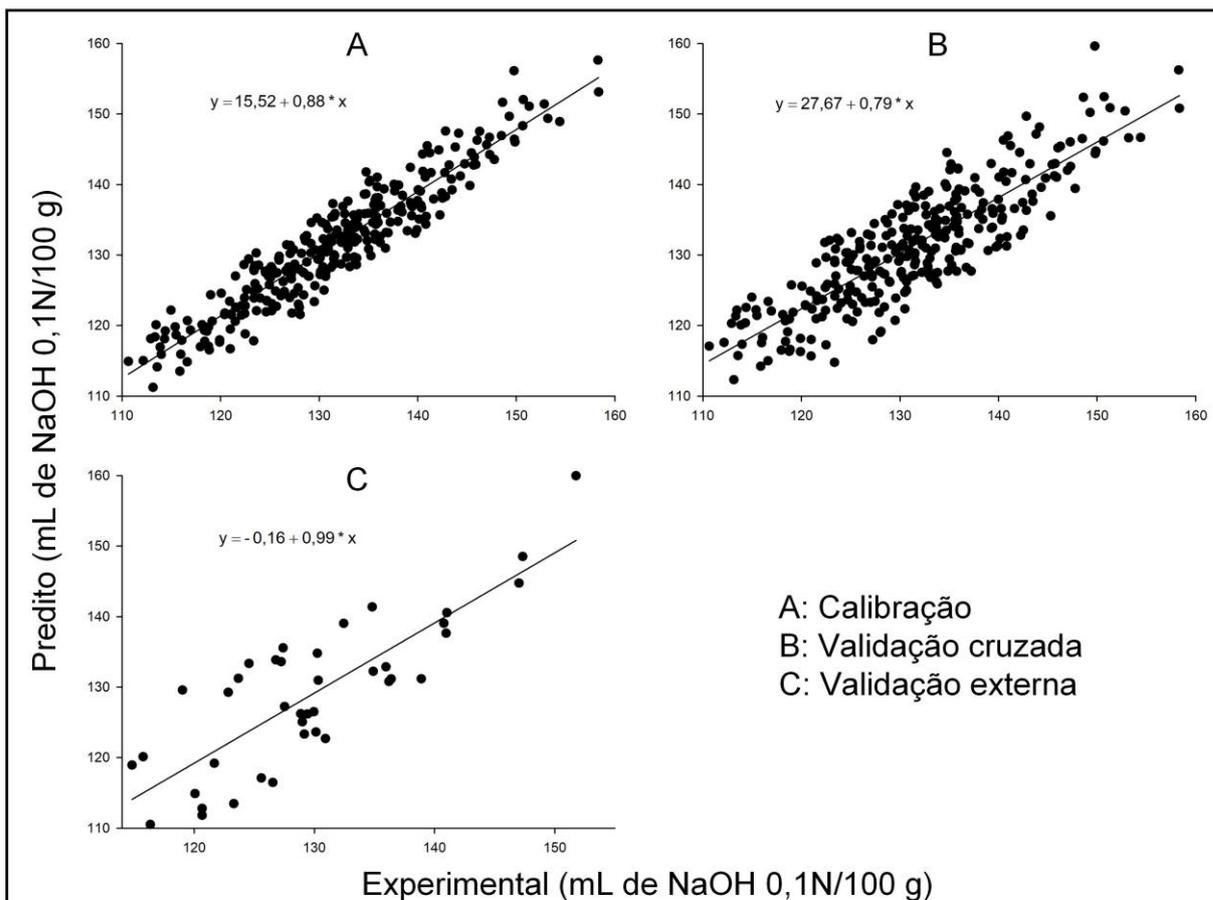


Figura 10 - Valores experimentais e preditos de acidez total titulável.

As bandas de maior importância para construção dos modelos de calibração para os dados de acidez total titulável estavam localizadas entre 1180 a 1450 nm.

Ribeiro; Ferreira; Salva (2011) obtiveram espectros de amostras de café torrado e desenvolveram um modelo para predição da acidez da bebida café. A faixa espectral mais relacionada aos dados de acidez situou-se entre 1208 e 1222 nm, região típica do segundo sobretom de moléculas CH (CH/CH₂), sendo encontrado para o conjunto de validação cruzada um valor de R igual a 0,84±0,01.

Santos et al. (2016) monitoraram a acidez de grãos de café durante o processo de torrefação, conduzindo, simultaneamente, o acompanhamento por NIR, em que foi observado um valor de R² igual a 0,89 para o conjunto de predição. Esses autores verificaram que as regiões espectrais situadas entre 2100 e 2500, 1680 e 1941, 1412 e 1582, e por fim, entre 1063 e 1338 apresentaram os menores erros para predição da acidez.

Na Figura 11, é apresentada a distribuição aleatória dos resíduos para os valores de acidez das amostras utilizadas nos conjuntos de calibração, validação cruzada e validação externa para o melhor modelo de calibração (MSC).

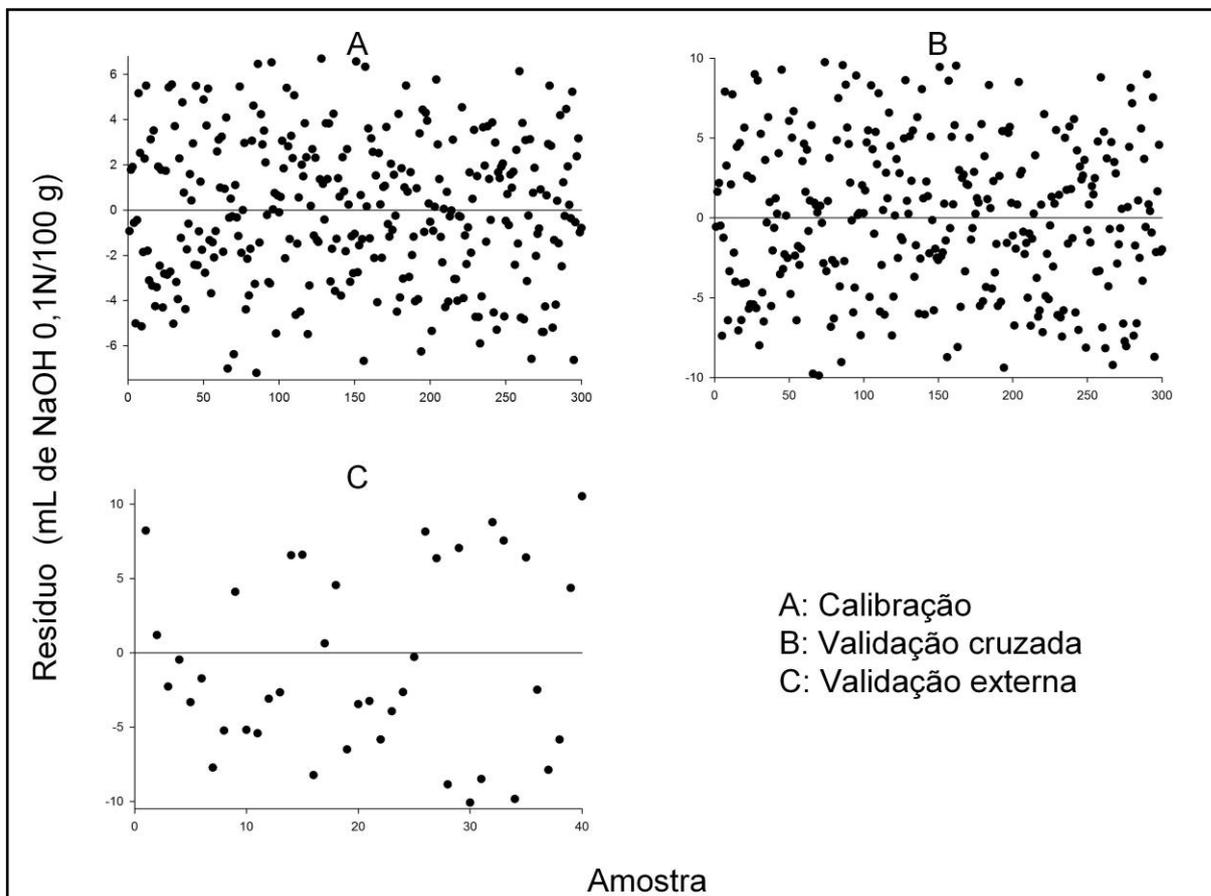


Figura 11 - Gráficos de resíduo para a acidez total titulável.

5.7 Açúcar total

O teor de açúcar total das amostras variou entre 6,63 e 10,3%, em base seca. Já, Santos; Chalfoun; Pimenta (2009) encontraram valores entre 5,71 e 7,50% de açúcar total para cafés arábica crus submetidos a diferentes processamentos e métodos de secagem.

Na Tabela 5, são apresentados o número de variáveis latentes (VL), os parâmetros de erro e ajuste dos modelos de regressão para os espectros originais e pré-processados.

Tabela 5 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de açúcar total

| Pré-processamento | VL | Calibração | | | | Validação externa | |
|-------------------|----|----------------|-------|-----------------|--------|-------------------|-------|
| | | R _c | RMSEC | R _{cv} | RMSECV | R _p | RMSEP |
| Dados originais | 35 | 0,86 | 0,35 | 0,75 | 0,45 | 0,60 | 0,44 |
| Spline | 28 | 0,83 | 0,37 | 0,74 | 0,46 | 0,67 | 0,39 |
| MSC | 29 | 0,86 | 0,34 | 0,75 | 0,44 | 0,68 | 0,37 |
| Derivada segunda | 3 | 0,54 | 0,55 | 0,42 | 0,60 | 0,37 | 0,49 |
| SNV | 25 | 0,87 | 0,33 | 0,79 | 0,43 | 0,71 | 0,36 |

Conforme verificado na Tabela 5, a partir de dados espectrais pré-processados pelo método SNV foi possível obter um modelo com melhor capacidade de previsão para os valores de açúcar total obtidos a partir da análise de referência, tendo este apresentado o maior valor de R e menor erro de previsão. Para este modelo, o número de VL ideal foi de 25.

Na Figura 12, são apresentados os valores experimentais e preditos pelo modelo obtido a partir de dados pré-processados pelo método SNV.

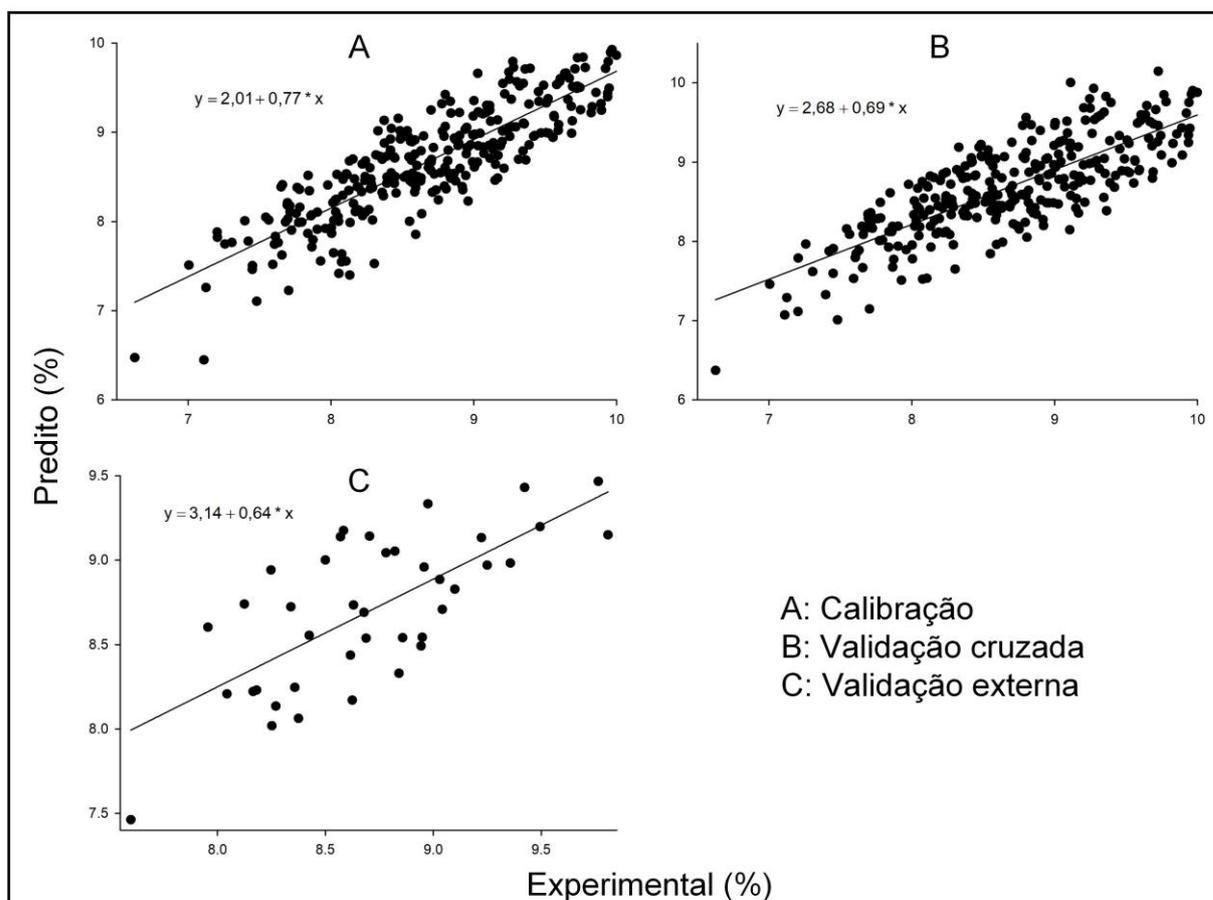


Figura 12 - Valores experimentais e preditos de açúcar total.

Na Figura 13, são apresentados os resíduos para os valores de açúcar total das amostras utilizadas nos conjuntos de calibração, validação cruzada e validação externa para o melhor modelo de calibração.

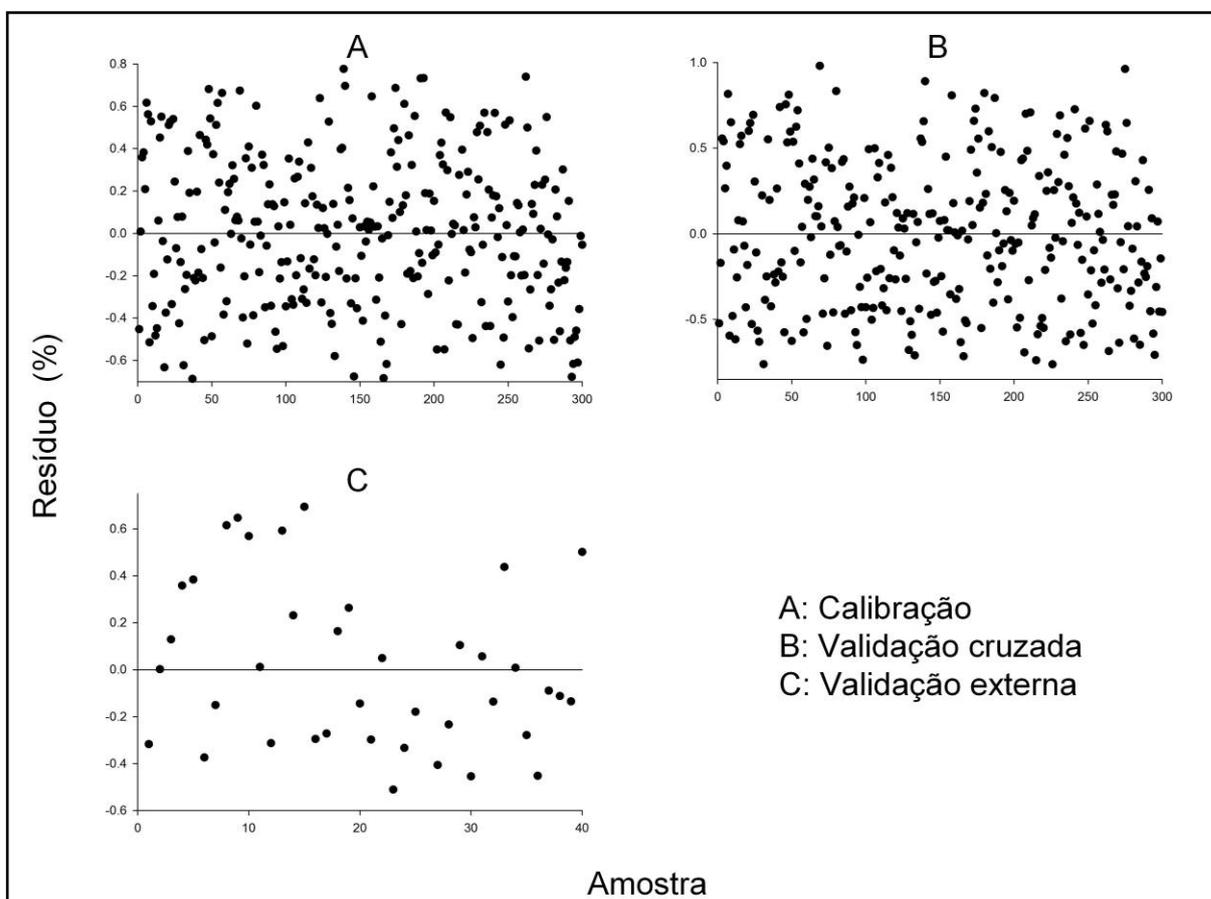


Figura 13 - Gráficos de resíduo para açúcar total.

O intervalo de comprimento de onda entre 1800-2100 nm foi selecionado para construção dos modelos de calibração. Segundo Esteban-Díez; González-Sáiz; Pizarro (2004a) a região espectral entre 1998 e 2008 compreende a banda de vibração e deformação dos grupos OH e CO, sendo estas relacionadas com a absorção de sacarose. Para Lee; Han (2016) a região espectral situada entre 900 e 1500 nm contém informações relevantes para determinação do teor de açúcar em peras coreanas.

Kays; Windham; Barton (1996) relatam que devido à absorção do grupo CH, picos relacionados aos carboidratos ocorrem a 2262 e 2328 nm.

Santos et al. (2016) utilizaram comprimentos de onda de 1877, 1945, 1970 e intervalos entre 1848-1857 e 2000-2008 nm para construir modelos de previsão do

teor de sacarose em café. Esses autores encontraram valor de R^2 igual a 0,929 para o conjunto de predição.

Pan et al. (2015) buscaram determinar o teor de sacarose em fatias de beterraba e em beterraba intacta. Os melhores resultados foram obtidos a partir do alimento em fatias, em que foram utilizados como pré-tratamentos espectrais a primeira derivada e o MSC combinados. Um modelo de calibração com R igual a 0,91 para os conjuntos de calibração e predição foi obtido.

5.8 Açúcar redutor

O teor de açúcar redutor das amostras variou entre 0,09 e 0,43%, em base seca. Junior et al. (2003) obtiveram teor de açúcar redutor entre 0,48 e 0,75%, para cafés arábica crus oriundos de diferentes sistemas de colheita. Já, Knopp; Bytof; Selmar (2006) encontraram teor de 0,013 a 0,045% em café arábica cru obtido em diferentes regiões e por diferentes processamentos.

Na Tabela 6, são apresentados o número de variáveis latentes (VL), os parâmetros de erro e ajuste dos modelos de regressão para os espectros originais e pré-processados.

Tabela 6 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de açúcar redutor

| Pré-processamento | VL | Calibração | | | Validação externa | | |
|-------------------|----|------------|-------|----------|-------------------|-------|-------|
| | | R_c | RMSEC | R_{cv} | RMSECV | R_p | RMSEP |
| Dados originais | 11 | 0,49 | 0,04 | 0,43 | 0,04 | 0,38 | 0,04 |
| Spline | 17 | 0,77 | 0,04 | 0,68 | 0,04 | 0,63 | 0,04 |
| MSC | 10 | 0,82 | 0,03 | 0,79 | 0,03 | 0,72 | 0,03 |
| Derivada segunda | 1 | 0,22 | 0,05 | 0,18 | 0,05 | 0,14 | 0,04 |
| SNV | 14 | 0,74 | 0,03 | 0,63 | 0,04 | 0,60 | 0,03 |

Conforme verificado na Tabela 6, o desempenho do modelo de calibração construído a partir dos dados espectrais pré-processados pelo método MSC foi superior ao demais, apresentado maior valor de R e menor erro de previsão, associado ao uso de 10 variáveis latentes.

Ao contrário do observado para o MSC, dados pré-processados pelo método da derivada tiveram um péssimo desempenho, apresentando baixa capacidade preditiva. Büning-Pfaue et al. (1998) também não obtiveram nenhuma melhoria ao aplicar a derivada segunda aos dados espectrais.

Nas Figuras 14 e 15, são apresentados os valores experimentais e preditos, bem como a distribuição dos resíduos para os dados de açúcar redutor, para o melhor modelo de calibração.

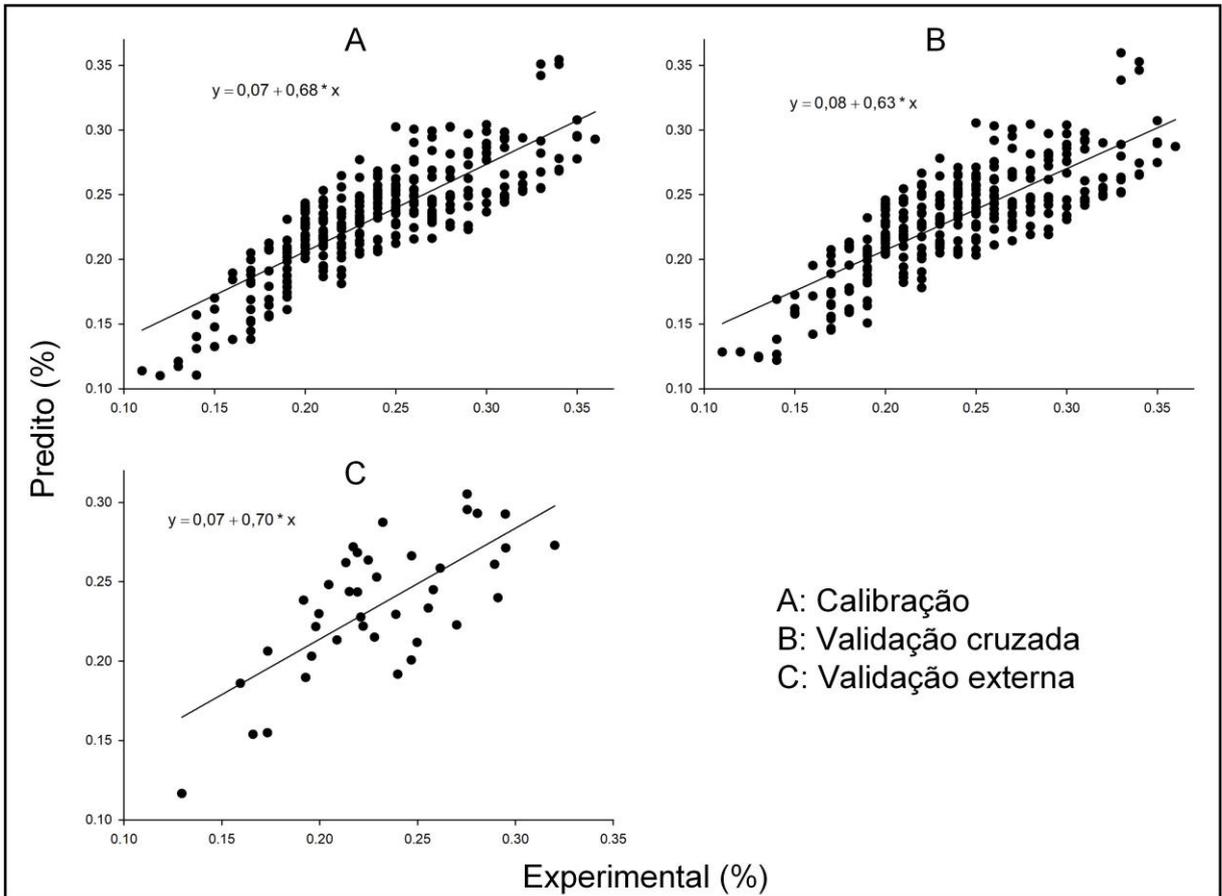


Figura 14 - Valores experimentais e preditos de açúcar redutor.

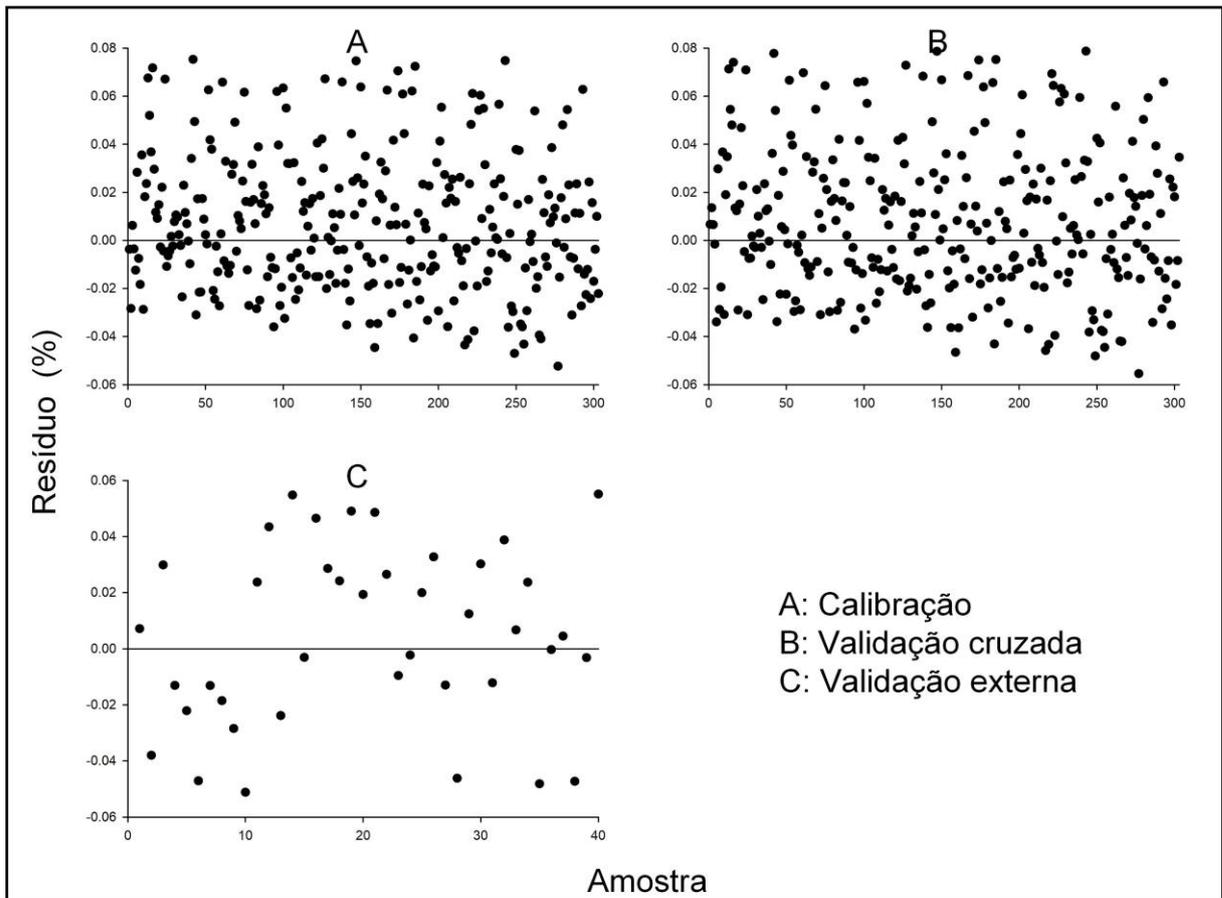


Figura 15 - Gráficos de resíduo para açúcar redutor.

A faixa espectral que melhor se correlacionou com o teor de açúcar redutor das amostras situou-se entre 1000-1250 nm. Fernández-Novales et al. (2009) encontraram comprimentos de onda de 909, 951, 961 e 975 nm com alta correlação com os dados de açúcar redutor de uvas, mosto e vinho. Esses autores encontraram valores de R^2 de 0,96 para a calibração e 0,92 para o conjunto de validação.

Comprimentos de onda entre 948 e 962, bem como entre 999 e 1003 estão bem correlacionados ao teor de açúcar redutor, determinado em vinho branco (FERNÁNDEZ-NOVALES et al., 2008).

Urbano-Cuadrado et al. (2004) determinaram o teor de açúcar redutor em diferentes tipos de vinho, encontrando valor de R^2 igual a 0,712 para o conjunto de validação, ao empregar 12 variáveis latentes no modelo de calibração.

5.9 Condutividade elétrica

As amostras de café apresentaram valor de condutividade elétrica variando entre 96,99 e 230,64 $\mu\text{S}/\text{cm.g}$. Favarin et al. (2004) avaliaram a condutividade elétrica de cafés arábica submetidos a diferentes manejos pós-colheita, obtendo valores entre 123,10 e 205,74 $\mu\text{S}/\text{cm.g}$. Borém et al. (2008) encontraram valores de 85,67 a 230,00 $\mu\text{S}/\text{cm.g}$ para cafés arábica crus submetidos a diferentes métodos de processamento e secagem.

Na Tabela 7, são apresentados o número de variáveis latentes (VL), os parâmetros de erro e ajuste dos modelos de regressão para os espectros originais e pré-processados.

Tabela 7 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de condutividade elétrica

| Pré-processamento | VL | Calibração | | | | Validação externa | |
|-------------------|----|------------|-------|----------|--------|-------------------|-------|
| | | R_c | RMSEC | R_{cv} | RMSECV | R_p | RMSEP |
| Dados originais | 9 | 0,77 | 13,98 | 0,73 | 15,00 | 0,70 | 14,24 |
| Spline | 11 | 0,82 | 11,88 | 0,76 | 13,67 | 0,73 | 13,58 |
| MSC | 9 | 0,78 | 11,06 | 0,74 | 11,90 | 0,72 | 13,77 |
| Derivada segunda | 6 | 0,79 | 12,24 | 0,69 | 14,66 | 0,63 | 15,18 |
| SNV | 10 | 0,80 | 11,13 | 0,75 | 12,34 | 0,72 | 13,80 |

De acordo com a Tabela 7, os diferentes pré-processamentos culminaram em modelos com capacidade preditiva similares, exceto para a derivada segunda. O melhor modelo de calibração, com maior valor de R e menor erro de previsão foi possível com a aplicação do método spline e 11 variáveis latentes.

Nas Figuras 16 e 17 são apresentados os valores experimentais e preditos, bem como a distribuição dos resíduos para os dados de condutividade elétrica, para o melhor modelo de calibração.

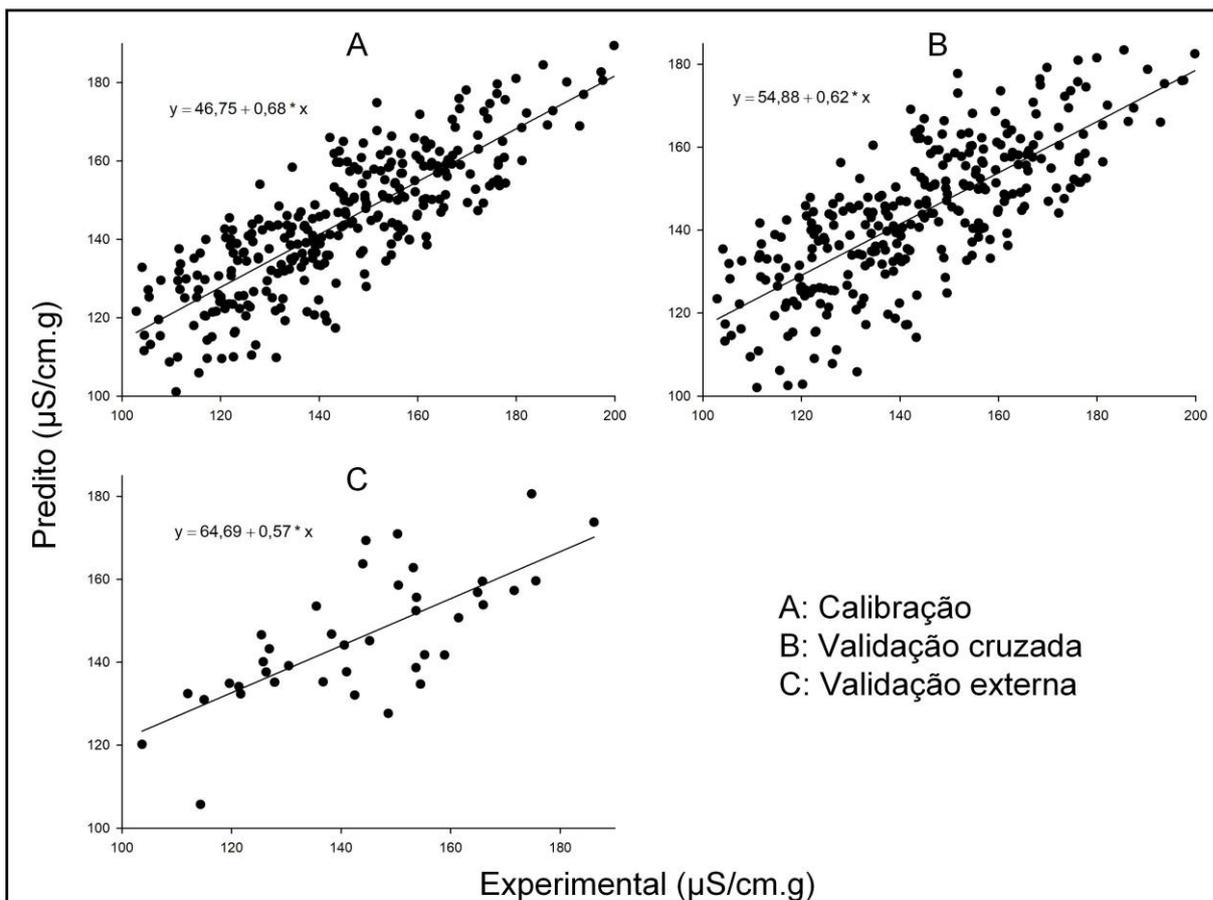


Figura 16 - Valores experimentais e preditos de condutividade elétrica.

A faixa espectral que melhor se correlacionou aos dados de condutividade elétrica estava situada entre 1034 e 1231 nm.

Wang et al. (2014) avaliaram a qualidade de fertilizantes orgânicos comerciais e utilizaram espectroscopia de infravermelho próximo e regressão PLS para previsão da condutividade elétrica de 104 amostras. Os resultados encontrados demonstraram que a técnica foi eficiente para predição da condutividade elétrica com valores de R^2 iguais a 0,99 e 0,74 para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente.

Todorova et al. (2011) avaliaram a condutividade elétrica de amostras de solo e obtiveram valores de R iguais a 0,89 e 0,74 para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente.

Cozzolino et al. (2011) investigaram o uso de NIR para prever o valor de condutividade elétrica em uvas após a homogeneização das bagas, encontrando valor de R^2 igual a 0,77 no conjunto de validação. No entanto, esses autores

ressaltam a dificuldade em atribuir um determinado comprimento de onda às suas respectivas absorções moleculares, principalmente quando se trata de íons em solução que podem interferir nos espectros, especialmente por mudanças na ligação de hidrogênio.

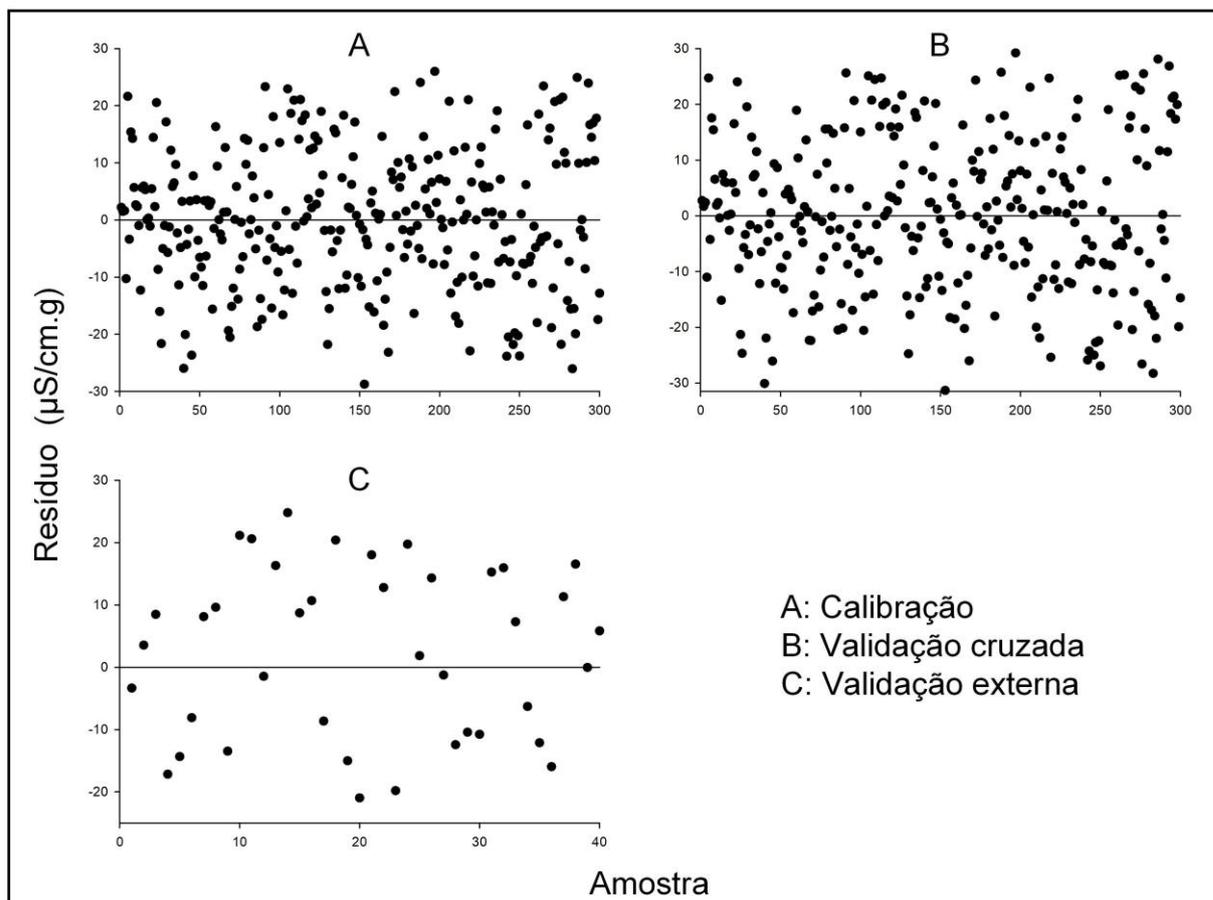


Figura 17 - Gráficos de resíduo para a condutividade elétrica.

5.10 Lixiviação de potássio

Os valores experimentais de lixiviação de potássio situaram-se entre 40,01 e 69,72 ppm. Nobre et al. (2011) avaliaram a lixiviação de potássio de café arábica cru de frutos imaturos, encontrando valores entre 32,7 e 69,0 ppm. Borém et al. (2008) encontraram valores entre 23,33 e 68,33 ppm em cafés arábica crus submetidos a diferentes métodos de processamento e secagem.

Grandes variações nos teores de potássio do café são esperadas, visto que o teor de minerais do café é influenciado pelo tipo de solo e também pelas condições de cultivo (OLIVEIRA et al., 2015).

Na Tabela 8, são apresentados o número de variáveis latentes (VL), os parâmetros de erro e ajuste dos modelos de regressão para os espectros originais e pré-processados.

Tabela 8 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de lixiviação de potássio

| Pré-processamento | VL | Calibração | | | Validação externa | | |
|-------------------|----|----------------|-------|-----------------|-------------------|----------------|-------|
| | | R _c | RMSEC | R _{cv} | RMSECV | R _p | RMSEP |
| Dados originais | 10 | 0,66 | 4,70 | 0,62 | 4,92 | 0,58 | 6,08 |
| Spline | 15 | 0,81 | 3,53 | 0,76 | 3,92 | 0,73 | 5,23 |
| MSC | 14 | 0,79 | 3,85 | 0,72 | 4,32 | 0,67 | 5,61 |
| Derivada segunda | 3 | 0,58 | 4,71 | 0,51 | 4,98 | 0,47 | 6,60 |
| SNV | 14 | 0,8 | 3,59 | 0,75 | 3,99 | 0,71 | 5,24 |

Conforme Tabela 8, o uso do método de pré-processamento spline proporcionou um modelo de calibração com melhor capacidade de previsão para os valores de lixiviação de potássio, tendo esse apresentado maior valor de R e menor erro de previsão, com o uso de 15 variáveis latentes.

A região compreendida entre 1231 e 1721 nm apresentou a maior correlação com os dados de lixiviação de potássio, e portanto, foi utilizada na construção dos modelos de calibração.

A natureza inorgânica dos minerais parece ser um fator limitante ao uso da técnica NIR. No entanto, acredita-se que a previsão de minerais por meio do NIR pode ser possível dada a associação desses elementos com elementos orgânicos dos alimentos (GIVENS; DEAVILLE, 1999; BÜNING-PFAUE, 2003; DI et al., 2009; MANLEY, 2014).

Na Figura 18, são apresentados os valores experimentais e preditos de lixiviação de potássio e na Figura 19, são apresentados os resíduos para o melhor modelo de calibração.

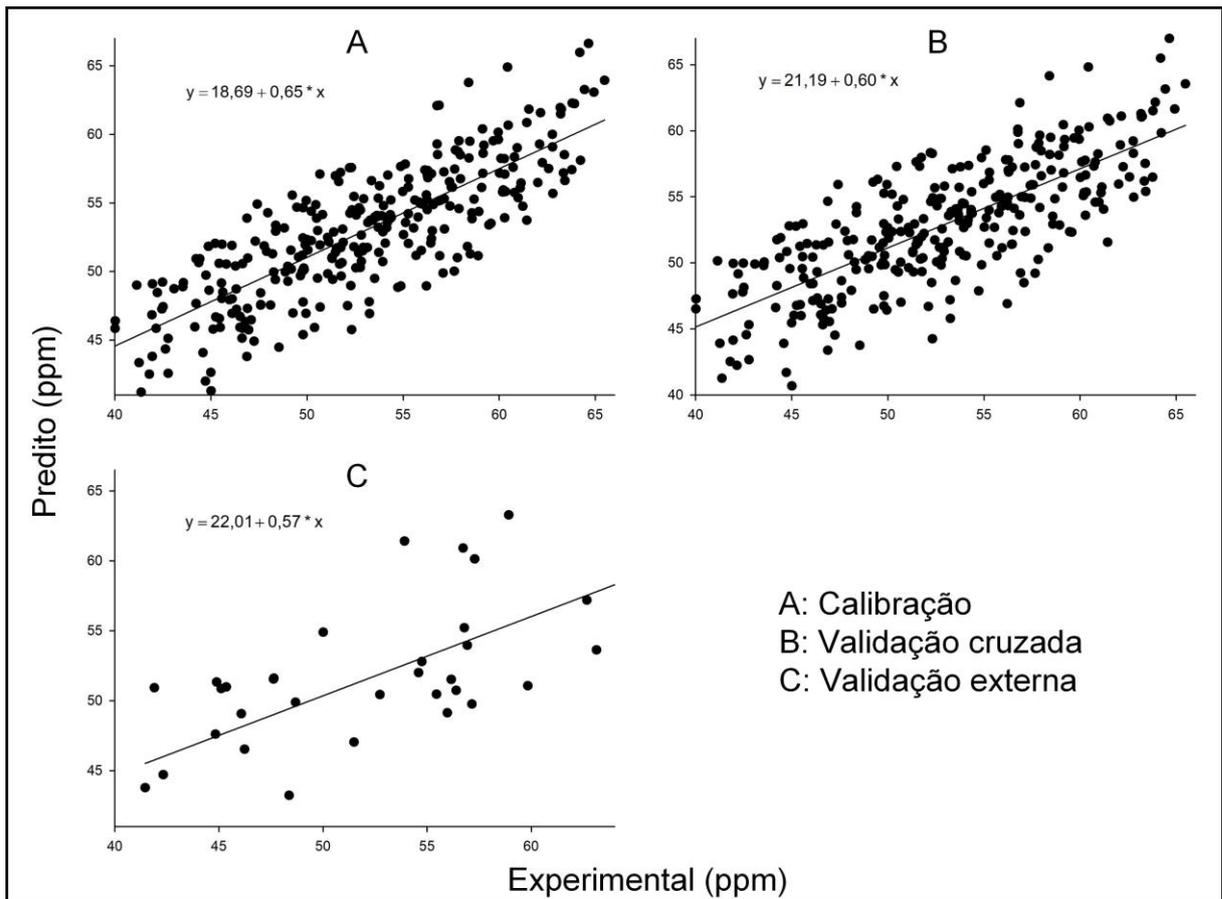


Figura 18 - Valores experimentais e preditos de lixiviação de potássio.

Cozzolino et al. (2011) utilizaram NIR para determinar o teor de diversos minerais em uvas homogêneas. Para o potássio, obtiveram valores de R^2 iguais a 0,78 e 0,45 para os conjuntos de validação cruzada e predição, respectivamente.

Lucas et al. (2008) determinaram o teor de potássio em queijo fresco e encontraram valor de R^2 igual a 0,79 e 0,78 para os conjuntos de validação cruzada e validação externa, respectivamente.

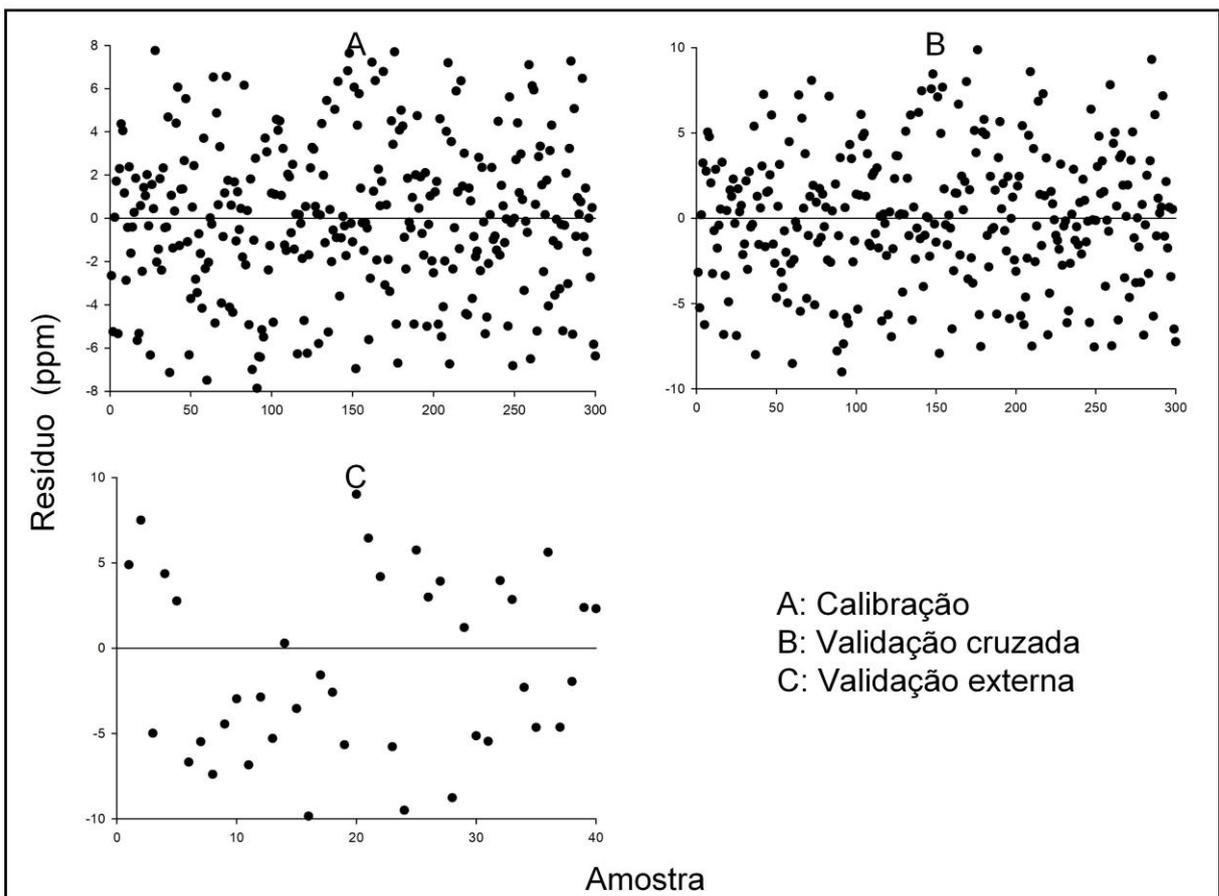


Figura 19 - Gráficos de resíduo para a lixiviação de potássio.

5.11 Compostos fenólicos totais

Os valores experimentais de compostos fenólicos totais encontrados situaram-se na faixa de 4,10 a 5,70 g EAG/100 g de amostra, em base seca. Abrahão et al. (2010) encontraram valores entre 4,77 e 5,43 g EAG /100 g de café arábica cru com padrão de qualidade mole e rio, respectivamente.

Na Tabela 9, são apresentados o número de variáveis latentes (VL), os parâmetros de erro e ajuste dos modelos de regressão para os espectros originais e pré-processados.

Tabela 9 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise de compostos fenólicos totais

| Pré-processamento | VL | Calibração | | | | Validação externa | |
|-------------------|----|----------------|-------|-----------------|--------|-------------------|-------|
| | | R _c | RMSEC | R _{cv} | RMSECV | R _p | RMSEP |
| Dados originais | 15 | 0,73 | 0,14 | 0,64 | 0,16 | 0,60 | 0,13 |
| Spline | 14 | 0,69 | 0,14 | 0,63 | 0,15 | 0,60 | 0,17 |
| MSC | 15 | 0,74 | 0,14 | 0,68 | 0,15 | 0,65 | 0,13 |
| Derivada segunda | 3 | 0,52 | 0,17 | 0,42 | 0,18 | 0,36 | 0,15 |
| SNV | 13 | 0,70 | 0,15 | 0,62 | 0,16 | 0,61 | 0,13 |

De acordo com a tabela 9, o modelo de calibração construído a partir dos dados espectrais pré-processados pelo método MSC resultou em um maior valor de R e menor erro de previsão, sendo este construído a partir de 15 variáveis latentes.

Para construção dos modelos de calibração foi utilizada a região espectral compreendida entre 1332 a 1974 nm. A faixa espectral utilizada está próxima à encontrada por Zhang et al. (2008) que relataram bandas altamente correlacionadas aos compostos fenólicos em comprimentos de onda de 1360 e 1656, além de bandas em 1256, 1630 e 2140 nm. Além disso, regiões em 1130, 1652 e 2118 nm são as que mais se correlacionam com a absorção de ácidos clorogênicos (PIZARRO et al., 2007).

Páscoa; Magalhães; Lopes (2013) construíram um modelo de calibração para prever o conteúdo de compostos fenólicos totais em amostras de café expresso. Esses autores obtiveram valor de R² igual a 0,948 para o conjunto de previsão, a partir do modelo elaborado com seis variáveis latentes e região espectral compreendida entre 1492 e 1869 nm.

Dykes et al. (2014) avaliaram a capacidade preditiva do modelo de calibração em estimar o valor de fenólicos totais em sementes de sorgo, encontrando valor de R igual a 0,98 para o conjunto de validação. Já, Cozzolino et al. (2004) encontraram valor de R² igual a 0,91 para o conjunto de calibração, ao construir modelos de previsão para compostos fenólicos em vinho tinto, no entanto, amostras externas não foram utilizadas para validação.

Na Figura 20, são apresentados os valores preditos e experimentais e na Figura 21, são mostrados os resíduos para o modelo de calibração.

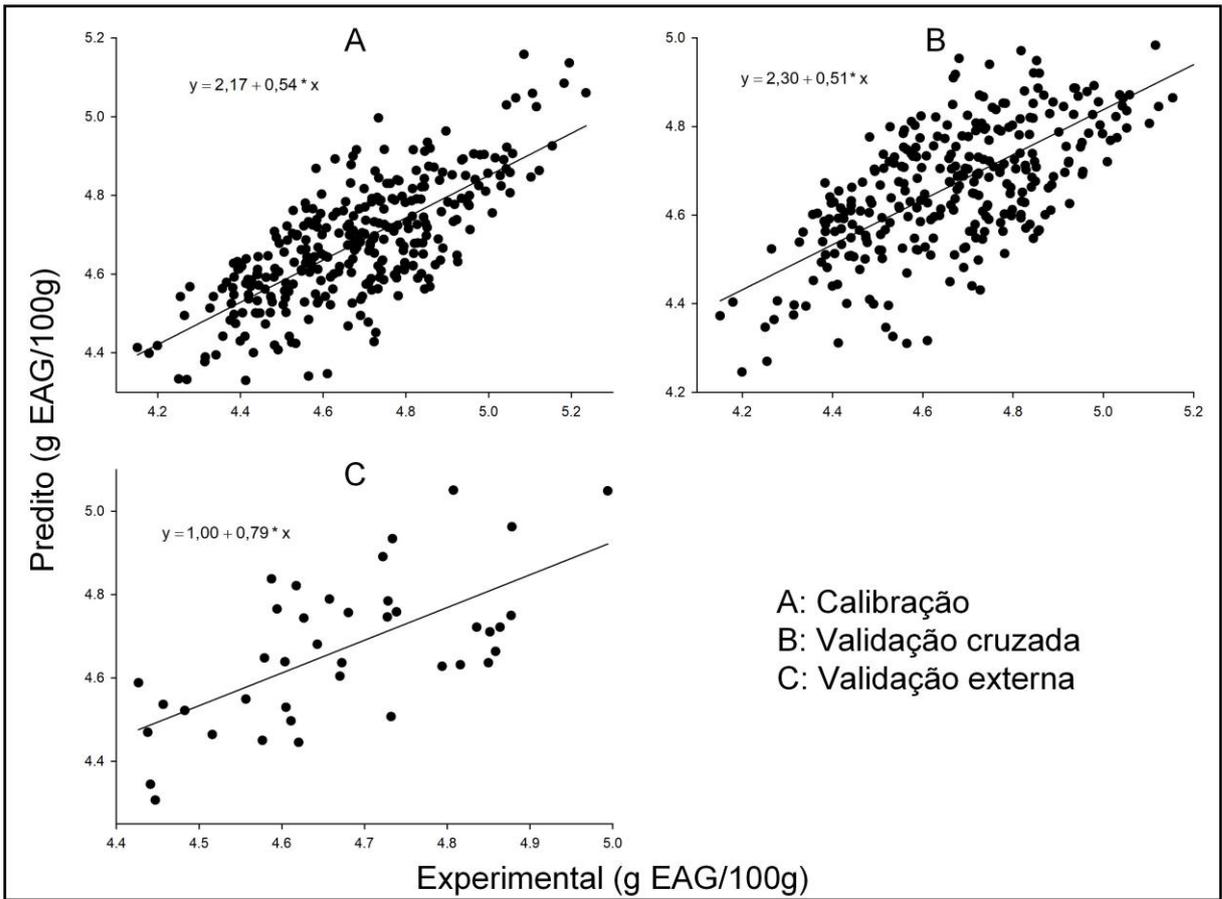


Figura 20 - Valores experimentais e preditos de compostos fenólicos totais.

Schulz et al. (1999), trabalhando com análise de fenólicos totais em chá verde encontraram valor de R^2 igual a 0,67 para o conjunto de validação cruzada, contudo também não realizaram a etapa de validação do modelo.

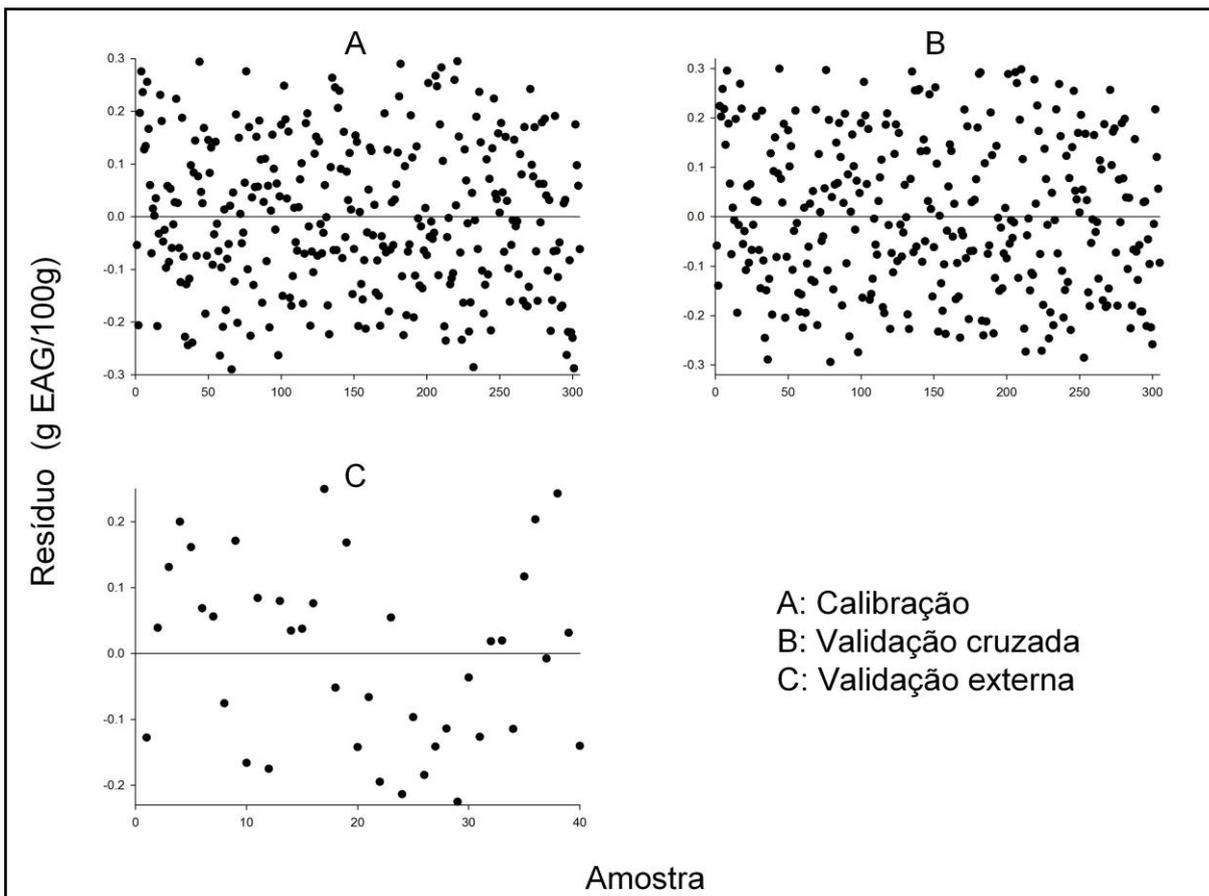


Figura 21 - Gráficos de resíduo para compostos fenólicos totais.

5.12 Análise sensorial

A nota sensorial global, dada pela soma das notas individuais referentes a cada atributo avaliado pelos provadores, foi utilizada para construção de modelos de calibração. Nesse processo foram utilizadas 60 amostras, sendo 48 delas inseridas no conjunto de calibração e 12 utilizadas para validação externa do modelo. As notas sensoriais variaram entre 75,57 e 90,07 pontos.

Na Tabela 10, são apresentados o número de variáveis latentes (VL), os parâmetros de erro e ajuste dos modelos de regressão para os espectros originais e pré-processados.

Tabela 10 - Comparação dos resultados obtidos a partir dos dados pré-processados e originais para análise sensorial

| Pré-processamento | VL | Calibração | | | Validação externa | | |
|-------------------|----|----------------|-------|-----------------|-------------------|----------------|-------|
| | | R _c | RMSEC | R _{cv} | RMSECV | R _p | RMSEP |
| Dados originais | 9 | 0,95 | 0,49 | 0,88 | 1,31 | 0,85 | 1,39 |
| Spline | 7 | 0,92 | 1,05 | 0,88 | 1,31 | 0,86 | 1,43 |
| MSC | 7 | 0,96 | 0,75 | 0,90 | 1,19 | 0,87 | 1,30 |
| Derivada segunda | 12 | 0,93 | 0,77 | 0,88 | 1,28 | 0,85 | 1,55 |
| SNV | 7 | 0,96 | 0,71 | 0,91 | 1,15 | 0,89 | 1,16 |

De acordo com a Tabela 10, os diferentes pré-processamentos espectrais culminaram em modelos de calibração com capacidades preditivas semelhantes. Contudo, o método SNV proporcionou um modelo um pouco mais robusto em relação aos demais, com maior valor de R e menor erro de previsão, a partir de sete variáveis latentes.

Na Figura 22, são apresentados os valores experimentais e preditos para a nota sensorial global e na Figura 23, é apresentada a distribuição dos resíduos, para o melhor modelo de calibração.

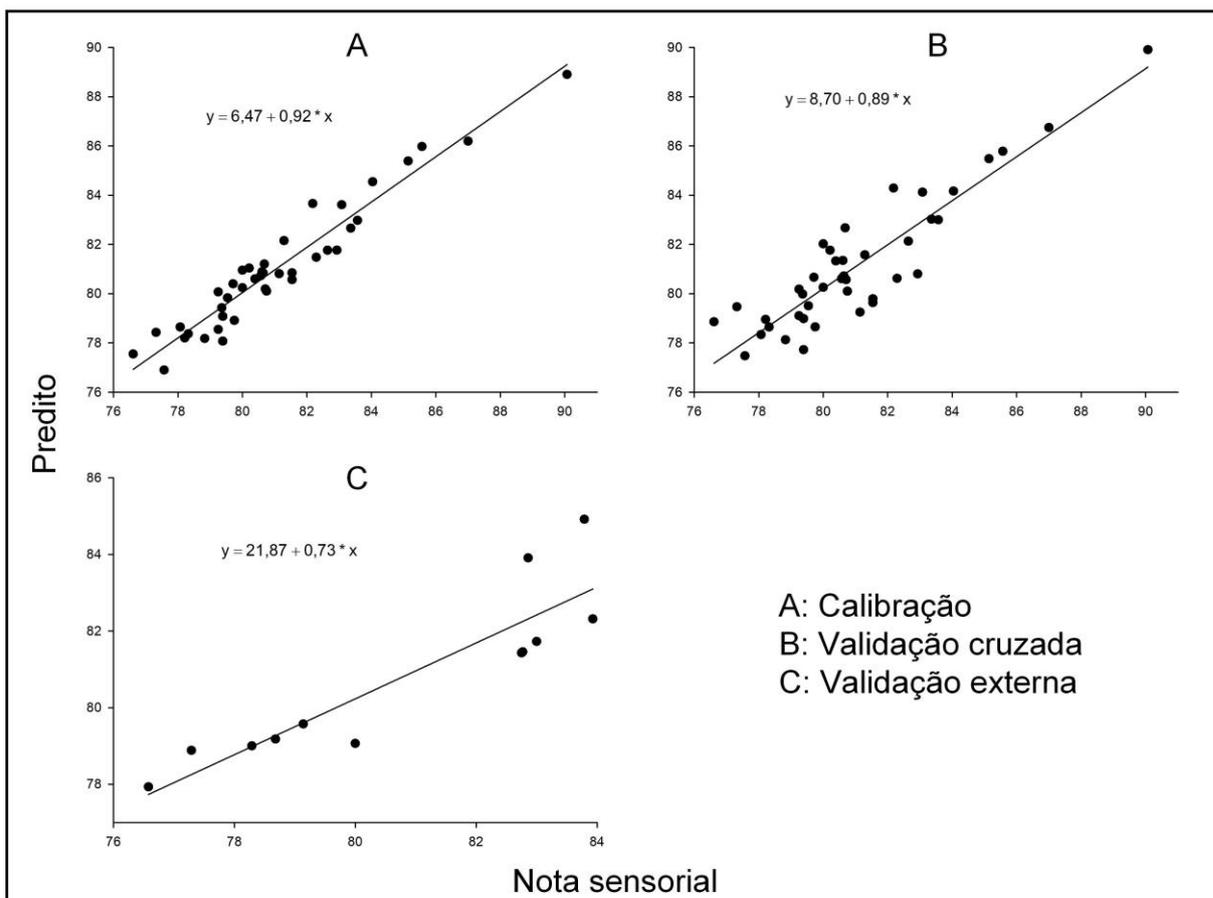


Figura 22 - Valores experimentais e preditos para a nota sensorial global.

Para construção do modelo de calibração foi utilizada a faixa espectral de 1225 a 1622 nm.

Na literatura foram encontrados autores que também avaliaram sensorialmente amostras da bebida café e buscaram modelos de calibração que pudessem ser utilizados na previsão de diversas propriedades sensoriais.

Resultado semelhante ao deste trabalho foi obtido por Tolessa et al. (2016), que desenvolveram modelos para determinar atributos de qualidade do café. Para a qualidade global esses autores encontraram valor de R^2 igual a 0,81 para a validação cruzada e R de 0,90 para o conjunto de predição. As faixas espectrais mais relacionadas aos dados de qualidade global situaram-se ente 1118 a 1173 e 1245 a 2262 nm.

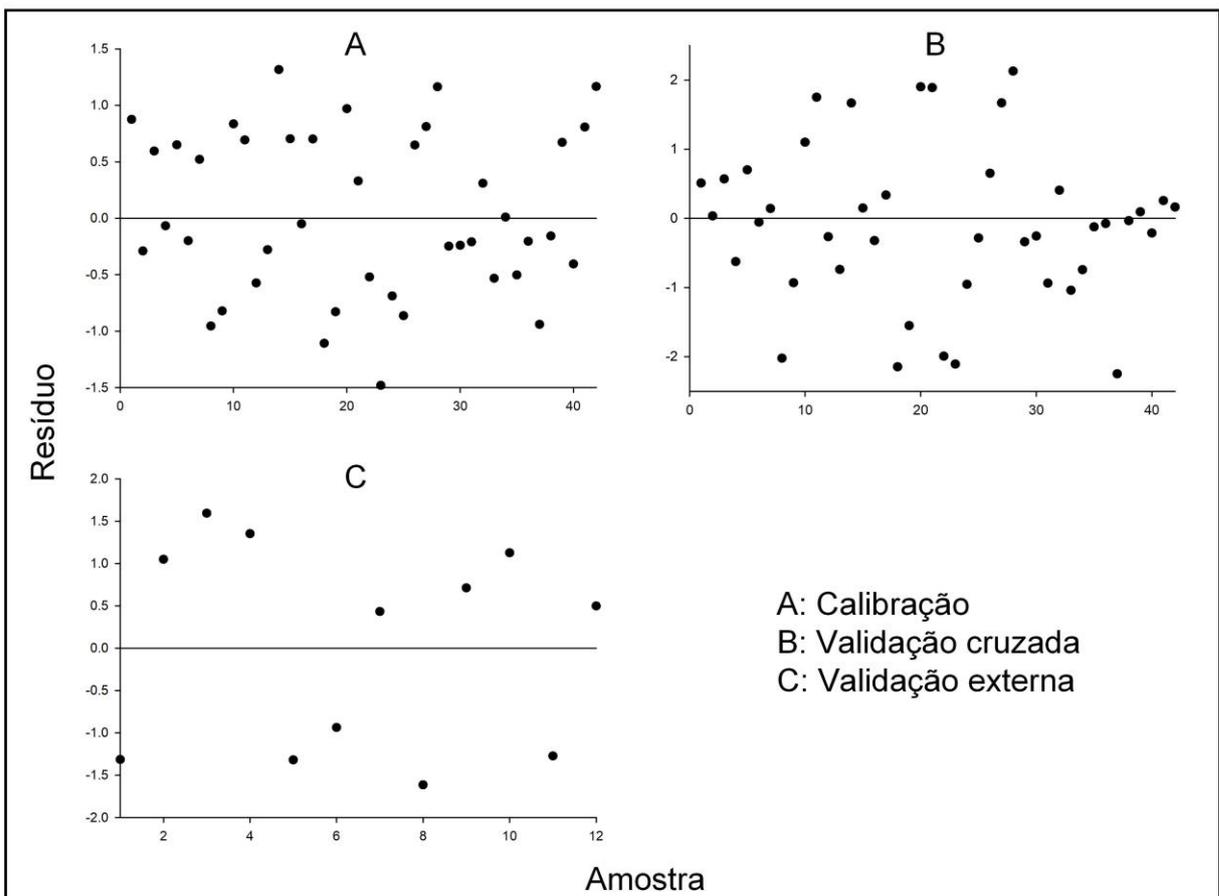


Figura 23 - Gráficos de resíduo para a nota sensorial global.

Ribeiro; Ferreira; Salva (2011) utilizaram PLS para desenvolver modelos de calibração para prever valores de diversas características sensoriais da bebida, bem como de sua qualidade global. Esses autores relatam para a qualidade global, um valor de R igual a 0,91, para a validação cruzada, sendo o modelo construído com oito variáveis latentes.

5.13 Valores de t_{bias}

Os valores de t_{bias} , para cada análise, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de t_{bias} e probabilidade para as análises físico-químicas e sensorial das amostras de café

| Análise | t_{bias} | Valor p |
|----------------------------|--------------------|---------|
| Umidade | 2,30* | 0,01 |
| Sólidos solúveis totais | 0,28 ^{ns} | 0,39 |
| pH | 0,82 ^{ns} | 0,21 |
| Acidez total titulável | 0,87 ^{ns} | 0,19 |
| Açúcar total | 0,15 ^{ns} | 0,44 |
| Açúcar redutor | 0,93 ^{ns} | 0,18 |
| Condutividade elétrica | 1,16 ^{ns} | 0,13 |
| Lixiviação de potássio | 1,47 ^{ns} | 0,07 |
| Compostos fenólicos totais | 0,18 ^{ns} | 0,43 |
| Sensorial | 0,07 ^{ns} | 0,47 |

* significativo ao nível de 5% de significância, pelo teste t.

^{ns} não significativo ao nível de 5% de significância, pelo teste t.

Como verificado na Tabela 11, o valor de t_{bias} foi não significativo para todas as análises realizadas, exceto para a umidade. Quando bias é significativo significa que erros sistemáticos podem estar incluídos no modelo multivariado, portanto, o modelo desenvolvido para a umidade não pode ser considerado adequado para análise das amostras de café.

6 CONCLUSÃO

As amostras de café arábica apresentaram altas notas sensoriais, indicando boa qualidade da bebida.

A espectroscopia NIR apresenta potencial para ser utilizada na determinação das propriedades físico-químicas e qualidade da bebida do café, no entanto, para a análise de umidade a correlação não foi satisfatória, além de apresentar viés significativo.

As técnicas de pré-processamento se mostraram úteis para construção de modelos de calibração com melhor capacidade preditiva.

Os resultados obtidos para a predição da nota sensorial global indicam que a técnica NIR pode auxiliar na classificação da bebida de forma fácil, econômica e objetiva.

A partir dos modelos de calibração, simultâneas propriedades físico-químicas e nota sensorial do café podem ser determinadas de forma rápida e não destrutiva.

7 REFERÊNCIAS

- ABIC. **Associação Brasileira da Indústria de Café**. Disponível em: <<http://abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/>>. Acesso em: 10 jan. 2018.
- ABIC. **Associação Brasileira da Indústria do Café**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38#61>>. Acesso em: 22 ago. 2017.
- ABRAHÃO, S. A.; PEREIRA, R. G. F. A.; DUARTE, S. M. S.; LIMA, A. R.; ALVARENGA, D. J.; FERREIRA, E. B. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café (*Coffea arabica* L.). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 2, p. 414–420, 2010.
- ACOSTA-ESTRADA, B. A.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A.; SERNA-SALDÍVAR, S. O. Bound phenolics in foods, a review. **Food Chemistry**, v. 152, p. 46–55, 2014.
- AL-SHERAJI, S. H.; ISMAIL, A.; MANAP, M. Y.; MUSTAFA, S.; YUSOF, R. M.; HASSAN, F. A. Prebiotics as functional foods: A review. **Journal of Functional Foods**, v. 5, n. 4, p. 1542–1553, 2013.
- ALANDER, J. T.; BOCHKO, V.; MARTINKAUPPI, B.; SARANWONG, S.; MANTERE, T. A Review of Optical Nondestructive Visual and Near-Infrared Methods for Food Quality and Safety. **International Journal of Spectroscopy**, v. 2013, p. 1–36, 2013.
- ALESSANDRINI, L.; ROMANI, S.; PINNAVAIA, G.; ROSA, M. D. Near infrared spectroscopy: An analytical tool to predict coffee roasting degree. **Analytica Chimica Acta**, v. 625, n. 1, p. 95–102, 2008.
- ALVES, R. C.; CASAL, S.; ALVES, M. R.; OLIVEIRA, M. B. Discrimination between arabica and robusta coffee species on the basis of their tocopherol profiles. **Food Chemistry**, v. 114, n. 1, p. 295–299, 2009.
- ALVES, R.; PAULA, D. O.; SANTOS, E. D. S.; PINTO, L. F.; BORGES, F.; PAULA, A.; RODRIGUES, M. R.; CÉSAR, B.; SALLES, C.; MARIS, S. Determinação da atividade antioxidante In vitro das bebidas de café e chás verde e preto. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 36, n. 2, p. 167–171, 2015.
- AMSTALDEN, L. C.; LEITE, F.; MENEZES, H. C. Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução/espectrometria de massas empregando um amostrador automático de “headspace”. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 21, n. 1, p. 123–128, 2001.

- ANDUEZA, S.; MAEZTU, L.; PASCUAL, L.; IBÁÑEZ, C.; PEÑA, M. P.; CID, C. Influence of extraction temperature on the final quality of espresso coffee. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, p. 240–248, 2003.
- ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Determination of edible oil parameters by near infrared spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 596, n. 2, p. 330–337, 2007.
- BALLESTEROS, L. F.; RAMIREZ, M. J.; ORREGO, C. E.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Optimization of autohydrolysis conditions to extract antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Journal of Food Engineering**, v. 199, p. 1–8, 2017a.
- BALLESTEROS, L. F.; RAMIREZ, M. J.; ORREGO, C. E.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials. **Food Chemistry**, v. 237, p. 623–631, 2017b.
- BARBIN, D. F.; FELICIO, A. L. de S. M.; SUN, D. W.; NIXDORF, S. L.; HIROOKA, E. Y. Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview. **Food Research International**, v. 61, p. 23–32, 2014.
- BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n. 5, p. 772–777, 1989.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. Coffee, Tea, Cocoa. In: Belitz, H., Grosch, W., Schieberle, P. **Food Chemistry**, 4^a ed., Springer, 2009, p. 938–970.
- BERBERT, P. A.; QUEIROZ, D. M.; SOUSA, E. F.; MOLINA, M. B.; MELO, E. C.; FARONI, L. R. D. Dielectric properties of parchment coffee. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 80, n. 1, p. 65–80, 2001.
- BICHO, N. C.; LEITÃO, A. E.; RAMALHO, J. C.; LIDON, F. C. Identification of chemical clusters discriminators of the roast degree in Arabica and Robusta coffee beans. **European Food Research and Technology**, v. 233, n. 2, p. 303–311, 2011.
- BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: A rapid-response analytical tool. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 240–250, 2002.
- BORÉM, F. M.; CORADI, P. C.; SAATH, R.; OLIVEIRA, J. A. Qualidade do café natural e despulpado após secagem em terreiro e com altas temperaturas. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1609–1615, 2008.

BORÉM, F. M.; RIBEIRO, R. C. D. M. S.; CORRÊA, P. C.; PEREIRA, R. G. F. a. Propriedades térmicas de cinco variedades de café cereja descascado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 3, p. 475–480, 2002.

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

BÜNING-PFAUE, H. Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 107–115, 2003.

BÜNING-PFAUE, H.; HARTMANN, R.; KEHRAUS, J. H. S.; URBAN, C. NIR spectrometric analysis of food. Methodical development and achievable performance values. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 360, n. 7, p. 832–835, 1998.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis**, 3. ed. CRC Press, 2007. v. 35, 836p.

PIZARRO, C.; ESTEBAN-DÍEZ, I.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M. Mixture resolution according to the percentage of robusta variety in order to detect adulteration in roasted coffee by near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 585, p. 266–276, 2007.

CAI, J.; CHEN, Q.; WAN, X.; ZHAO, J. Determination of total volatile basic nitrogen (TVB-N) content and Warner-Bratzler shear force (WBSF) in pork using Fourier transform near infrared (FT-NIR) spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1354–1360, 2011.

CAMPS, C.; CHRISTEN, D. Non-destructive assessment of apricot fruit quality by portable visible-near infrared spectroscopy. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 6, p. 1125–1131, 2009.

CANECA, A. R.; PIMENTEL, M. F.; GALVÃO, R. K. H.; DA MATTA, C. E.; DE CARVALHO, F. R.; RAIMUNDO, I. M.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J. J. R. Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-engine lubricating oils. **Talanta**, v. 70, n. 2, p. 344–352, 2006.

CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S. J. R.; CHALFOUN, S. M.; BOTREL, N.; JUNIOR, E. S. G. J. Relação entre a composição físico-química e química do grão beneficiado e a qualidade de bebida do café - Atividades de polifenoloxidase e peroxidase, índice de coloração de acidez. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 29, n. 3, p. 449–454, 1994.

CASALE, M.; SIMONETTI, R. Review: Near infrared spectroscopy for analysing olive oils. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 22, n. 2, p. 59–80, 2014.

CAVACO, A. M.; PINTO, P.; ANTUNES, M. D.; SILVA, J. M. da; GUERRA, R. “Rocha” pear firmness predicted by a Vis/NIR segmented model. **Postharvest Biology and Technology**, v. 51, n. 3, p. 311–319, 2009.

CEN, H.; HE, Y. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. **Trends in Food Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 72–83, 2007.

CHEN, J.; REN, X.; ZHANG, Q.; DIAO, X.; SHEN, Q. Determination of protein, total carbohydrates and crude fat contents of foxtail millet using effective wavelengths in NIR spectroscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 58, n. 2, p. 241–247, 2013.

CHEN, Q.; ZHAO, J.; FANG, C. H.; WANG, D. Feasibility study on identification of green, black and Oolong teas using near-infrared reflectance spectroscopy based on support vector machine (SVM). **Spectrochimica Acta Part A**, v. 66, n. 3, p. 568–574, 2007.

CHEN, Q.; ZHAO, J.; LIU, M.; CAI, J.; LIU, J. Determination of total polyphenols content in green tea using FT-NIR spectroscopy and different PLS algorithms. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 46, n. 3, p. 568–573, 2008.

CHEN, S.; ZHANG, F.; NING, J.; LIU, X.; ZHANG, Z.; YANG, S. Predicting the anthocyanin content of wine grapes by NIR hyperspectral imaging. **Food Chemistry**, v. 172, p. 788–793, 2015.

CLARKE, R. J. Water and Mineral Contents. In: **Coffee: chemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985. p. 42–82.

CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates—nature, occurrence and dietary burden. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, n. 3, p. 362–372, 1999.

CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento**. Acompanhamento da safra brasileira café. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/18_01_24_17_34_27_cafe_janeiro2018.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2018.

COSTA, R. C.; LIMA, K. M. G. Prediction of parameters (soluble solid and pH) in intact plum using nir spectroscopy and wavelength selection. **Journal of the**

Brazilian Chemical Society, v. 24, n. 8, p. 1351–1356, 2013.

COZZOLINO, D.; CYNKAR, W.; SHAH, N.; SMITH, P. Quantitative analysis of minerals and electric conductivity of red grape homogenates by near infrared reflectance spectroscopy. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 77, n. 1, p. 81–85, 2011.

COZZOLINO, D.; KWIATKOWSKI, M. J.; PARKER, M.; CYNKAR, W. U.; DAMBERGS, R. G.; GISHEN, M.; HERDERICH, M. J. Prediction of phenolic compounds in red wine fermentations by visible and near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 513, n. 1, p. 73–80, 2004.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods , including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Pure & Applied Chemistry**, v. 391, n. 10, p. 105–126, 1999.

DAGLIA, M.; PAPETTI, A.; GREGOTTI, C.; BERTÈ, F.; GAZZANI, G. In Vitro Antioxidant and ex Vivo Protective Activities of Green and Roasted Coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1449–1454, maio 2000.

DI, W.; YONG, H.; JIAHUI, S.; SHUIJUAN, F. Exploring near and midinfrared spectroscopy to predict trace iron and zinc contents in powdered milk. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 1697–1704, 2009.

DONG, W.; HU, R.; CHU, Z.; ZHAO, J.; TAN, L. Effect of different drying techniques on bioactive components, fatty acid composition, and volatile profile of robusta coffee beans. **Food Chemistry**, v. 234, p. 121–130, 2017.

DOWNEY, G.; BRIANDET, R.; WILSON, R. H.; KEMSLEY, E. K. Near and Mid Infrared Spectroscopies in food authentication: coffee varietal identification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 11, p. 4357–4361, 1997.

DYKES, L.; HOFFMANN, L.; PORTILLO-RODRIGUEZ, O.; ROONEY, W. L.; ROONEY, L. W. Prediction of total phenols, condensed tannins, and 3-deoxyanthocyanidins in sorghum grain using near-infrared (NIR) spectroscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 60, n. 1, p. 138–142, 2014.

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

EDZUAN, A. M. F.; MAJID, N. A. A.; BONG, H. L. Physical and chemical property

changes of coffee beans during roasting. **American Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3A, p. 56–60, 2015.

ELMASRY, G.; KAMRUZZAMAN, M.; SUN, D.-W.; ALLEN, P. Principles and applications of hyperspectral imaging in quality evaluation of agro-food products: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, n. 11, p. 999–1023, 2012.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488–495, 2012.

ESTEBAN-DÍEZ, I.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M.; PIZARRO, C. Prediction of sensory properties of espresso from roasted coffee samples by near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 525, n. 2, p. 171–182, 2004a.

ESTEBAN-DÍEZ, I.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M.; PIZARRO, C. An evaluation of orthogonal signal correction methods for the characterisation of arabica and robusta coffee varieties by NIRS. **Analytica Chimica Acta**, v. 514, n. 1, p. 57–67, 2004b.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 23–36, 2006.

FARAH, A.; MONTEIRO, M. C.; CALADO, V.; FRANCA, A. S.; TRUGO, L. C. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 373–380, 2006.

FASSIO, L. O.; MALTA, M.; CARVALHO, G.; LISKA, G.; LIMA, P.; PIMENTA, C. Sensory description of Cultivars (*Coffea arabica* L.) resistant to rust and its correlation with caffeine, trigonelline, and chlorogenic acid compounds. **Beverages**, v. 2, n. 1, p. 1–12, 2016.

FAVARIN, J. L.; GNACCARINI VILLELA, A. L.; DUARTE MORAES, M. H.; CARMIGNANI PESCARIN CHAMMA, H. M.; DIAS COSTA, J.; DOURADO-NETO, D. Qualidade da bebida de café de frutos cereja submetidos a diferentes manejos pós-colheita. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, n. 2, p. 187–192, 2004.

FERNANDES, S. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; PINTO, N. A. V. D.; NERY, M. C.; PÁDUA, F. R. M. de. Constituintes químicos e teor de extrato aquoso de cafés arábica (*Coffea arabica* L.) e conilon (*Coffea canephora* Pierre) torrados. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, n. 5, p. 1076–1081, 2003.

FERNÁNDEZ-NOVALES, J.; LÓPEZ, M. I.; SÁNCHEZ, M. T.; GARCÍA, J. A.; MORALES, J. A feasibility study on the use of a miniature fiber optic NIR

spectrometer for the prediction of volumic mass and reducing sugars in white wine fermentations. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 3, p. 325–329, 2008.

FERNÁNDEZ-NOVALES, J.; LÓPEZ, M. I.; SÁNCHEZ, M. T.; MORALES, J.; GONZÁLEZ-CABALLERO, V. Shortwave-near infrared spectroscopy for determination of reducing sugar content during grape ripening, winemaking, and aging of white and red wines. **Food Research International**, v. 42, n. 2, p. 285–291, 2009.

FERRÃO, M. F.; CARVALHO, C. W.; MÜLLER, E. I.; DAVANZO, C. U. Determinação simultânea dos teores de cinza e proteína em farinha de trigo empregando NIR-PLS e DRIFT-PLS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 3, p. 333–340, 2004.

FERREIRA, G. F. P.; NOVAES, Q. S.; MALTA, M. R.; SOUZA, S. E. Quality of coffee produced in the southwest region of Bahia, Brazil subjected to different forms of processing and drying. **African Journal of Agricultural Research**, v. 8, n. 20, p. 2334–2339, 2013.

FEUDALE, R.; WOODY, N.; TAN, H.; MYLES, A.; BROWN, S.; FERRE, J. Transfer of multivariate calibration models: a review. **Chemometrics and Intelligent Laboratory System**, v. 64, p. 181–192, 2002.

FILHO, T. L.; DELLA LUCIA, S. M.; SARAIVA, S. H.; LIMA, R. M. Características físico-químicas de bebidas de café tipo expresso preparadas a partir de blends de café arábica e conilon. **Revista Ceres**, v. 62, n. 4, p. 333–339, 2015.

FLORES, K.; SÁNCHEZ, M. T.; PÉREZ-MARÍN, D.; GUERRERO, J. E.; GARRIDO-VARO, A. Feasibility in NIRS instruments for predicting internal quality in intact tomato. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 2, p. 311–318, 2009.

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

FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; MENDONÇA, J. C. F.; SILVA, X. A. Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. **Food Chemistry**, v. 90, n. 1–2, p. 89–94, 2005.

FUJIOKA, K.; SHIBAMOTO, T. Chlorogenic acid and caffeine contents in various commercial brewed coffees. **Food Chemistry**, v. 106, n. 1, p. 217–221, 2008.

GAUTAM, R.; VANGA, S.; ARIESE, F.; UMAPATHY, S. Review of multidimensional

data processing approaches for Raman and infrared spectroscopy. **EPJ Techniques and Instrumentation**, v. 2, n. 1, p. 8, 2015.

GAUTZ, L. D.; SMITH, V. E.; BITTENBENDER, H. C. Measuring Coffee Bean Moisture Content. **Cooperative extension service**, p. 1–3, 2008.

GELADI, P.; MACDOUGALL, D.; MARTENS, H. Correction for near-infrared reflectance spectra of meat. **Applied Spectroscopy**, v. 39, n. 3, p. 491–500, 1985.

GINZ, M.; BALZER, H. H.; BRADBURY, A. G. W.; MAIER, H. G.; GINZ, M.; MAIER, H. G.; BALZER, H. H.; BRADBURY, A. G. W. Formation of aliphatic acids by carbohydrate degradation during roasting of coffee. **Eur Food Res Technol**, v. 211, p. 404–410, 2000.

GIVENS, D. I.; DEAVILLE, E. R. The current and future role of near infrared reflectance spectroscopy in animal nutrition: a review. **Australian Journal of Agricultural Research**, v. 50, n. 7, p. 1131, 1999.

GLOESS, A. N.; SCHÖNBÄCHLER, B.; KLOPPROGGE, B.; D'AMBROSIO, L.; CHATELAIN, K.; BONGARTZ, A.; STRITTMATTER, A.; RAST, M.; YERETZIAN, C. Comparison of nine common coffee extraction methods: Instrumental and sensory analysis. **European Food Research and Technology**, v. 236, n. 4, p. 607–627, 2013.

GORJANOVIĆ, S.; KOMES, D.; LALIČIĆ-PETRONIJEVIĆ, J.; PASTOR, F. T.; BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A.; VELJOVIĆ, M.; PEZO, L.; SUŽNJEVIĆ, D. Z. Antioxidant efficiency of polyphenols from coffee and coffee substitutes-electrochemical versus spectrophotometric approach. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n.8, p. 2324–2331, 2017.

GOULART, P. de F. P.; ALVES, J. D.; CASTRO, E. M. de; FRIES, D. D.; MAGALHÃES, M. M.; MELO, H. C. de. Aspectos histoquímicos e morfológicos de grãos de café de diferentes qualidades. **Ciência Rural**, v. 37, n. 3, p. 662–666, 2007.

GREMBECKA, M.; MALINOWSKA, E.; SZEFER, P. Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition. **Science of the Total Environment**, v. 383, n. 1–3, p. 59–69, 2007.

HAYAKAWA, F.; KAZAMI, Y.; WAKAYAMA, H.; OBOSHI, R.; TANAKA, H.; MAEDA, G.; HOSHINO, C.; IWAWAKI, H.; MIYABAYASHI, T. Sensory lexicon of brewed coffee for japanese consumers, untrained coffee professionals and trained coffee tasters. **Journal of Sensory Studies**, v. 25, n. 6, p. 917–939, 2010.

- HEEGER, A.; KOSIŃSKA-CAGNAZZO, A.; CANTERGIANI, E.; ANDLAUER, W. Bioactives of coffee cherry pulp and its utilisation for production of Cascara beverage. **Food Chemistry**, v. 221, p. 969–975, 2017.
- HUANG, H.; LIU, L.; NGADI, M. O. Recent developments in hyperspectral imaging for assessment of food quality and safety. **Sensors**, v. 14, n. 4, p. 7248–7276, 2014.
- HUANG, H.; YU, H.; XU, H.; YING, Y. Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 3, p. 303–313, 2008.
- HUCK, C. W.; GUGGENBICHLER, W.; BONN, G. K. Analysis of caffeine, theobromine and theophylline in coffee by near infrared spectroscopy (NIRS) compared to high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled to mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, n. 1–2, p. 195–203, 2005.
- IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do instituto adolfo lutz: métodos físico e químicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985.
- IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- INÁCIO, M. R. C.; LIMA, K. M. G.; LOPES, V. G.; PESSOA, J. D. C.; ALMEIDA TEIXEIRA, G. H. Total anthocyanin content determination in intact açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) and palmitero-juçara (*Euterpe edulis* Mart.) fruit using near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate calibration. **Food Chemistry**, v. 136, n. 3–4, p. 1160–1164, 2013.
- INÁCIO, M. R. C.; MOURA, M. D. F. V.; LIMA, K. M. G. Classification and determination of total protein in milk powder using near infrared reflectance spectrometry and the successive projections algorithm for variable selection. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, n. 2, p. 342–345, 2011.
- JAIMES, E. M. S.; TORRES, I. B.; PÉREZ-VILLARREAL, H. H. Sensory evaluation of commercial coffee brands in Colombia. **International Journal of Business and Systems Research**, v. 9, n. 3, p. 195–213, 2015.
- JAISWAL, P.; JHA, S. N.; BHARADWAJ, R. Non-destructive prediction of quality of intact banana using spectroscopy. **Scientia Horticulturae**, v. 135, p. 14–22, fev. 2012.
- JESZKA-SKOWRON, M.; SENTKOWSKA, A.; PYRZYŃSKA, K.; DE PEÑA, M. P.

Chlorogenic acids, caffeine content and antioxidant properties of green coffee extracts: influence of green coffee bean preparation. **European Food Research and Technology**, v. 242, n. 8, p. 1403–1409, 2016.

JHA, S. N.; JAISWAL, P.; NARSAIAH, K.; GUPTA, M.; BHARDWAJ, R.; SINGH, A. K. Non-destructive prediction of sweetness of intact mango using near infrared spectroscopy. **Scientia Horticulturae**, v. 138, p. 171–175, 2012.

JUNIOR, C. C.; BORÉM, F. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; SILVA, F. M. Influência de diferentes sistemas de colheita na qualidade do café (*Coffea arabica* L.). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, n. 5, p. 1089–1096, 2003.

KANDPAL, L. M.; CHO, B. A review of the applications of spectroscopy for the detection of microbial contaminations and defects in agro foods. **Journal of Biosystems Engineering**, v. 39, n. 3, p. 215–226, 2014.

KAYS, S. E.; WINDHAM, W. R.; BARTON, F. E. Prediction of total dietary fiber in cereal products using near-infrared reflectance spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 8, p. 2266–2271, 1996.

KIKUTI, H.; MEDINA, P. F.; KIKUTI, A. L. P.; RAMOS, N. P. Teste de lixiviação de potássio para avaliação do vigor de sementes de amendoim. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 30, n. 1, p. 10–18, 2008.

KIPKORIR, R. K.; MULIRO, P.; MUHOHO, S. Effects of coffee processing technologies on physico-chemical properties and sensory qualities of coffee. **African Journal of Food Science**, v. 9, n. 4, p. 230–236, 2015.

KLEINWÄCHTER, M.; SELMAR, D. Influence of drying on the content of sugars in wet processed green Arabica coffees. **Food Chemistry**, v. 119, n. 2, p. 500–504, 2010.

KNOPP, S.; BYTOF, G.; SELMAR, D. Influence of processing on the content of sugars in green Arabica coffee beans. **European Food Research and Technology**, v. 223, n. 2, p. 195–201, 2006.

KRESS-ROGERS, E.; KENT, M. Microwave measurement of powder moisture and density. **Journal of Food Engineering**, v. 6, p. 345–376, 1987.

KRZYZANOWSKI, F. C.; FRANÇA-NETO, J. de B.; HENNING, A. A. Relato dos testes de vigor disponíveis para as grandes culturas. **Informativo Abrates**, v. 1, n. 2, p. 15–50, 1991.

KUMARAVELU, C.; GOPAL, A. A review on the applications of near-infrared

spectrometer and chemometrics for the agro-food processing industries. **International Conference on Technological Innovations in ICT for Agriculture and Rural Development**, p. 8–12, 2015.

LAZIM, S. S. R. M.; NAWI, N. M.; CHEN, G.; JENSEN, T.; RASLI, A. M. M. Influence of different pre-processing methods in predicting sugarcane quality from near-infrared (NIR) spectral data. **International Food Research Journal**, v. 23, p. 231–236, 2016.

LEARDL, R.; NORGAARD, L. Sequential application of backward interval partial least squares and genetic algorithms for the selection of relevant spectral regions. **Journal of Chemometrics**, v. 18, n. 11, p. 486–497, 2004.

LEE, J.; LEE, J.-E.; KIM, Y. Relationship between coffee consumption and stroke risk in Korean population: the Health Examinees (HEXA) Study. **Nutrition Journal**, v. 16, n. 1, p. 7, 2017.

LEE, L. W.; CHEONG, M. W.; CURRAN, P.; YU, B.; LIU, S. Q. Coffee fermentation and flavor - An intricate and delicate relationship. **Food Chemistry**, v. 185, p. 182–191, 2015.

LEE, Y.; HAN, S. H. Feasibility of nondestructive sugar content analysis of Korean pears by using near-infrared diffuse-reflectance spectroscopy. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 37, n. 2, p. 166–173, 2016.

LEROY, T.; RIBEYRE, F.; BERTRAND, B.; CHARMETANT, P.; DUFOUR, M.; MONTAGNON, C.; MARRACCINI, P.; POT, D. Genetics of coffee quality. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 229–242, 2006.

LI, G.; REN, Y.; REN, X.; ZHANG, X. Non-destructive measurement of fracturability and chewiness of apple by FT-NIRS. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 258–266, 2015.

LIU, Y.; CHEN, Y. R.; OZAKI, Y. Two-dimensional visible/near-infrared correlation spectroscopy study of thermal treatment of chicken meats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 901–908, 2000.

LIU, Y.; YING, Y. Use of FT-NIR spectrometry in non-invasive measurements of internal quality of “Fuji” apples. **Postharvest Biology and Technology**, v. 37, n. 1, p. 65–71, 2005.

LOUW, E. D.; THERON, K. I. Robust prediction models for quality parameters in Japanese plums (*Prunus salicina* L.) using NIR spectroscopy. **Postharvest Biology**

and Technology, v. 58, n. 3, p. 176–184, 2010.

LUCAS, A.; ANDUEZA, D.; ROCK, E.; MARTIN, B. Prediction of dry matter, fat, pH, vitamins, minerals, carotenoids, total antioxidant capacity, and color in fresh and freeze-dried cheeses by visible-near-infrared reflectance spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 16, p. 6801–6808, 2008.

MALDONADE, I. R.; CARVALHO, P. G. B.; FERREIRA, N. A.; MOULIN, B. S. F. Protocolo para determinação de açúcares redutores pelo método de Somogyi-Nelson. **Embrapa Hortaliças - Comunicado Técnico**, p. 1–4, 2013.

MALTA, M. R.; PEREIRA, R. G. F. A.; CHAGAS, S. J. de R. Condutividade elétrica e lixiviação de potássio do exsudato de grãos de café: alguns fatores que podem influenciar essas avaliações. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 5, p. 1015–1020, 2005.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 79, p. 727–747, 2004.

MANLEY, M. Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: non-destructive analysis of biological materials. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 24, p. 8200–8214, 2014.

MARCOS FILHO, J. Seed vigor testing: an overview of the past, present and future perspective. **Scientia Agricola**, v. 72, n. 4, p. 363–374, 2015.

MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; AQUINO NETO, F. R.; MOREIRA, R. F. A.; ALVIANO, C. S. Composition of green coffee water-soluble fractions and identification of volatiles formed during roasting. **Food Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 203–207, 1996.

MARIANI, N. C. T.; ALMEIDA TEIXEIRA, G. H.; LIMA, K. M. G.; MORGENSTERN, T. B.; NARDINI, V.; JÚNIOR, L. C. C. NIRS and iSPA-PLS for predicting total anthocyanin content in jaborcaba fruit. **Food Chemistry**, v. 174, p. 643–648, 2015.

MARTENS, M.; MARTENS, H. Near-Infrared Reflectance Determination of Sensory of Peas. **Applied Spectroscopy**, v. 40, n. 3, p. 303–310, 1986.

MAZZAFERA, P. Chemical composition of defective coffee beans. **Food Chemistry**, v. 64, p. 547–554, 1999.

MENDONÇA, J. C. F.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, M. Chemical characterisation of non-defective and defective green arabica and robusta coffees by

electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS). **Food Chemistry**, v. 111, n. 2, p. 490–497, 2008.

MENDONÇA, L. M. V. L.; PEREIRA, R. G. F. A.; MENDES, A. N. G. Parâmetro bromatológicos de grãos crus e torrados de cultivares de café (*Coffea arabica* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 239–243, 2005.

MIGUEL, M. V. C.; FILHO, J. M. Potassium leakage and maize seed physiological potential. **Scientia Agrícola**, v. 59, n. 2, p. 315-319, 2002.

MISAL, R. M.; DESHMUKH, R. R. Application of Near-Infrared Spectrometer in Agro-Food Analysis : A Review. **International Journal of Computer Applications**, v. 141, n. 7, p. 18–20, 2016.

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

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.

NATSUGA, M.; KAWAMURA, S. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy for determining physicochemical properties of rice. **Transactions of the ASABE**, v. 49, n. 4, p. 1069–1076, 2006.

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

NICOLAÏ, B. M.; BEULLENS, K.; BOBELYN, E.; PEIRS, A.; SAEYS, W.; THERON, K. I.; LAMMERTYN, J. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. **Postharvest Biology and Technology**, v. 46, n. 2, p. 99–118, 2007.

NOBRE, G. W.; BORÉM, F. M.; ISQUIERDO, E. P.; PEREIRA, R. G. F. A.; DE OLIVEIRA, P. D. Composição química de frutos imaturos de café arábica (*Coffea arabica* L.) processados por via seca e via úmida. **Coffee Science**, v. 6, n. 2, p. 107–113, 2011.

NOGAIM, Q. A.; AL-DUAIS, M.; AL-WARAFI, A.; AL-ERIANEE, H.; AL-SAYADI, M. The chemical composition of yemeni green coffee. **Journal of Food Chemistry and Nutrition**, v. 1, n. 2, p. 42–48, 2013.

NØRGAARD, L.; SAUDLAND, A.; WAGNER, J.; NIELSEN, J. P.; MUNCK, L.; ENGELSEN, S. B. Interval partial least-squares regression (iPLS): A comparative chemometric study with an example from near-infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 54, n. 3, p. 413–419, 2000.

OLIVEIRA, M.; RAMOS, S.; DELERUE-MATOS, C.; MORAIS, S. Espresso beverages of pure origin coffee: Mineral characterization, contribution for mineral intake and geographical discrimination. **Food Chemistry**, v. 177, p. 330–338, 2015.

OSBORNE, B. G. Near-Infrared Spectroscopy in Food Analysis. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 1–14, 2006.

OSSANI, P. C.; CIRILLO, M. Â.; BORÉM, F. M.; RIBEIRO, D. E.; CORTEZ, R. M. Qualidade de cafés especiais: Uma avaliação sensorial feita com consumidores utilizando a técnica MFACT. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 48, n. 1, p. 92–100, 2017.

OTEMUYIWA, I. O.; WILLIAMS, M. F.; ADEWUSI, S. A. Antioxidant activity of health tea infusions and effect of sugar and milk on in-vitro availability of phenolics in tea, coffee and cocoa drinks. **Nutrition & Food Science**, v. 47, n. 4, p. NFS-08-2016-0134, jul. 2017.

PAN, L.; LU, R.; ZHU, Q.; MCGRATH, J. M.; TU, K. Measurement of moisture, soluble solids, sucrose content and mechanical properties in sugar beet using portable visible and near-infrared spectroscopy. **Postharvest Biology and Technology**, v. 102, p. 42–50, abr. 2015.

PANTOJA, P. A. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização da carga de petróleo para o processo de destilação atmosférica**. 2006. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PÁSCOA, R. N. M. J.; MAGALHÃES, L. M.; LOPES, J. A. FT-NIR spectroscopy as a tool for valorization of spent coffee grounds: Application to assessment of antioxidant properties. **Food Research International**, v. 51, n. 2, p. 579–586, 2013.

PASIKATAN, M.; STEELE, J. L.; SPILLMAN, C. K.; HAQUE, E. Near infrared reflectance spectroscopy for online particle size analysis of powders and ground material. **Journal NIR Spectroscopy**, v. 9, n. 3, p. 153–164, 2001.

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

198–219, 2003.

PAULA, A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Evaluation of the potential of FTIR and chemometrics for separation between defective and non-defective coffees. **Food Chemistry**, v. 132, n. 3, p. 1368–1374, 2012.

PEREIRA, M. C.; CHALFOUN, S. M.; CARVALHO, G. R.; SAVIAN, T. V. Multivariate analysis of sensory characteristics of coffee grains (*Coffea arabica* L.) in the region of upper Paranaíba. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 32, n. 4, p. 635–641, 2010.

PERRONE, D.; DONANGELO, C. M.; FARAH, A. Fast simultaneous analysis of caffeine, trigonelline, nicotinic acid and sucrose in coffee by liquid chromatography-mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 110, n. 4, p. 1030–1035, 2008.

PINTO, N. A. V. D.; FERNANDES, S. M.; GIRANDA, R. D. N.; PEREIRA, R. G. F. A.; CARVALHO, V. D.. Avaliação de componentes químicos de padrões de bebida para preparo do café expresso. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 26, n. 4, p. 826–829, 2002.

PITTIA, P.; DALLA ROSA, M.; LERICI, C. Textural changes of coffee beans as affected by roasting conditions. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 34, p. 168–175, 2001.

PITTIA, P.; NICOLI, M. C.; SACCHETTI, G. Effect of moisture and water activity on textural properties of raw and roasted coffee beans. **Journal of Texture Studies**, v. 38, n. 1, p. 116–134, 2007.

PIZARRO, C.; ESTEBAN-DÍEZ, I.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M.; FORINA, M. Use of near-infrared spectroscopy and feature selection techniques for predicting the caffeine content and roasting color in roasted coffees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 18, p. 7477–7488, 2007.

PIZARRO, C.; ESTEBAN-DÍEZ, I.; NISTAL, A. J.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M. Influence of data pre-processing on the quantitative determination of the ash content and lipids in roasted coffee by near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 509, n. 2, p. 217–227, 2004.

PRETE, C. E. C. **Condutividade elétrica do exsudado de grãos de café (*Coffea arabica* L.) e sua relação com a qualidade da bebida**. 1992. 125 f. Tese (Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 1992.

QIAO, J.; WANG, N.; NGADI, M. O.; GUNENC, A.; MONROY, M.; GARIÉPY, C.; PRASHER, S. O. Prediction of drip-loss, pH, and color for pork using a hyperspectral

imaging technique. **Meat Science**, v. 76, n. 1, p. 1–8, 2007.

RAMALAKSHMI, K.; KUBRA, I. R.; RAO, L. J. M. Physicochemical characteristics of green coffee: comparison of graded and defective beans. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 5, p. 333–337, jun. 2007.

REH, C.; BHAT, S. N.; BERRUT, S. Determination of water content in powdered milk. **Food Chemistry**, v. 86, n. 3, p. 457–464, 2004.

REH, C. T.; GERBER, A.; PRODOLLIET, J.; VUATAZ, G. Water content determination in green coffee - Method comparison to study specificity and accuracy. **Food Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 423–430, 2006.

RENDÓN, M. Y.; DE JESUS GARCIA SALVA, T.; BRAGAGNOLO, N. Impact of chemical changes on the sensory characteristics of coffee beans during storage. **Food Chemistry**, v. 147, p. 279–286, 2014.

RESENDE, O.; SIQUEIRA, V. C.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C. Comparação entre terreiros híbrido e de concreto na secagem do Café Conilon processado por via seca e úmida. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 13, n. 2, p. 169–177, 2011.

RIBEIRO, J. S.; FERREIRA, M. M. C.; SALVA, T. J. G. Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. **Talanta**, v. 83, n. 5, p. 1352–1358, 2011.

RIBEIRO, V. S.; LIDON, F. C.; LEITÃO, A. E.; RAMALHO, J. C. Microparticles of golden coffee from Angola (Amboim) in coffee blends: chemical and prophylactic implications. **International Food Research Journal**, v. 24, n. 1, p. 253–260, 2017.

RINNAN, Å. Pre-processing in vibrational spectroscopy – when, why and how. **Analytical Methods**, v. 6, n. 18, p. 7124–7129, 2014.

RINNAN, Å.; BERG, F. V. D.; ENGELSEN, S. B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 1201–1222, 2009.

ROGGO, Y.; CHALUS, P.; MAURER, L.; LEMA-MARTINEZ, C.; EDMOND, A.; JENT, N. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 44, n. 3, p. 683–700, 2007.

ROGINSKY, V.; LISSI, E. A. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. **Food Chemistry**, v. 92, n. 2, p. 235–254, 2005.

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

SANTOS, J. R.; SARRAGUÇA, M. C.; RANGEL, A. O. S. S.; LOPES, J. A. Evaluation of green coffee beans quality using near infrared spectroscopy: A quantitative approach. **Food Chemistry**, v. 135, n. 3, p. 1828–1835, 2012.

SANTOS, J. R.; VIEGAS, O.; PÁSCOA, R. N. M. J.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; RANGEL, A. O. S. S.; LOPES, J. A. In-line monitoring of the coffee roasting process with near infrared spectroscopy: Measurement of sucrose and colour. **Food Chemistry**, v. 208, p. 103–110, 2016.

SANTOS, M. A.; CHALFOUN, S. M.; PIMENTA, C. J. Influência do processamento por via úmida e tipos de secagem sobre a composição, físico química e química do café (*Coffea arabica* L). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, n. 1, p. 213–218, 2009.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627–1639, 1964.

SCAA - SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF AMERICA. **Protocols**. Disponível em: <<http://www.scaa.org/PDF/resources/cupping-protocols.pdf>>. Acesso em: 16 dez. 2017.

SCALBERT, A.; JOHNSON, I. T.; SALTMARSH, M. Polyphenols: antioxidants and beyond. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 81, n.1, p. 215–217, 2005.

SCHMILOVITCH, Z.; MIZRACH, A.; HOFFMAN, A.; EGOZI, H.; FUCHS, Y. Determination of mango physiological indices by near-infrared spectrometry. **Postharvest Biology and Technology**, v. 19, n. 3, p. 245–252, 2000.

SCHULZ, H.; ENGELHARDT, U. H.; WEGENT, A.; DREWS, H. H.; LAPCZYNSKI, S. Application of near-infrared reflectance spectroscopy to the simultaneous prediction of alkaloids and phenolic substances in green tea leaves. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 5064–5067, 1999.

SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. C.; FACKLER, K. A review of band assignments in near infrared spectra of wood and wood components. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 19, n. 5, p. 287–308, 2011.

SELMAR, D.; BYTOF, G.; KNOPP, S. E. The storage of green coffee (*Coffea arabica*): Decrease of viability and changes of potential aroma precursors. **Annals of Botany**, v. 101, n. 1, p. 31–38, 2008.

SILVA, V. N.; CICERO, S. M. Image seedling analysis to evaluate tomato seed physiological potential¹. **Revista Ciência Agronômica**, v. 45, n. 2, p. 327–334, 2014.

SILVAN, J. M.; MORALES, F. J.; SAURA-CALIXTO, F. Conceptual study on maillardized dietary fiber in coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n.23, p. 12244–12249, 2010.

SIQUEIRA, H. H. de; ABREU, C. M. P. Composição físico-química e qualidade do café submetido a dois tipos de torração e com diferentes formas de processamento. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, n. 1, p. 112–117, 2006.

SOUZA, A. M.; BREITKREITZ, M. C.; FILGUEIRAS, P. R.; ROHWEDDER, J. J. R.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: Um tutorial, parte II. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 1057–1065, 2013.

TAHIR, H. E.; XIAOBO, Z.; ZHIHUA, L.; JIYONG, S.; ZHAI, X.; WANG, S.; MARIOD, A. A. Rapid prediction of phenolic compounds and antioxidant activity of Sudanese honey using Raman and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 226, p. 202–211, 2017.

TALLADA, J. G.; PALACIOS-ROJAS, N.; ARMSTRONG, P. R. Prediction of maize seed attributes using a rapid single kernel near infrared instrument. **Journal of Cereal Science**, v. 50, n. 3, p. 381–387, 2009.

TODOROVA, M.; ATANASSOVA, S.; LANGE, H.; PAVLOV, D. Estimation of total N, total P, pH and electrical conductivity in soil by near-infrared reflectance spectroscopy. **Agricultural Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 1313–8820, 2011.

TOLESSA, K.; RADEMAKER, M.; DE BAETS, B.; BOECKX, P. Prediction of specialty coffee cup quality based on near infrared spectra of green coffee beans. **Talanta**, v. 150, p. 367–374, 2016.

TSUCHIKAWA, S.; KOBORI, H. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. **Journal of Wood Science**, v. 61, n. 3, p. 213–220, 2015.

URBANO-CUADRADO, M.; LUQUE CASTRO, M. D.; PÉREZ-JUAN, P. M.; GARCÍA-OLMO, J.; GÓMEZ-NIETO, M. A. Near infrared reflectance spectroscopy

and multivariate analysis in enology: Determination or screening of fifteen parameters in different types of wines. **Analytica Chimica Acta**, v. 527, n. 1, p. 81–88, 2004.

VANZOLINI, S.; NAKAGAWA, J. Lixiviação de potássio na avaliação da qualidade fisiológica de sementes de amendoim. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 25, n. 2, p. 7–12, 2003.

VASCONCELOS, A. L. S.; FRANÇA, A. S.; GLÓRIA, M. B. A.; MENDONÇA, J. C. F. A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans. **Food Chemistry**, v. 101, n. 1, p. 26–32, 2006.

VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. **Food Chemistry**, v. 124, n. 3, p. 863–868, 2011.

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

VIJAYALAXMI, S.; JAYALAKSHMI, S. K.; SREERAMULU, K. Polyphenols from different agricultural residues: extraction, identification and their antioxidant properties. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 5, p. 2761–2769, 2014.

WANG, C.; HUANG, C.; QIAN, J.; XIAO, J.; LI, H.; WEN, Y.; HE, X.; RAN, W.; SHEN, Q.; YU, G. Rapid and accurate evaluation of the quality of commercial organic fertilizers using near infrared spectroscopy. **Plos One**, v. 9, n. 2, p. 1–7, 2014.

WANG, H. Y.; QIAN, H.; YAO, W. R. Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. **Food Chemistry**, v. 128, n. 3, p. 573–584, 2011.

WANG, Y.; DING, W.; KOU, L.; LI, L.; WANG, C.; JURICK II, W. M. A Non-destructive method to assess freshness of raw bovine milk using FT-NIR spectroscopy. **Journal of Food Science and Technology-Mysore**, v. 52, n. 8, p. 5305–5310, 2015.

WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. p. 109–130, 2001.

XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; XINGYI, H.; YANXIAO, L. Use of FT-NIR spectrometry in non-invasive measurements of soluble solid contents (SSC) of “Fuji” apple based on different PLS models. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 87,

n. 1, p. 69–77, 2007.

YASHIN, A.; YASHIN, Y.; XIA, X.; NEMZER, B. Chromatographic Methods for Coffee Analysis : A Review. **Journal of Food Research**, v. 6, n. 4, p. 60–82, 2017.

ZHANG, C.; SHEN, Y.; CHEN, J.; XIAO, P.; BAO, J. Nondestructive prediction of total phenolics, flavonoid contents, and antioxidant capacity of rice grain using near-infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 18, p. 8268–8272, 2008.

ZUDE, M.; HEROLD, B.; ROGER, J. M.; BELLON-MAUREL, V.; LANDAHL, S. Non-destructive tests on the prediction of apple fruit flesh firmness and soluble solids content on tree and in shelf life. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 2, p. 254–260, 2006.