

NÁDIA REIS

**DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE CAFÉ
TORRADO E MOÍDO COM CASCAS DE CAFÉ E
MILHO POR ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO**

**Faculdade de Farmácia da UFMG
Belo Horizonte, MG
2012**

NÁDIA REIS

**DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE CAFÉ
TORRADO E MOÍDO COM CASCAS DE CAFÉ E
MILHO POR ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Leandro Soares de Oliveira, Ph.D

Co-orientadora: Profa. Adriana Silva França, Ph.D

**Faculdade de Farmácia da UFMG
Belo Horizonte, MG
2012**

Folha de Aprovação

AGRACEDIMENTOS

À Deus.

Aos meus orientares os professores Adriana Silva França e Leandro Soares de Oliveira pela oportunidade, confiança e pelos ensinamentos.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia da UFMG.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus pais pelo estímulo e imenso carinho.

Aos meus irmãos pelo companheirismo, amizade e apoio.

Ao Angelo pela paciência, carinho e companheirismo.

Aos meus amigos do laboratório, Ana Paula, Adriana, Carla, Cibele, Daniela, Jean, Luis, Mariana, Rafael e Rodrigo, pela companhia, amizade e principalmente pelo apoio.

E à todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	11
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. O CAFÉ	17
2.1.1. Beneficiamento do café	18
2.1.1.1. Colheita	18
2.1.1.2. Processamento	19
2.1.1.3. Torração	20
2.1.1.4. Moagem	23
2.2. CASCAS DE CAFÉ	23
2.3. MILHO	27
2.4. ADULTERAÇÃO DE ALIMENTOS	29
2.5. ADULTERAÇÃO DO CAFÉ E DETECÇÃO DE FRAUDES	31
2.6. ESPECTROSCOPIA	33
2.6.1. Espectroscopia no infravermelho	35
2.6.2. Espectroscopia por Transformada de Fourier	36
2.6.3. Técnicas de medição	37
2.6.4. Reflectância Difusa (RD)	38

2.6.5. Pré-tratamentos matemáticos utilizados para minimizar variações espectrais.....	40
2.6.6. Uso da espectroscopia no infravermelho para análises de cafés	42
2.7. QUIMIOMETRIA	44
3. MATERIAL E MÉTODOS	46
3.1. MATÉRIA-PRIMA.....	46
3.2. ENSAIOS DE TORRAÇÃO	46
3.3. MOAGEM E PENEIRAMENTO	47
3.4. ANÁLISE COLORIMÉTRICA	47
3.5. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	48
3.5.1. Análise por DRIFTS	49
3.5.1.1. Padronização da metodologia de análise	49
3.5.1.2. Análise das amostras.....	49
3.5.2. Análise qualitativa dos espectros.....	50
3.6. ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. ENSAIOS DE TORRAÇÃO	52
4.2. ANÁLISE COLORIMÉTRICA	53
4.3. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	60
4.3.1. Análise qualitativa dos espectros.....	60
4.3.1.1. Diferenças entre os espectros das amostras cruas e torradas	60
4.3.1.2. Análise qualitativa dos espectros de café de cascas de café e de milho	66
4.3.2. Análise por DRIFTS	72
4.3.2.1. Padronização da metodologia de análise	72
4.4. ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA.....	77
4.4.1. Análise de Componentes Principais (ACP).....	77
4.4.2. Cargas Fatoriais	87

4.4.3. Análise Discriminante Linear	91
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	96
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
APÊNDICE A - RELAÇÃO DA PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE TORRAÇÃO.	111
APÊNDICE B - RELAÇÃO DA PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE CASCA DE CAFÉ SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE TORRAÇÃO.....	112
APÊNDICE C - RELAÇÃO DA PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE MILHO SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE TORRAÇÃO.	113
APÊNDICE D - ESPECTRO MÉDIO DE AMIDO DE MILHO COMERCIAL.....	114
APÊNDICE E - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRÉ-TRATAMENTOS MATEMÁTICOS NA DISCRIMINAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE CAFÉ E CASCA DE CAFÉ E DOS ESPECTROS DE CAFÉ E MILHO POR MEIO DA ACP.....	115
APÊNDICE F - PROPOSTA DE MANUSCRITO ENVIADO PARA PUBLICAÇÃO.	123

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Perda aproximada de massa para diferentes graus de torração (%)....	22
Tabela 2 – Composição (%em base seca) de grãos de café arábica e robusta, crus e torrados.....	22
Tabela 3- Composição da casca de café dos cultivares Catucaí, Rubí e Mundo Novo	25
Tabela 4- Composição (% base seca) das estruturas físicas específicas do grão de milho.....	29
Tabela 5 – Regiões do espectro de interesse em análises químicas	35
Tabela 6 – Técnicas de medição da luz	38
Tabela 7- Medidas de cor de cafés comerciais	53
Tabela 8- Faixas de luminosidade para os graus de torração.....	53
Tabela 9- Valores médios de cor das amostras de cafés torradas e moídas.....	55
Tabela 10- Valores médios de cor das amostras de cascas de café torradas e moídas.....	56
Tabela 11- Valores médios de cor das amostras de milho torradas e moídas	57
Tabela 12- Funções de classificação dos modelos construídos	95

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1- Estrutura do fruto do café	18
Figura 2- Anatomia do grão de milho	27
Figura 3 – Balanço de energia da luz incidente ao interagir com uma amostra	38
Figura 4- Reflectância difusa.....	40
Figura 5- Espectros médios de café cru e de cafés torrados sujeitos a diferentes condições de torração, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos	60
Figura 6- Espectros médios de café cru e de cafés torrados sujeitos a diferentes condições de torração, submetidos à normalização por altura.....	61
Figura 7- Espectros médios das cascas de café cruas e das cascas de café torradas sujeitas a diferentes condições de torração, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos	62
Figura 8- Espectros médios das cascas de café cruas e das cascas de café torradas sujeitas a diferentes condições de torração, submetidos à normalização por altura.....	63
Figura 9- Espectros médios de milho cru e de milhos torrados sujeitos a diferentes condições de torração, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.....	64
Figura 10- Espectros médios do milho cru e dos milhos torrados sujeitos a diferentes condições de torração, submetidos à normalização por altura	65
Figura 11- Espectros médios de café, de cascas de café e de milho, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos	66
Figura 12- Espectros médios de café, de cascas de café e de milho, submetidos à normalização por altura	67
Figura 13- Espectros médios de café obtidos com diferentes concentrações de amostra.....	73

Figura 14- Espectros médios de cascas de café obtidos com diferentes concentrações de amostra	73
Figura 15- Espectros médios de milho obtidos com diferentes concentrações de amostra.....	74
Figura 16- Espectros médios de café obtidos com diferentes granulometrias.	75
Figura 17- Espectros médios de cascas de café obtidos com diferentes granulometrias.....	76
Figura 18- Espectros médios de milho obtidos com diferentes granulometrias... 	76
Figura 19- Espectros médios de café, de cascas de café e de milho não submetidos à pré-tratamentos matemáticos	79
Figura 20- ACP dos espectros de café e de cascas de café não submetidos à pré-tratamentos matemáticos	80
Figura 21- ACP dos espectros de café e de milho não submetidos à pré-tratamentos matemáticos	80
Figura 22- ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho não submetidos à pré-tratamentos matemáticos	81
Figura 23- Espectros médios de café, de cascas de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 1^o	82
Figura 24- ACP dos espectros de café e das cascas de café submetidos ao cálculo da derivada 1^o.....	83
Figura 25- ACP dos espectros de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 1^o	83
Figura 26- ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 1^o	84
Figura 27- Espectros médios de café, de cascas de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura	85
Figura 28- ACP dos espectros de café e de cascas de café submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura	86
Figura 29- ACP dos espectros de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura.....	86

Figura 30- ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura	87
Figura 31- Cargas fatoriais correspondentes aos eixos CP1 e CP2 dos espectros de café, de cascas de café e de milho, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.....	89
Figura 32- Cargas fatoriais correspondentes aos eixos CP1 e CP2 dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 1°.	90
Figura 33- Cargas fatoriais correspondentes aos eixos CP1 e CP2 dos espectros de café, de cascas de café e de milho, submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura	91
Figura 34- Escores das funções discriminantes fornecidos pelo modelo ADL dos espectros de café, das cascas de café e de milho não submetidos a pré-tratamentos matemáticos	92
Figura 35- Escores das funções discriminantes fornecidos pelo modelo ADL dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos cálculo da derivada 1°.....	93
Figura 36: Escores das funções discriminantes fornecidos pelo modelo ADL dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIC:	Associação Brasileira da Indústria de café
ACP:	Análise de Componentes Principais
ADL:	Análise Discriminante Linear
ATR:	Reflectância Total Atenuada (do inglês, Attenuated Total Reflectance)
CF:	Cargas Fatoriais
CIE:	Comissão Internacional de L'Éclairage (do espanhol, Commission Internationale de L'Éclairage)
CMS:	Correção Multiplicativa de Sinal
CP:	Componente Principal
D:	Diâmetro
DEMEC:	Departamento de Engenharia Mecânica
DLATGS:	Deuterated Triglycine Sulfate Doped with L-alanine
DRIFTS:	Espectroscopia por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (do inglês, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)
FIR:	Infravermelho distante (do inglês, far infrared)
FTIR:	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, Fourier Transform Infrared)
PAS:	Espectroscopia Fotoacústica (do inglês, Photo Acoustic Spectroscopy)
IV:	Infravermelho
MIR:	Infravermelho médio (do inglês, Mid Infrared)
NIDA:	Nitrogênio Insolúvel em Detergente Ácido
NIDN:	Nitrogênio Insolúvel em Detergente Neutro
NIR:	Infravermelho Próximo (do inglês, Near Infrared)
PLS:	Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, Partial Least Squares)
RD:	Reflectância Difusa
SindiCafé/MG:	Sindicato da Indústria de Café do Estado de Minas Gerais
UFMG:	Universidade Federal de Minas Gerais

RESUMO

O Café torrado e moído é um produto extremamente susceptível a adulteração. O aspecto granuloso do café, sua textura oleosa e aderente e a sua cor contribuem para que substâncias estranhas tornem-se quase imperceptíveis, tornando difícil o reconhecimento destas em misturas com o café sem o auxílio de aparelhos e métodos analíticos especiais. Cascas de café e milho constituem dois dos inúmeros contaminantes usualmente empregados para adulteração de café. Devido a gama de resultados positivos obtidos com a aplicação de métodos espectrométricos na detecção de adulteração de alimentos, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o potencial da Espectroscopia no Infravermelho por Reflêctancia Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS, do inglês, Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy) na discriminação de amostras torradas de café, cascas de café e milho. Grãos de café arábica, cascas de café e grãos de milho moídos foram submetidos à torração clara, média e escura às temperaturas de 200 a 260 °C. Nas Análises de Componentes Principais dos espectros obtidos por DRIFTS, não submetidos à pré-tratamento matemáticos; submetidos ao cálculo da derivada 1^o e à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura, estes se separaram em três grupos: café, casca de café e milho. Os modelos de classificação foram desenvolvidos por Análise Discriminante Linear (ADL), estes apresentaram 100% de estimação e predição. Estes resultados demonstraram que a técnica de análise por DRIFTS apresenta potencial para o desenvolvimento de uma metodologia de análise rápida e funcional para a detecção e discriminação dos contaminantes comumente empregados para a adulteração de café torrado e moído.

Palavras-chave: café - adulteração; milho; casca de café; Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

ABSTRACT

Coffee has been the target of fraudulent admixtures with several materials, including coffee husks and cheaper roasted grains such as corn. Given the successful application of spectroscopic methods in the field of food adulteration as fast and reliable routine techniques, the objective of this work was to evaluate the feasibility of employing DRIFTS (Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy) for discrimination between roasted coffee and common adulterants such as roasted corn and coffee husks. Arabica coffee beans, coffee husks and ground corn kernels were submitted to light, medium and dark roasts at temperatures ranging from 200 to 260 °C. Principal Components Analysis of the DRIFTS spectra (normalized or not) and of the first derivatives of the spectra provided separation of the samples into three groups: coffee, coffee husks and corn. Classification models were developed based on Linear Discriminant Analysis and recognition and prediction abilities of these models were 100%. Such results indicate that DRIFTS presents potential for the development of a fast and reliable analytical methodology for discrimination between coffee and its common adulterants.

Keywords: coffee adulteration, corn, coffee husks, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR.

1. INTRODUÇÃO

O café é reconhecido mundialmente pela grande receptividade que tem sua bebida, sendo considerado um dos produtos de maior comercialização no mercado internacional. Este grão possui particular importância para o Brasil, pois seu cultivo e industrialização geram um grande número de empregos e divisas para o país (AMBONI et al., 1999).

O Brasil é o maior produtor mundial de café, respondendo por aproximadamente 35% da produção mundial e aproximadamente 18% do mercado mundial exportador. Em 2011, foram produzidas e exportadas 43,48 e 29,85 milhões de sacas (60 kg cada), respectivamente. Vale ressaltar que, do total produzido, aproximadamente 51% é referente somente à produção do Estado de Minas Gerais (ABIC, 2011).

O país se destaca também como o segundo maior mercado consumidor mundial. No período compreendido entre Novembro/2010 e Outubro/2011, o consumo interno registrado foi de 19,72 milhões de sacas, isto representa um acréscimo de 3,11% em relação ao período anterior correspondente (Nov/09 a Out/10), que havia sido de 19,13 milhões de sacas. Já o consumo per capita foi de 6,10 kg de café em grão cru ou 4,88 kg de café torrado, registrando uma evolução de 1,4% em relação ao período anterior. Esse consumo de 4,88 kg/ano supera o de 1965, que foi de 4,72 kg /hab./ano, tornando-se o maior consumo já registrado. A melhora da qualidade pode ser apontada como uma das razões que justificam o aumento do consumo interno (ABIC, 2011).

A exportação de café torrado e moído com marca brasileira é uma iniciativa muito recente, que assumiu característica de negócio consistente a partir de 2002. Foram vendidos para o exterior 107, 84 e 71 mil sacas em 2009, 2010 e 2011 respectivamente, contra 132 mil sacas em 2008. As razões desta progressiva redução estão ligadas ao menor volume de compras do mercado americano, principal comprador do café industrializado brasileiro, cuja economia foi afetada por uma crise, que estourou no país no período de 2008 e 2009 (ABIC, 2011). Embora o Brasil ainda ocupe a posição de maior produtor e exportador de café mundial, a exportação de café torrado (71 mil sacas) é pouco expressiva em relação à exportação de café cru (29 milhões de sacas). Ressalta-se que as exportações de café torrado correspondem a menos de 0,25% das exportações de café cru. Um dos principais fatores responsáveis

pela pequena participação brasileira no mercado internacional de café torrado tem sido a falta de padrão de qualidade do produto (ABIC, 2011).

A detecção de impurezas e misturas no pó de café torrado e moído é uma preocupação constante principalmente no que diz respeito à garantia da qualidade do produto. Por fraude, considera-se a mistura, intencional ou não, de materiais estranhos ao produto, normalmente de baixo custo, que alteram a sua qualidade e causam danos ao consumidor, especialmente, os de ordem econômica. No Brasil, as impurezas ou misturas encontradas, com maior frequência no café torrado e moído são cascas e paus, milho, cevada, trigoilho, açúcar mascavo e soja, entre outras. Um dos principais problemas encontrados na detecção e identificação dessas substâncias refere-se aos métodos analíticos empregados, pois são demorados, subjetivos e apresentam resultados muitas vezes discordantes (ASSAD et al., 2002).

Para análise do café torrado e moído, o método convencionalmente utilizado consiste na preparação de lâminas microscópicas e na sua análise visual. As referidas lâminas são preparadas com reagentes químicos e a quantificação das impurezas é baseada na comparação do percentual do extrato aquoso da amostra que está sendo analisada com o do extrato aquoso do café puro (AOAC, 1995). Esta técnica de quantificação apresenta sérias desvantagens, pois, além do fato dos reagentes químicos destruírem a amostra, existem situações em que a porcentagem do extrato aquoso da amostra sob análise pode situar-se abaixo do valor predeterminado para o café puro, o que acontece, por exemplo, quando o café está misturado com soja. Além disso, por tratar-se de análise visual por meio de microscopia eletrônica, este processo constitui-se em um método subjetivo e, conseqüentemente, a confiabilidade dos resultados é dúbia já que depende da experiência do analista, estando por isso, sujeito a erros de natureza estritamente humana (ASSAD et al., 2002).

A histologia característica para cada substância propicia ao microscopista a identificação do produto e a avaliação do grau de pureza do mesmo. Para detectar fraudes no café pela simples observação microscópica, geralmente é necessária a utilização de tratamentos preliminares, como desengorduramento e tamisação, além da necessidade de se confirmar os resultados com análises físico-químicas, pois o método de microscopia ótica sozinho não é confiável (AMBONI et al., 1999).

Um espectro no infravermelho de uma amostra representa uma impressão digital desta, com picos de absorção que correspondem às frequências de vibração das ligações entre os átomos. Como cada material diferente é uma combinação única de

átomos, não existem dois compostos que irão produzir exatamente o mesmo espectro. Por conseguinte, a técnica de espectroscopia no infravermelho pode fornecer uma identificação positiva de qualquer tipo de material.

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, FTIR (do inglês Fourier Transform Infrared), foi desenvolvida a fim de superar as limitações encontradas nos primeiros instrumentos dispersivos desenvolvidos, medindo desta maneira todas as frequências da radiação infravermelha ao mesmo tempo. Métodos baseados no FTIR são rápidos, confiáveis, simples de realizar e não requerem pré-tratamento da amostra. Esta técnica pode ser empregada na manipulação de alimentos (sólidos, líquidos e pastosos), com análise não destrutiva e tempo médio de análise de 5 min. Estudos recentes têm demonstrado que os métodos baseados em FTIR, em combinação com técnicas quimiométricas, podem ser aplicados com sucesso na indústria de alimentos, para detecção de substâncias que afetam a qualidade dos produtos alimentícios ou para identificação de adulteração. Suas aplicações incluem a determinação do teor de gorduras em bolos, chocolates e misturas, adulterações em compotas, azeites, carnes e bebidas, a detecção de aflatoxinas em cereais e a avaliação da qualidade do café e suas adulterações, dentre outros (FRANCA e OLIVEIRA, 2010).

Diante do exposto, propõe-se no presente estudo avaliar a viabilidade da utilização da técnica de FTIR para detecção e discriminação de contaminação de cafés torrados e moídos com cascas de café e milho, associada a métodos quimiométricos.

Os objetivos específicos do trabalho que caracterizam as principais etapas do seu desenvolvimento são:

- 1) padronizar as condições de torração do café e dos respectivos adulterantes (cascas de café e milho), tomando como referência os parâmetros de cor de cafés comerciais;

- 2) desenvolver e otimizar a metodologia de análise de cafés torrados e moídos e dos adulterantes torrados e moídos por FTIR; e

- 3) aplicar técnicas de quimiometria em análises de amostras de café, de cascas de café e de milho, torrados e moídos, de maneira a verificar o potencial destas para discriminação do café dos adulterantes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O CAFÉ

O cafeeiro é um arbusto relativamente pequeno, originário da África, cultivado apenas nas regiões tropicais e subtropicais. O café pertence ao gênero *Coffea*, um membro da família *Rubiaceae*. Das centenas de espécies de *Coffea*, apenas duas assumem importância econômica: *C. arabica* e *C. canephora*, esta última também conhecida como robusta (CLARKE, 1987).

O *C. arabica* é cultivado em regiões montanhosas com altitude entre 1000-2000 m e temperaturas entre 15-24 °C. As variedades de café arábica, quando torradas, produzem uma bebida fina, de aroma e sabor mais pronunciado do que a produzida pela espécie *C. canephora*. Em virtude desta característica, a demanda mundial e os preços de mercado do café arábica são maiores do que os do café robusta. As cultivares de café arábica mais indicadas para plantio são: Mundo Novo, Catuaí Amarelo, Catuaí Vermelho, Acaiá e Icatu. A cultivar de café robusta mais difundida para plantio é a Conilon, adaptada a regiões de baixa altitude (acima de 700 m) e temperaturas elevadas (24-30 °C). Esta espécie apresenta grande rusticidade, vigor e resistência a deficiências hídricas prolongadas (BANKS et al., 1999).

Os grãos de café correspondem às sementes do cafeeiro. Estas se encontram envolvidas por uma polpa, constituindo uma baga que vai adquirindo um tom avermelhado à medida que amadurece. Por esse fato, é usualmente denominada de cereja ou baga de café. Por baixo da casca vermelha, existe uma polpa carnuda péctica e gelatinosa, o mesocarpo, a que se segue uma camada viscosa, o endocarpo ou pergaminho. O conjunto destas 3 camadas constitui o pericarpo. No interior de todas estas camadas, existem geralmente duas sementes, os grãos de café propriamente ditos, que podem variar em tamanho, tonalidade, forma e densidade, de acordo com as condições de crescimento e o genótipo. A estrutura celular do grão de café é caracterizada por paredes muito grossas que tornam as sementes extremamente duras (CASAL, 2004). Na Figura 1, está ilustrada a estrutura do fruto do café.

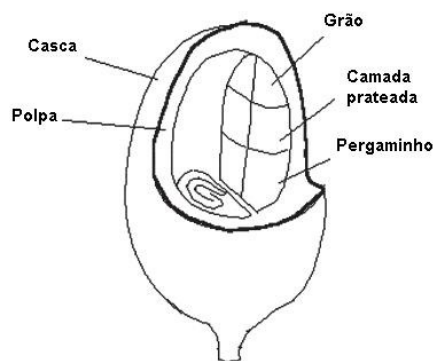


Figura 1- Estrutura do fruto do café.

FONTE: SAENGER et al., 2001.

2.1.1. Beneficiamento do café

2.1.1.1. Colheita

O café proveniente da lavoura constitui-se de frutos verdes, maduros ou “cereja”, super maduros ou “passa”, frutos secos, folhas, ramos, terra, paus e pedras, sendo que a presença e a proporção de cada um desses componentes dependem do sistema e dos cuidados adotados na colheita (BORÉM, 2008).

A colheita do café pode ser realizada por meio de um procedimento manual conhecido como derriça ou com colheitadeira mecânica (derriça mecânica). O primeiro método consiste na retirada dos frutos de café dos galhos, utilizando-se os dedos, polegar e indicador. A derriça pode ser no chão ou com utilização de panos ou plásticos, sendo o segundo procedimento mais indicado, devido a possível contaminação dos frutos com fungos ou microrganismos presentes no solo, além de impurezas (pedras, terra, grãos fermentados). A derriça mecânica pode apresentar redução no custo final da saca de café em relação a derriça manual (BARBOSA et al., 2005).

A colheita por derriça completa, quando realizada precocemente, produzirá cafés com grande quantidade de frutos verdes, enquanto colheitas tardias produzirão grande quantidade de frutos secos. Nesses dois últimos casos, poderão ser produzidos, com maior frequência, cafés com qualidade inferior (BORÉM, 2008).

2.1.1.2. Processamento

As fases do processamento do café que se seguem à colheita são efetuadas ainda nos locais de produção, visando o transporte e conservação do café verde. Os fatores que determinam o tipo de processamento a ser utilizado são, essencialmente, de ordem cultural (do país) ou econômica (ILLY e VIANI, 1995). Embora ao longo dos anos cada país ou região tenha desenvolvido e aperfeiçoado o seu processo, de forma geral os parâmetros se resumem a duas vias alternativas: a via seca e a via úmida (BORÉM, 2008).

O processamento a seco é usado geralmente no café robusta e em 90% dos cafés arábicas do Brasil, Etiópia e Haiti (CLARKE, 2003; VINCENT, 1987).

O processamento a seco trata-se da tecnologia mais simples e menos dispendiosa. Consiste basicamente na secagem dos frutos inteiros, logo após a colheita, seguida do seu descascamento. Este método é ideal em situações de escassez de mão-de-obra e/ou de água. Antes da secagem propriamente dita, poderá ocorrer uma seleção prévia das bagas, usando sistemas de ar comprimido e lavagem, de forma a eliminar os frutos não maduros ou deteriorados, obtendo uma matéria-prima mais uniforme (CASAL, 2004).

A secagem pode ser feita de forma "natural", ao sol, ou artificialmente, em máquinas próprias para o efeito. A primeira requer grandes superfícies bem ventiladas, os "terreiros", onde os frutos são espalhados em camadas de 3 a 4 cm de espessura (VINCENT, 1987). Para evitar situações indesejáveis, como fermentações, crescimento de fungos ou sobreaquecimentos, que causariam descolorações e uma bebida sem os requisitos esperados, é fundamental revolver os grãos frequentemente, especialmente na fase inicial quando a umidade é elevada. O período de secagem varia de 3 a 4 semanas e o teor de umidade final é da ordem de 11-12%, valor aceitável para a execução do descascamento e beneficiamento dos grãos sem alteração das características do café (BORÉM, 2008).

A secagem artificial, como a própria designação indica, utiliza equipamentos apropriados, implicando maior investimento inicial e menor demanda de mão-de-obra. A temperatura utilizada na secagem é fator limitante da velocidade do processo, tendo sido alvo de inúmeros estudos (VINCENT, 1987).

Ao final da secagem por via seca, obtém-se o chamado "café coco", que será posteriormente descascado. O pericarpo e a película prateada representam cerca de metade da matéria seca da baga, em peso (CASAL, 2004).

O processamento por via úmida, ou método de lavagem, exige maiores investimentos. A grande vantagem é a preservação das qualidades intrínsecas do grão (CASAL, 2004). Requer equipamento específico, um consumo de água abundante e a colheita seletiva dos grãos maduros. Envolve múltiplas etapas tais como: recepção e seleção (por flutuação em água), despulpamento (remoção do exocarpo e da parte fresca do mesocarpo), fermentação, lavagem e secagem (VINCENT, 1987).

A grande diferença em relação à via seca reside no fato de após a colheita e seleção dos frutos por lavagem, estes serem imediatamente despulpados mecanicamente, e as mucilagens que ficam ainda aderentes serem desagregadas por fermentação. A secagem posterior ocorrerá nas sementes envolvidas no endocarpo (café pergaminho), e não no fruto inteiro como no método anterior (CASAL, 2004).

A fermentação é, talvez, a etapa mais característica deste processo, tendo por objetivo hidrolisar a mucilagem, de forma a facilitar a sua completa remoção. O tempo médio gasto na etapa de fermentação depende de vários fatores, como temperatura ambiente, altitude, espessura da camada de mucilagem e enzimas presentes. O processo de fermentação pode demorar apenas 12 horas, em zonas de baixa altitude, e chegar a 48 horas em altitudes elevadas (VINCENT, 1987).

Após a fermentação, segue-se a lavagem dos frutos despulpados, de forma a eliminar a mucilagem liquefeita. A posterior secagem, manual ou mecânica, visa atingir teores de umidade da ordem de 12%, como no processo a seco, obtendo-se o "café pergaminho" (CASAL, 2004).

Ambos os métodos são mecanismos ideais de conservação dos grãos. A umidade final obtida após os dois tipos de processamento (~12%) minimiza o crescimento de bolores e a atividade enzimática.

2.1.1.3. Torração

O processo de torração pode ser descrito como a submissão dos grãos de café cru a aquecimento controlado, para que sejam desencadeadas uma série de reações exotérmicas, responsáveis pela formação do sabor e do aroma do café (CORTEZ, 2001). É um processo constituído basicamente de três etapas: secagem, reações de pirólise moderada, e resfriamento. Neste processo, os grãos são submetidos a

elevadas temperaturas, de forma a obter umidade final menor que 2% (BORGES et al., 2004).

O sabor e o aroma do café são resultados da combinação de centenas de compostos que são produzidos por reações pirolíticas que ocorrem durante a torração (SCHMIDT et al., 2008). Tais atributos sensoriais são devidos, em grande parte, à quebra das proteínas, com a formação de compostos aromáticos, bem como à interação dos aminoácidos derivados (SCHWARTZBERG, 1999). Complexos mecanismos bioquímicos encontram-se envolvidos na produção de características de cor, sabor e aroma do café durante a torração, como as reações de Maillard, degradação de Strecker, caramelização de açúcares, degradação de ácidos clorogênicos, proteínas e polissacarídeos (ILLY e VIANI, 1995).

O tipo de torração irá depender do mercado consumidor e do tipo de café utilizado. Dependendo das condições dos grãos e do grau de torração desejado, o processo ocorre entre 200-240 °C durante 8-14 minutos. Os termos mais utilizados para definir o grau de torração são “claro”, “médio”, “escuro” e “muito escuro” (CLARK, 1987). A porcentagem de perda de massa em relação ao grau de torração está relacionada na Tabela 1. Os cafés brasileiros caracterizam-se por apresentar torração muito escura. O surgimento no mercado nacional de cafés importados mais nobres tem levado ao questionamento sobre o padrão nacional de torração (SCHMIDT et al., 2008). Cada país possui um padrão de torração característico, sendo que no Brasil, o café submetido à torração muito escura deve-se não só à preferência do consumidor, mas também à necessidade de mascarar a presença de defeitos ou alterações comuns em cafés comerciais (SCHMIDT et al., 2008).

Tabela 1 – Perda aproximada de massa para diferentes graus de torração (%)

Grau de torração	Porcentagem de perda de massa
Claro	1-5
Médio	5-8
Escuro	8-12
Muito escuro	>12

FONTE: CLARKE (1987).

Na Tabela 2, está descrito um resumo de dados referentes à composição química dos grãos de café arábica e robusta, crus e torrados (SMITH, 1989).

Tabela 2 – Composição (%em base seca) de grãos de café arábica e robusta, crus e torrados

Componente	Arábica		Robusta	
	Cru	Torrado	Cru	Torrado
Minerais	3-4,2	3,5-4,5	4-4,5	4,6-5
Cafeína	0,9-1,2	~1	1,6-2,4	~2
Trigonelina	1-1,2	0,5-1	0,6-0,75	0,3-0,6
Lipídios	12-18	14,5-20	9-13	11-16
Ácidos clorogênicos	5,5-8	1,2-2,3	7-10	3,9-4,6
Ácidos alifáticos	1,5-2	1-1,5	1,5-2	1-1,5
Oligossacarídeos	6-8	0-3,5	5-7	0-3,5
Polissacarídeos totais	50-55	24-39	37-47	-
Aminoácidos	2	0	2	0
Proteínas	11-13	13-15	11-13	13-15
Ácidos húmicos	-	16-17	-	16-17

FONTE: SMITH, 1989.

2.1.1.4. Moagem

A moagem do café é realizada em moinho de discos, quando feita em pequena escala, e em moinho de rolos, em escalas maiores (CLARKE, 1987). O grau de torração dos grãos exerce influência na moagem, uma vez que o café escuro se torna mais friável e mais propenso a desfazer em pedaços mais finos, devido à maior perda de água que sofre. O café comercial é classificado, de acordo com a sua granulometria (medida em mesh), em Turco, expresso, fino e médio (BANKS et al., 1999). Quanto mais fino o pó obtido, mais rápida será a extração aquosa dos compostos solúveis e dos compostos voláteis (CLARKE, 1987).

2.2. CASCAS DE CAFÉ

A casca de café, devido à sua disponibilidade nos estados e regiões produtoras de café, é considerada um resíduo agrícola de utilização promissora para alimentação de ruminantes, suínos e ovinos (RIBEIRO FILHO et al., 2000).

Os tipos de cascas de café resultam do grão colhido e do processamento. A polpa, mucilagem, pergaminho e casca são resíduos oriundos de etapas distintas do beneficiamento do café após a colheita. No Brasil, a forma mais comum de preparo do café é por via seca, em que o fruto é seco na sua forma integral, resultando em resíduos formados por casca e pergaminho, dando um rendimento aproximado de 50% do peso colhido (RIBEIRO FILHO et al., 2000). A casca de café melosa tem como principal característica, em relação à casca de café seca, a ausência do pergaminho, um componente fibroso.

A casca de café apresenta altos teores de fibra e fatores antinutricionais, como polifenóis, taninos e cafeína, que podem limitar sua utilização como ingrediente em rações para animais, em função da baixa digestibilidade dos seus nutrientes. Diversos estudos vêm sendo realizados, visando aumentar a digestibilidade deste resíduo. SOUZA et al. (2001) trataram a casca de café com diferentes combinações de amônia anidra e sulfeto de sódio, e avaliaram seu efeito sobre a composição químico-bromatológica e a digestibilidade *in vitro* da matéria seca da casca de café. Os autores concluíram que a amonização proporcionou efeitos benéficos sobre o conteúdo de nitrogênio da casca de café, diminuindo a relação NIDN (nitrogênio insolúvel em

detergente neutro)/NT (nitrogênio total) e NIDA (nitrogênio insolúvel em detergente ácido)/NT (nitrogênio total), promovendo ainda alterações na fração fibrosa deste resíduo, sem, contudo, afetar a digestibilidade in vitro da matéria seca. Já LEITÃO et al. (2005) avaliaram o valor nutritivo da casca de café tratada com hidróxido de sódio e/ou uréia suplementada com feno de alfafa, avaliando a composição bromatológica e a digestibilidade da casca de café pura. Os autores concluíram que o produto resultante constitui em subproduto que pode ser aproveitado pelos ruminantes.

O valor nutritivo e a composição das cascas de café variam devido a uma série de fatores, o que pode, em parte, explicar a existência de controvérsias e discrepâncias nos valores de sua composição química. Segundo RIBEIRO FILHO et al. (2000), estas diferenças se devem ao fato do uso de diferentes variedades pelos pesquisadores.

Dada a diversidade de informações sobre a composição bromatológica da casca de café, na Tabela 3, estão apresentadas faixas de teores de nutrientes encontrados nos cultivares Catucaí, Rubi e Mundo Novo (RIBEIRO FILHO et al., 2000).

Tabela 3- Composição da casca de café dos cultivares Catucaí, Rubi e Mundo Novo

Nutrientes	Quantidades (%)
Matéria seca	84,2 - 92,8
Proteína bruta	7,25 - 11,7
Fibra bruta	17,7 - 21,0
Fibra em detergente neutro	34,5 - 70,0
Fibra em detergente ácido	30,4 - 55,14
Extrato etéreo	1,4 - 6,0
Extrato não nitrogenado	43,0 - 44,0
Celulose	14,7 - 42,0
Cálcio	0,03 - 0,5
Potássio	0,03 - 0,16
Energia bruta	3.675 Kcal/kg a 4.251 Kcal/kg
Matéria mineral	6,5 - 7,8
Cafeína	0,48 - 1,31
Taninos	1,31 - 2,97
Lignina	9,3 - 13,56
Hemicelulose	4,3 - 15,37

FONTES: RIBEIRO FILHO et al. (2000).

A casca de café é um material com grande potencial de utilização. MELO et al. (2005) realizaram uma pesquisa para avaliar o potencial energético da casca de café como complemento de lenha e, de acordo com os resultados obtidos, concluíram que a casca de café pode contribuir com a redução dos gastos com combustíveis utilizados no aquecimento de ar para secagem de produtos agrícolas.

Por possuir muitos nutrientes que podem ser absorvidos pelas plantas, a casca de café pode ser utilizada como adubo orgânico, adicionado diretamente ao solo ou mediante compostagem (FERNANDES, 2007).

OLIVEIRA et al. (2008a) e OLIVEIRA et al. (2008b) estudaram os mecanismos adsorptivos para remoção do corante azul de metileno e de metais pesados, respectivamente, em adsorventes elaborados a partir de casca de café. Nos dois trabalhos, os autores ao compararem os resultados obtidos, com os dados de

capacidade máxima de adsorção, encontrados na literatura, referentes à utilização de diferentes resíduos agrícolas para a mesma finalidade, concluíram que a casca de café apresenta um grande potencial como material adsorvente, na remoção dos componentes estudados.

PEREIRA et al. (2008) avaliaram o efeito de concentrações de extrato de casca de café, de óleo essencial de tomilho e de acibenzolar-S-metil na germinação, no crescimento micelial e no desenvolvimento in vivo de *Cercospora coffeicola*, além de caracterizar a eficiência deles como indutores de resistência. O extrato de casca de café não afetou a germinação, entretanto, inibiu o crescimento micelial proporcionalmente ao aumento das concentrações. O extrato de casca de café e o acibenzolar-S-metil não afetaram a germinação nem o desenvolvimento dos tubos germinativos, diferentemente do óleo essencial de tomilho. O extrato de casca de café e acibenzolar-S-metil induziram resistência em mudas de cafeeiro.

GOUVEA et al. (2009) avaliaram a viabilidade da produção de etanol de casca de café. Neste estudo, os autores utilizaram *Saccharomyces cerevisiae* para fermentação das cascas inteiras, moídas e do extrato aquoso das cascas. O melhor resultado foi obtido por meio da fermentação das cascas inteiras, utilizando 3 g levedura/L e temperatura de 30 °C. Nestas condições, a produção de etanol foi de 13,6 ± 0,5 g etanol/L. Este resultado foi bastante satisfatório em comparação com os dados de produção de etanol de outros resíduos agrícolas, como sabugo de milho, palha de cevada e vinhaça hidrolisada do trigo (5-11 g etanol/L), disponíveis na literatura. Os resultados obtidos indicaram que a casca de café apresenta excelente potencial para a produção de etanol.

Resultados experimentais da Embrapa Rondônia, com a utilização da casca de café nas ruas de cafezais decadentes, demonstraram excelentes resultados no que concerne à recuperação do solo. A utilização de aproximadamente 70 t/ha como cobertura morta na recuperação das lavouras recepadas aumentou a produtividade em até 36%, quando comparada à planta recepada e sem casca de café, e em 80% com relação à planta controle, sem recepa e sem palha (EMBRAPA, 2010).

2.3. MILHO

O milho (*Zea mays*) é o cereal mais cultivado no Brasil, cultura esta que se estende de norte a sul do país, o qual se destaca como um dos maiores produtores mundiais (CALLEGARO et al., 2005).

Os grãos do milho são, geralmente, amarelos ou brancos, podendo apresentar colorações variando desde o preto até o vermelho. O peso individual do grão varia, em média, de 250 a 300 mg e sua composição média em base seca é de 72% de amido, 9,5% proteínas, 9% fibra (a maioria resíduo detergente neutro) e 4% de óleo (PAES, 2006).

Conhecido botanicamente como uma cariopse, o grão de milho é formado por quatro principais estruturas físicas: endosperma, gérmen, pericarpo (casca) e ponta (Figura 2), as quais diferem em composição química e também na organização dentro do grão (MAGALHÃES et al., 1994).

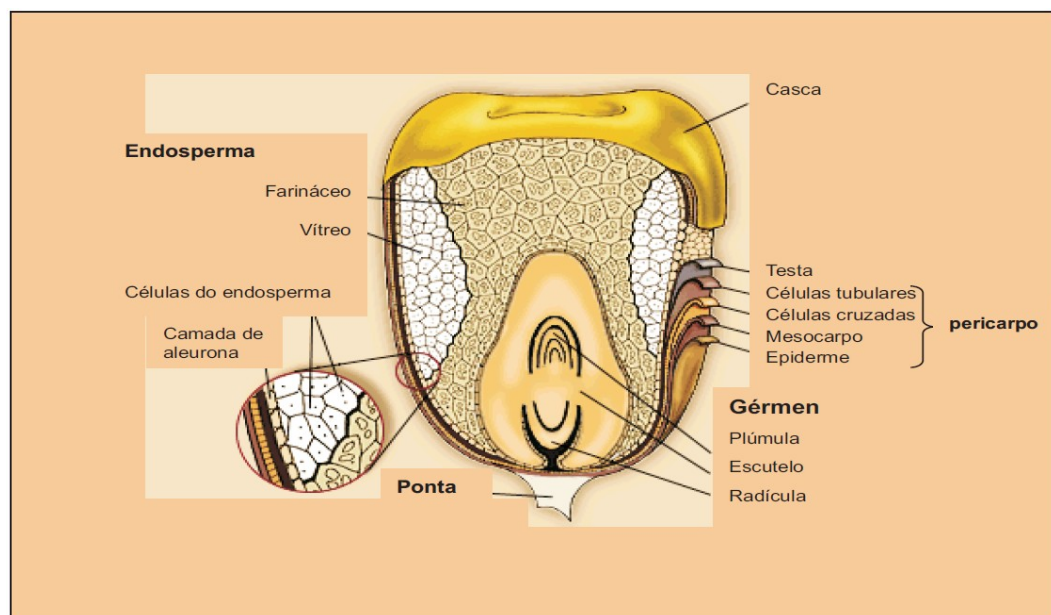


Figura 2- Anatomia do grão de milho.

FONTE: ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, 2006.

O endosperma representa aproximadamente 83% do peso seco do grão, composto principalmente de amido (88%), organizado na forma de grânulos. No endosperma, estão também presentes as proteínas de reserva (8%) do tipo

prolaminas, chamadas zeínas. Essas proteínas formam os corpos protéicos que compõem a matriz que envolve os grânulos de amido dentro das células no endosperma. Com base na distribuição dos grânulos de amido e da matriz de proteína, o endosperma é classificado em dois tipos: farináceo e vítreo. No primeiro, os grânulos de amido são arredondados e estão dispersos, não havendo matriz protéica circundando essas estruturas, o que resulta em espaços vagos durante o processo de secagem do grão, a partir dos espaços que eram ocupados pela água durante o desenvolvimento do grão. Por outro lado, no endosperma vítreo, a matriz protéica é densa, com corpos protéicos estruturados, que circundam os grânulos de amido de formato poligonal, não permitindo espaços entre estas estruturas. A denominação vítreo/farináceo refere-se ao aspecto dos endospermas nos grãos quando sujeitos à luz. No endosperma farináceo, os espaços vagos permitem a passagem da luz, conferindo opacidade ao material. De forma oposta, a ausência de espaços entre os grânulos de amido e a matriz protéica promove a reflexão da luz, resultando em aspecto vítreo ao endosperma observado nessas condições. Essa propriedade tem sido aplicada para a identificação de materiais duros e farináceos, embora a vitreosidade e a dureza sejam propriedades distintas (WATSON e RAMSTED, 2005; PAES, 2006).

No endosperma, especificamente, na camada de aleurona e no endosperma vítreo, estão presentes os carotenóides, substâncias lipídicas que conferem a cor aos grãos de milho. Zeaxantina, luteína, β -criptoxantina, α e β carotenos são os principais carotenóides nos grãos de milho (WATSON e RAMSTED, 2005; PAES, 2006).

O gérmen representa 11% do grão de milho e concentra quase a totalidade dos lipídeos (óleo e vitamina E) (83%) e dos minerais (78%) do grão, além de conter quantidades importantes de proteínas (26%) e açúcares (70%) (WATSON e RAMSTED, 2005; PAES, 2006).

O gérmen é a única fração viva do grão e onde estão presentes as proteínas do tipo albuminas, globulinas e glutelinas, que diferem significativamente, em composição e organização molecular, daquelas encontradas no endosperma (SHOTWELL e LARKINS, 1989).

A composição do óleo presente no gérmen do milho é distinta da dos outros óleos vegetais quanto aos percentuais de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e polinsaturados. Entretanto, o óleo de milho possui composição de ácidos graxos polinsaturados semelhante aos óleos de soja e girassol. Nesses óleos vegetais, o

principal componente é o ácido graxo linoléico, também há um pequeno percentual do ácido graxo linolênico (WERBER, 1983).

O pericarpo representa, em média, 5% do grão, sendo a estrutura que protege as outras estruturas do grão da elevada umidade do ambiente, insetos e microrganismos. As camadas de células que compõem essa fração são constituídas de polissacarídeos do tipo hemicelulose (67%) e celulose (23%), embora também contenha lignina (0,1%) (MAGALHÃES et al., 1994).

A ponta é a menor estrutura, 2% do grão, e é responsável pela conexão do grão ao sabugo, sendo a única área do grão não coberta pelo pericarpo. Sua composição é essencialmente de material lignocelulósico (MAGALHÃES et al., 1994). Na Tabela 4, está descrito um resumo de dados referentes à composição química das estruturas do grão de milho.

Tabela 4- Composição (% base seca) das estruturas físicas específicas do grão de milho

Fração	% grão	% da parte (base seca)					
		Amido	Lipídeos	Proteínas	Minerais	Açúcares	Fibras
Endosperma	82,0	98,0	15,4	74,0	17,9	28,9	-
Gérmen	11,0	1,3	82,6	26,0	78,4	69,3	12,0
Pericarpo	5,0	0,6	1,3	2,6	2,9	1,2	54,0
Ponta	2,0	0,1	0,8	0,9	1,0	0,8	7,0

FONTE: WATSON e RAMSTED, 2005.

2.4. ADULTERAÇÃO DE ALIMENTOS

São considerados matérias-primas ou produtos fraudados aqueles que apresentem “modificações espontâneas ou propositais de natureza física, química ou biológica que alterem características sensoriais e composição intrínseca, comprometendo seu valor nutritivo. Um produto pode ser considerado adulterado quando tenha sido empregada substância de qualquer qualidade, tipo ou espécie diferente das expressas na formulação original (BRASIL, 1952).

A garantia de que o consumidor está comprando o que descreve o rótulo do produto em termos de qualidade microbiológica, química, física e econômica, é protegida pelo Código de Defesa do Consumidor. Com esse código, o consumidor ganha proteção à vida e à saúde, proteção contra a publicidade enganosa e abusiva, garantia de indenização, acesso à justiça e à informação (BRASIL, 1990).

O Código Penal Brasileiro especifica a definição de adulteração no Capítulo III “Dos crimes contra a saúde pública”, no Artigo 272, “Corromper, adulterar, falsificar ou alterar substâncias de produtos alimentícios destinados ao consumo, tornando-o nocivo a saúde ou reduzindo-lhe o valor nutritivo”, com pena de reclusão, de 10 a 15 anos e multa.

O Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), a Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Código de Defesa do Consumidor respaldam o consumidor na hora de exigir as características dos produtos oferecidos no comércio do País. A RDC (Resolução da Diretoria Colegiada) n° 259, de 20 de setembro de 2002, o Decreto-lei n° 986, de 21 de outubro de 1969 e a Portaria n° 157, de 19 de agosto de 2002, determinam os componentes presentes nos rótulos das embalagens de produtos de origem animal e lácteos. A rotulagem deve estar de acordo com a elaboração do produto, sua origem, peso, marca, denominação de venda, sendo obrigatórios a lista de ingredientes, a validade e o lote. Dessa forma, a lei n° 8078, de 11 de setembro de 1990, que se refere ao código de defesa do consumidor, ampara o consumidor de possíveis alterações provocadas pelo produtor na rotulagem, levando a interpretações duvidosas quanto aos componentes originais, sendo um direito básico do consumidor, a informação clara, adequada, com especificações corretas da quantidade e qualidade do produto, além da proteção contra a publicidade enganosa no produto final.

O que define uma fraude, segundo OETTERER (2008), são as atuações de fatores circunstanciais ou deliberadamente provocados que incidindo sobre os alimentos isoladamente ou em combinação, desmerecem os alimentos comercialmente e provocam prejuízos ao consumidor de ordem biológica e econômica, além de serem antiéticos e conflitarem com a legislação bromatológica.

Existem dois tipos de fraudes: fraude por alteração, em que fatores ocasionais como luz, umidade, temperaturas extremas, levam a modificações sensoriais e no estado sanitário do produto, podendo surgir por erro na obtenção da matéria prima, processamento, preservação, e embalagem; e fraudes por falsificação, quando se

induz o consumidor ao erro de forma direta e capciosa na sua comercialização (OETTERER, 2008).

Os alimentos estão sempre vulneráveis a misturas fraudulentas ou adulterações com substâncias de valor inferior. Numa tentativa de cobrir ações fraudulentas, a Association of Official Analytical Chemists (AOAC) estabeleceu padrões de Identidade e Qualidade para alimentos e produtos industrializados. Métodos de avaliação de amostras de alimentos foram desenvolvidos para comparação com tais padrões. Estes métodos, agora aceitos como oficiais ou padrões, podem ser divididos em métodos analíticos físicos, químicos, instrumentais, nutricionais, microbiológicos e sensoriais (SINGHAL e KULKARM, 1997).

2.5. ADULTERAÇÃO DO CAFÉ E DETECÇÃO DE FRAUDES

As fraudes são feitas através da adição de matérias estranhas ao café, como milho, cevada e cascas de café, antes do processo de torração. O aspecto granuloso do café, sua textura oleosa e aderente e a sua cor contribuem para que tais substâncias estranhas tornem-se quase imperceptíveis, tornando difícil seu reconhecimento sem o auxílio de aparelhos e métodos analíticos especiais (INMETRO, 1998).

A fraude do café é um procedimento ilícito que vem ocorrendo em diversos lugares do mundo há bastante tempo. MENEZES (1952) apontou que, no século XIX, esta prática era efetuada na França, pela adição de água com a finalidade de aumentar o peso do produto. Em outras localidades da Europa, eram utilizados diversos outros materiais, como barro e folhas, coloridos de forma artificial.

O Selo de Pureza da ABIC (Associação Brasileira da Indústria de Café) surgiu em 1987, quando uma pesquisa constatou que, para o consumidor brasileiro, *"todo o café era igual"*, *"a maioria tem mistura"* e que *"o melhor produto era exportado"*. Essa realidade era consequência direta dos tabelamentos de preços e do próprio programa de aumento de consumo interno, desenvolvido, na década de 60, pelo extinto IBC (Instituto Brasileiro do Café), que resultaram na proliferação de torrefadoras que, além de não atenderem aos requisitos mínimos de qualidade dos grãos utilizados, ainda adulteravam seus produtos (INMETRO, 1998).

No Brasil, as impurezas ou misturas encontradas com maior frequência, no café torrado e moído são cascas e paus, milho, cevada, trigoilho, açúcar mascavo e soja, entre outras (ASSAD et al., 2002).

O processo convencionalmente utilizado para detecção de adulteração no café torrado e moído consiste na preparação de lâminas microscópicas e na sua análise visual. As lâminas são preparadas com reagentes químicos, e a quantificação das impurezas é baseada na comparação do percentual do extrato aquoso da amostra que está sendo analisada, com o do extrato aquoso do café puro. Essa técnica de quantificação apresenta algumas desvantagens, pois, além do fato de os reagentes químicos destruírem a amostra, existem situações em que a porcentagem do extrato aquoso da amostra sob análise pode situar-se abaixo do valor predeterminado para o café puro. Isto acontece, por exemplo, quando o café está misturado com soja. Além disso, por tratar-se de análise microscópica, este processo constitui-se em um método subjetivo e, conseqüentemente, a confiabilidade dos resultados é duvidosa, já que depende da experiência do analista e, por isso, está sujeita a erros humanos, além de ser demorado e oneroso (ASSAD et al., 2002).

AMBONI et al. (1999) propuseram um método de determinação de fraudes utilizando microscopia eletrônica, que aumenta o contraste entre o contaminante e o café, facilitando a detecção. Todavia a metodologia continua subjetiva, uma vez que o parecer ainda depende de um analista.

Com a finalidade de reduzir a subjetividade das análises, ASSAD et al. (2000) desenvolveram um método de análise baseado na refletibilidade dos materiais. Neste método, uma câmera capta imagens da amostra nas bandas espectrais do visível (RGB; vermelho, verde e azul) que são enviadas a um “software” processador de imagens digitais. Neste programa, obtém-se a classificação espectral dos componentes da amostra. A área visualizada no “software” é, então, convertida ao peso do componente na amostra através de uma curva de calibração.

GODINHO et al. (2003) desenvolveram uma metodologia para detecção, identificação e quantificação de contaminantes em café torrado e moído comercial por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Neste método, foram avaliadas diversas extrações com solventes, das quais foi selecionada aquela que permitiu a diferenciação dos perfis de composição do café torrado puro e dos contaminantes torrados puros. Para a cevada, foi demonstrado que o composto considerado como marcador era afetado pelo grau de torração, sendo, portanto, uma metodologia com

desempenho considerado não satisfatório. No caso das cascas de café, a metodologia foi suficiente para a identificação e quantificação do contaminante nas amostras de café torrado e moído.

OLIVEIRA et al. (2009) utilizaram CG-EM (cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa) para determinação de adulteração de café com cevada. A partir do perfil de voláteis do café e do contaminante puro foi possível identificar a presença de até 1% do adulterante, em misturas submetidas a condições mais severas de torração.

A Embrapa Agroindústria de Alimentos em parceria com a Associação Brasileira da Indústria do Café pretendem utilizar o método físico de espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier e análise por imagem para detectar fraudes em cafés (EMBRAPA, 2004).

Em relação aos demais métodos de detecção de fraude em café, atualmente estudados, como microscopia eletrônica e cromatografia, a espectroscopia no infravermelho apresenta inúmeras vantagens. Esta é uma técnica menos onerosa que as demais, precisa, rápida e não requer preparo das amostras a serem analisadas.

2.6. ESPECTROSCOPIA

A espectroscopia é o estudo da interação da luz com a matéria. A luz é composta pelas ondas elétrica e magnética que estão em planos perpendiculares entre si. É a parte elétrica da luz, chamada de vetor elétrico, que interage com as moléculas da matéria (SMITH, 1996). O número de onda ν (cm^{-1}) é diretamente proporcional à energia (Eq. 1), e está relacionada com o comprimento de onda λ (μm), a frequência $\tilde{\nu}$ (s^{-1}) e a frequência angular ω (s^{-1}) da seguinte forma (Eq. 2):

$$E = hc\nu \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\tilde{\nu}}{c} = \frac{\omega}{2\pi c} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que, E = energia da luz, h = constante de Planck ($6,626068 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$) e $c = 2,99793 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ que é a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo (SMITH, 1996; TOLSTOY et al., 2003).

A espectroscopia começou a ser utilizada em experimentos na região do visível do espectro eletromagnético, acessível a olho nu. Em 1666, Isaac Newton realizou experimentos sobre a dispersão da luz branca em várias cores utilizando um prisma de vidro triangular, mas foi apenas em 1860, aproximadamente, que Bunsen e Kirchhoff desenvolveram o espectroscópio de prisma com uma unidade integrada para o uso como um instrumento analítico. Posteriormente, foram observados espectros de emissão de várias amostras em chama, o que foi o início das análises de espectroscopia de chama (HOLLAS, 2004; BARBOSA, 2008).

Devido a sua extraordinária sensibilidade e velocidade, as técnicas de espectroscopia se tornaram importantes ferramentas para lidar com uma ampla gama de questões da bioquímica e biofísica. Propriedades espectroscópicas, como absorvância, fluorescência e dispersão podem fornecer informações sobre a identidade, concentração, energia, conformação ou dinâmica das moléculas, e serem sensíveis a mudanças na estrutura molecular e no ambiente (PARSON, 2007).

A radiação eletromagnética abrange uma ampla faixa de comprimentos de onda, a partir das ondas do rádio até as ondas de raio- γ , que são caracterizadas por diferentes frequências, comprimentos de onda, números de onda ou energia. Quando expostos a ondas eletromagnéticas, os átomos e moléculas se excitam de forma a sofrerem rotação, vibração, ionização, entre outros processos (SMITH, 2002; HOLLAS, 2004). Na Tabela 5, estão descritas as regiões do espectro eletromagnético de interesse em análises químicas.

Tabela 5 – Regiões do espectro de interesse em análises químicas

Região	Número de onda/ (comprimento de onda)	Medida característica
Ultravioleta	52.632-27.778 cm ⁻¹ / (190-360 nm)	Transições eletrônicas: deslocamentos de elétrons Pi
Visível	27.778-12.821 cm ⁻¹ / (360-780 nm)	Transições eletrônicas: medidas de cor
Infravermelho próximo (NIR)	12.821-4.000 cm ⁻¹ / (780-2500 nm)	Sobreposições e combinações de bandas de vibrações moleculares fundamentais
Infravermelho médio (MIR)	4.000-400 cm ⁻¹ / (2.500-25.000 nm)	Vibrações moleculares fundamentais
Infravermelho distante (FIR)	400-10 cm ⁻¹ / (2,5 x 10 ⁴ a 10 ⁶ nm)	Rotação molecular

FONTE: WORKMAN e WEIER, 2007.

2.6.1. Espectroscopia no infravermelho

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas (SILVERSTEIN e WEBSTER, 1998). A porção do infravermelho no espectro eletromagnético pode ser dividida em três regiões: próximo, médio e distante, nomeadas de acordo com sua relação com o espectro visível (FRANCA e OLIVEIRA, 2010). A porção de maior utilidade para as análises de compostos orgânicos está situada entre 4.000 e 400 cm⁻¹ (infravermelho médio). Todavia, as regiões do infravermelho próximo (14.290- 4.000 cm⁻¹) e do infravermelho distante (700-200 cm⁻¹) também têm atraído a atenção de pesquisadores (SILVERSTEIN e WEBSTER, 1998).

A radiação do infravermelho em frequência menor que aproximadamente 100 cm⁻¹ converte-se em energia de rotação molecular quando absorvida por uma molécula orgânica. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de

rotação das moléculas consiste em uma série de linhas (SILVERSTEIN e WEBSTER, 1998).

A radiação infravermelha (IV) na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} converte-se, quando absorvida, em energia de vibração molecular. O processo também é quantizado, porém, o espectro vibracional costuma aparecer com uma série de bandas em vez de linhas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis rotacionais. São estas bandas de vibração-rotação que são muito utilizadas, particularmente as que ocorrem entre 4.000 e 400 cm^{-1} . A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN e WEBSTER, 1998).

Cada grupo funcional ou vínculo específico entre os átomos de uma molécula apresenta uma única frequência vibracional, que pode então ser utilizada para determinar quais grupos funcionais estão presentes em uma amostra. Quando os efeitos de todos os diferentes grupos funcionais são tomados em conjunto, o resultado é uma única "impressão digital" molecular que pode ser usada para confirmar a identidade de uma amostra (FRANCA e OLIVEIRA, 2010).

Quando a radiação IV é passada através da amostra, parte desta radiação é absorvida pela amostra e o restante é transmitido pela mesma. O espectro resultante (comprimento de onda versus intensidade de absorção da luz) representa a absorção molecular e a transmissão de energia, e é normalmente denominado de "impressão digital" molecular da amostra. Como uma impressão digital, duas estruturas moleculares diferentes não produzem o mesmo espectro no infravermelho, tornando esta técnica muito útil para uma ampla variedade de análises (FRANCA e OLIVEIRA, 2010).

2.6.2. Espectroscopia por Transformada de Fourier

A espectroscopia por FTIR (do inglês, Fourier Transform Infrared Spectroscopy)) pode ser utilizada na região do visível, ultravioleta e infravermelho, com especial importância esta última.

Durante muitos anos, os espectros no infravermelho eram obtidos com o auxílio de um feixe de luz infravermelha que passava através da amostra. A radiação transmitida era varrida por dispersão em uma rede de difração (grade de difração). O

espectro era obtido pela rotação da rede de difração e as áreas de absorção (picos) eram detectadas e lançadas em gráficos de frequências versus intensidades (SILVERSTEIN e WEBSTER, 1998).

A técnica FTIR foi desenvolvida no intuito de superar as limitações encontradas com instrumentos dispersivos, principalmente pelo fato de cada frequência ser medida individualmente, resultando em um lento processo de digitalização. FTIR utiliza um interferômetro, permitindo que todas as frequências sejam medidas simultaneamente. Este prevê uma seleção e quantificação muito rápida de componentes, com alta taxa de transferência de amostras (LUYKX e VAN RUTH, 2008). O interferograma resultante é então submetido à transformada de Fourier, a fim de ser transformado em um espectro (MADDAMS, 2001; HENDRA e BIREMBAUT, 2002).

Existem vantagens no uso da transformada de Fourier. Como não se usam monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo (vantagem de Fellgett). Isto permite resoluções extremamente altas ($\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$). Além disso, como sofrem conversão analógico-digital os resultados são manipulados facilmente. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído, e espectros excelentes podem ser obtidos com uma amostra pequena (SILVERSTEIN e WEBSTER, 1998).

2.6.3. Técnicas de medição

Ao interagir com a amostra, a luz incidente, de intensidade I_0 , pode ser absorvida I_A , refletida I_R , dispersada I_S ou transmitida I_T . O balanço de energia para a luz incidente pode ser demonstrado pela Equação (3) ou pela Figura 3:

$$I_0 = I_A + I_R + I_D + I_T \quad (\text{Eq. 3})$$

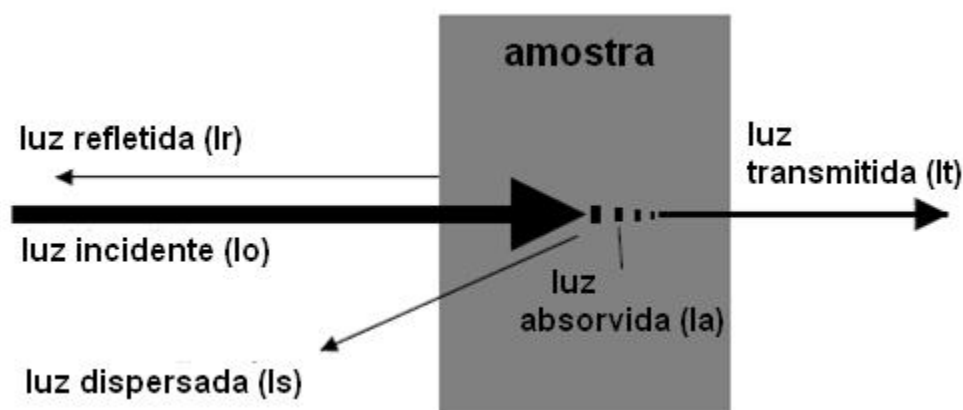


Figura 3 – Balanço de energia da luz incidente ao interagir com uma amostra

FONTE: STEINER, 2003.

Todas as informações químicas da amostra se encontram na I_A , porém ela só pode ser quantificada através das medidas de I_R , I_S ou I_T e do valor de I_0 conhecido (STEINER, 2003). Desta forma, as técnicas de medição utilizadas em espectroscopia estão resumidas conforme apresentado na Tabela 6. Aqui só será discutida a técnica de medição empregada no presente estudo.

Tabela 6 – Técnicas de medição da luz

Técnica	Medidas	Objetivo da preparação da amostra	Avaliação
Transmissão	I_0, I_T	$I_R = I_S = 0$	$I_A = I_0 - I_T$
Reflexão	I_0, I_R	$I_S = I_T = 0$	$I_A = I_0 - I_R$
Reflexão Difusa	I_0, I_S	$I_R = I_T = 0$	$I_A = I_0 - I_S$

FONTE: STEINER, 2003.

2.6.4. Reflectância Difusa (RD)

O método de reflectância difusa, conhecido pela sigla DRIFTS (do inglês, Diffuse Reflectance infrared Fourier Transform), é mais antigo que o próprio advento dos espectrofotômetros no infravermelho com Transformada de Fourier. Todavia, essa

metodologia só ganhou ampla utilização a partir da década de 1970, quando acessórios eficientes para a realização de medidas foram desenvolvidos (BARBOSA, 2008). Isto porque na região do infravermelho médio a reflectância difusa é muito fraca, assim, este tipo de mensuração só pôde ser realizada quando os métodos de rotina FTIR se tornaram disponíveis (DRIFTS) (STEINER, 2003).

Nos acessórios de reflectância difusa, a radiação é coletada por um sistema de espelhos planos, refletida por um espelho semi-elipsoidal e então focalizada na amostra (BARBOSA, 2008).

A amostra geralmente consiste de um pó finamente dividido, que é diluído em uma matriz de uma substância que apresenta alta refletividade e não absorve a radiação. Geralmente, se utiliza cloreto de potássio (KCl) ou brometo de potássio (KBr), para este fim. Para compostos orgânicos, a amostra geralmente é diluída em KBr na proporção 1:10 (uma parte da amostra para 10 partes de KBr) (BARBOSA, 2008).

Quando se obtém um espectro de uma amostra nova, é conveniente obter seu espectro na forma pura e diluída, a fim de verificar qual o melhor método de preparo. O tamanho das partículas também é um parâmetro muito importante. Partículas menores diminuem as distorções nos espectros devido as reflexões (BARBOSA, 2008).

A reflexão externa mede a radiação refletida por superfícies, e se divide em reflexão especular e difusa. A reflexão especular ocorre quando o ângulo da radiação refletida se iguala ao ângulo da radiação incidente. A quantidade de luz refletida varia com o ângulo da radiação incidente, o índice de refração, a rugosidade da superfície e as propriedades de absorção da amostra. Na reflexão difusa, ou DRIFTS, a energia penetra na amostra, o que não ocorre na reflexão especular, e é refletida em todas as direções (STEINER, 2003).

A reflectância difusa (R) pode ser definida como sendo a razão das potências ou fluxos (luminosos) da radiação refletida pela amostra (I_R) e da radiação de referência (KCl ou KBr) (I_0) numa superfície (FIDÊNCIO, 2001):

$$R = I_R/I_0 \quad (\text{Eq. 4})$$

A reflectância difusa ocorre quando a radiação penetra na camada superficial das partículas (Figura 4), excitando de modo vibracional a molécula a ser analisada e, então, tem-se um espalhamento em todas as direções (FIDÊNCIO, 2001).

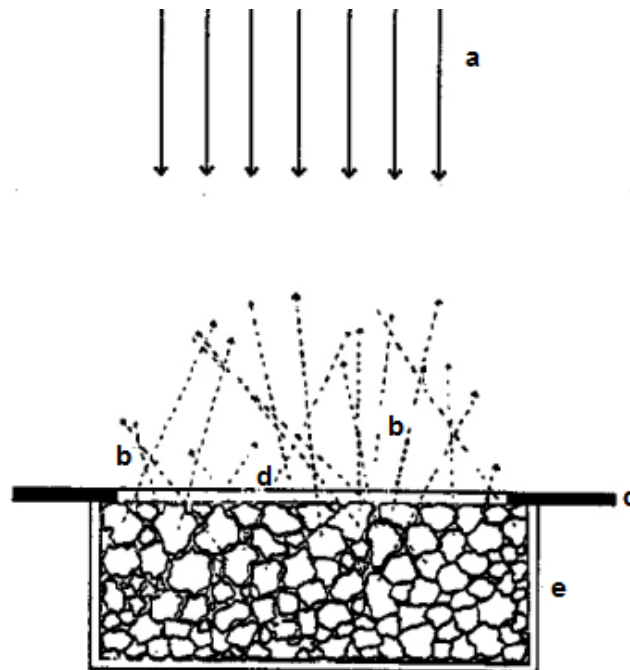


Figura 4- Reflectância difusa

a= radiação incidente; b= radiação refletida difusamente; c= capa da cela de plástico; d= janela; e= cela de armazenamento de amostra.

FONTE: SANTOS, 2005.

Essa técnica também pode ser utilizada para a análise de amostras líquidas (BARBOSA, 2008).

2.6.5. Pré-tratamentos matemáticos utilizados para minimizar variações espectrais

Os pré-tratamentos matemáticos têm por função corrigir possíveis variações entre os espectros não relacionadas com a natureza das amostras. As condições de análise, como temperatura e umidade ambiente, tipo de equipamento, manipulador, posicionamento das amostras no equipamento e análises em dias diferentes, podem retardar a distinção entre espectros oriundos de diferentes grupos amostrais.

KEMSLEY et al. (1995) discriminaram cafés Arábica de Robusta utilizando DRIFTS, para potencializar a diferenciação entre as classes amostrais e reduzir possíveis variações relacionadas às condições das análises, os espectros deste estudo foram submetidos à correção de linha de base em 1 ponto e normalização da área do espectro. BRIANDET et al. (1996a) realizaram estudo para avaliar o potencial das técnicas DRIFTS e FTIR-ATR na detecção da adulteração de cafés liofilizados com chicória, glicose e amido, para tanto submeteram os espectros aos mesmos pré-tratamentos matemáticos que KEMSLEY et al. (1995), obtendo boa discriminação do café puro das amostras adulteradas.

DOWNEY et al. (1997) utilizaram espectroscopia no infravermelho próximo e médio para identificação varietal de cafés torrados, moídos e liofilizados, porém, os espectros não foram submetidos à pré-tratamentos matemáticos. Por meio da aplicação da regressão dos mínimos quadrados parciais (em inglês: PLS partial least squares) e da Análise Discriminante Linear (ADL) os autores obtiveram discriminação satisfatória entre cafés arábica e cafés robusta.

RUBAYIZA e MEURENS (2005) discriminaram espectros de cafés arábica e robusta obtidos por espectroscopia Raman. Para melhorar a diferenciação entre os dois grupos amostrais, os espectros foram submetidos a correções de linha de base e normalização, minimizando as possíveis variações relacionadas às condições da análise.

WANG et al. (2009) utilizaram a técnica FTIR-ATR para a autenticação de cafés cultivados em Kona no Hawaii, por meio de PLS. Para desenvolver um modelo de calibração com o mínimo de erros, alguns pré-tratamentos matemáticos, como derivadas 1^o e 2^o, centralização de médias e escala de variância, foram testados. O modelo gerado com os espectros submetidos à derivada 2^o e a centralização de médias apresentaram melhor discriminação amostral.

RIBEIRO et al. (2010) utilizaram DRIFTS para a discriminação de cafés descafeinados e cafés não-descafeinados. Os espectros foram submetidos à suavização e Correção Multiplicativa de Sinal (CMS). Os autores concluíram que a técnica estava habilitada para a aplicação na finalidade estudada.

2.6.6. Uso da espectroscopia no infravermelho para análises de cafés

Como um produto de grande consumo, o café moído é bastante vulnerável a adulteração, uma vez que apresenta características físicas (granulométrica, textura e cor) que são facilmente reproduzidas por torração e moagem de uma variedade de materiais biológicos, como cereais, sementes, raízes, cascas, dentre outros. Nesse contexto, é importante ressaltar que esse alimento tem sido alvo de misturas fraudulentas com uma diversidade de materiais mais baratos, tais como galhos, cascas de café, pergaminho, borra de café, cevada, milho, cacau, soja e outros (OLIVEIRA et al., 2009).

A maioria dos estudos sobre a análise de cafés por métodos espectroscópicos está focada na faixa de frequência do infravermelho próximo, com aplicações tais como análise sensorial e composição (ESTEBAN-DIEZ et al., 2004a; PIZARRO et al., 2004; HUCK et al. 2005), diferenciação varietal, ou seja, a separação entre cafés arábica e robusta (DOWNEY et al., 1994; ESTEBAN-DIEZ et al. 2004b; ESTEBAN-DIEZ et al., 2007; PIZARRO et al., 2007), e determinação do grau de torração (ALESSANDRINI et al., 2008). Poucos estudos têm focado a análise do café com FTIR no infravermelho médio (KEMSLEY et al., 1995; BRIANDET et al., 1996a; BRIANDET et al., 1996b; WANG et al., 2009).

Como já discutido (item 2.1), duas espécies de café apresentam importância econômica em todo o mundo: *Coffea arábica* e *Coffea canephora* (robusta). Cafés arábica apresentam maior valor econômico que cafés robusta, e sua bebida é considerada de qualidade superior que a bebida produzida com o café robusta. Embora as duas espécies possam ser facilmente distinguidas com base no tamanho e cor do grão *in natura*, uma vez que o café é torrado e moído, as diferenças não são tão evidentes e a distinção dos mesmos pode constituir um problema. A este respeito, a mistura de grãos de café robusta em um lote de café arábica pode ser considerada adulteração. Vários estudos têm sido realizados focando o uso do FTIR na separação das duas espécies de café torrado. O estudo de KEMSLEY et al. (1995) avaliou a viabilidade de análise das duas espécies de café por FTIR-MIR para tal fim. Foi utilizado um total de 28 amostras, 20 de puro arábica e 8 de robusta, ambos torrados, de diferentes origens geográficas. As amostras de café em pó foram misturadas com KBr e prensadas, e os espectros foram analisados na região de 800-1900 cm^{-1} . A análise de ACP (análise de componentes principais) dos espectros obtidos mostrou

clara separação entre as duas espécies. EL-ABASSY et al. (2011) utilizaram a técnica de espectroscopia Raman também para a diferenciação entre cafés arábica e robusta. Aplicando ACP aos espectros obtidos, observaram clara separação entre os espectros das duas espécies de café. De acordo com os autores, as principais diferenças entre os espectros de arábica e robusta estavam nas regiões de absorção dos lipídeos e dos ácidos clorogênicos.

BRIANDET et al. (1996a) avaliaram o potencial do FTIR para detectar adulteração em café instantâneo liofilizado com glicose, amido ou chicória na faixa de 20 a 100 g kg⁻¹. Dois métodos diferentes de análise por FTIR foram utilizados: DRIFTS e ATR. ACP mostrou separação satisfatória entre as amostras de café puro e adulteradas, com um pequeno grau de sobreposição.

O estudo realizado por WANG e colaboradores (2009), visou à aplicação de FTIR-ATR para a discriminação geográfica dos cafés arábicas cultivados no Havaí (Kona e não Kona). Os dados espectrais foram avaliadas por PLS e o modelo desenvolvido foi capaz de fornecer previsões satisfatórias para as misturas que variaram de 15 a 95% do café Kona. No entanto, o número de amostras utilizadas foi baixo (17 total, 14 Kona). Desta forma, o potencial da utilização da técnica para este fim deve ser mais investigado.

SINGH et al. (1998), GARRIGUES et al. (2000), PARADKAR e IRUDAYARAJ (2002) e GALLIGNANI et al. (2008) avaliaram o potencial da utilização da técnica FTIR-MIR para identificação de cafeína em cafés. Em todos estes estudos, os autores obtiveram sucesso na caracterização da região de absorção desta substância.

CRAIG et al. (2011) empregaram a técnica de FTIR-MIR para discriminar amostras cruas de cafés sadios de amostras de cafés defeituosos. Realizaram as análises por transmitância, com o uso de pastilhas de KBr, e por ATR. Os espectros obtidos por transmitância foram analisados por ACP e foram claramente discriminados em três grupos: (a) sadios, (b) verdes e (c) fermentados (ardidos e pretos). Já os espectros obtidos por ATR foram discriminados, também com a aplicação de ACP, em dois grandes grupos: (a) sadios e ardidos claros, e (b) ardidos escuros, pretos e imaturos.

2.7. QUIMIOMETRIA

A quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos e estatísticos a dados de origens distintas para a obtenção de informações químicas de materiais. Consiste de um conjunto de técnicas de cálculo com o objetivo de promover a obtenção de informação útil de um conjunto complexo de dados, incluindo conceitos de planejamento experimental, pré-processamento de dados, estatística e análise multivariada (ROBINSON, 2001; GOULD, 1992).

Devido ao grande número de informações que fornecem, as análises quantitativas e qualitativas de espectroscopia no infravermelho requerem a aplicação de métodos quimiométricos para a sua interpretação (WORKMAN e WEIER, 2007). Os métodos quimiométricos comumente utilizados em análises espectroscópicas podem ser divididos em: (a) pré-tratamentos matemáticos para melhorar as informações que são buscadas no estudo e reduzir a influência de informações irrelevantes no espectro, com os mais utilizados sendo as normalizações, as derivadas e suavização de linha; (b) métodos de classificação para agrupar amostras pelo seu espectro; e (c) métodos de regressão para vincular o espectro com propriedades quantitativas da amostra (ROGGO et al., 2007). Aqui, serão abordados apenas os métodos propostos para este trabalho.

A análise de componentes principais (ACP) é um método de classificação não supervisionado, já que não se conhece *a priori* a que classes pertencem os objetos (ou pelo menos essa informação não é usada na construção do modelo). É a situação mais comum em quimiometria. Esta é uma ferramenta quimiométrica que permite extrair de um determinado conjunto de dados informações relevantes para seu entendimento. Este conjunto de dados é organizado na forma de uma matriz (dados bidimensionais), na qual as linhas podem ser a identidade das amostras e as colunas as variáveis em estudo para aquelas amostras. Neste sentido, com a ACP é possível efetuar uma simplificação, redução da dimensão original dos dados, modelagem, detecção de amostras anômalas (“outliers”), seleção de variáveis relevantes para determinados sistemas, classificação e previsão (MATOS et al., 2003).

Na literatura, são encontradas diversas aplicações para a ACP. Inúmeros trabalhos envolvendo a aplicação de espectroscopia no infravermelho utilizaram esta metodologia estatística para tratamento dos dados espectrais (KEMSLEY et al., 1995;

BRIANDET et al. 1996a; BRIANDET et al. 1996b; CRAIG et al., 2011; EL-ABASSY et al., 2011).

A ADL (Análise Discriminante Linear) é um método de classificação supervisionado, em que a informação sobre a que classes pertencem os objetos ou dados está disponível e é usada para construção de um modelo discriminatório. A idéia central da ADL é encontrar combinações lineares X_a das p variáveis observadas que melhor separem os subgrupos de indivíduos indicados, de maneira que a melhor combinação linear é aquela em que os indivíduos de cada classe se tornem mais homogêneos, e as diversas classes se tornem mais heterogêneas entre si. As soluções X_a obtidas são designadas eixos discriminantes ou variáveis canônicas. Estas podem ser utilizadas para se obter uma representação gráfica que saliente a discriminação entre as classes, e também podem ser empregadas para classificar futuros indivíduos, para os quais sejam desconhecidos os subgrupos a que pertencem (GUO, 2010).

Alguns trabalhos envolvendo a aplicação de espectroscopia no infravermelho utilizaram esta metodologia estatística para tratamento dos dados espectrais (DOWNEY et al., 1997; IRUDAYARAJ et al., 2002; COZZOLINO et al., 2010).

3. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG (DEMEC/UFMG), no laboratório de Biocombustíveis, vinculado ao Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento em Café da UFMG. A seguir estão apresentados os materiais e a metodologia empregados neste trabalho.

3.1. MATÉRIA-PRIMA

Os grãos crus de café Arábica e as amostras de milho foram adquiridos no comércio local (Mercado Central de Belo Horizonte). As cascas de café foram fornecidas pelo Sindicato da Indústria de Café do Estado de Minas Gerais (SINDICAFÉ-MG).

3.2. ENSAIOS DE TORRAÇÃO

As torrações foram realizadas em estufa convectiva (Modelo 4201D Nova Ética, São Paulo, Brasil). Foram pesadas em balança analítica (Modelo AM 220, Marte, Brasil) amostras de grãos de café (50 g) e de cascas de café (30 g), todas sem nenhum tipo de pré-tratamento. As frações pesadas foram dispostas em bandejas de alumínio e colocadas na estufa. As amostras de café foram submetidas à torração em condições de temperatura de 200 °C e intervalos de tempo de 40 a 90 minutos, 220 °C em intervalos de 15 a 25 minutos e 240 °C em intervalos de 10 a 15 minutos, totalizando 16 ensaios de torração. As amostras de cascas de café foram submetidas à torração em condições de temperatura de 200 °C em intervalos de tempo de 20 a 50 minutos, 220 °C em intervalos de 10 a 30 minutos, 240 °C em intervalos de 6 a 9 minutos e 250 °C em intervalos de 7 a 10 minutos, totalizando 21 ensaios de torração.

Os grãos de milho foram submetidos à moagem em moinho da marca Rodotec (Brasil) e peneiramento, e a fração com D (diâmetro) < 0,850 mm foi utilizada no processo de torração. Foram pesados montantes de 30 g de amostra de milho moído e peneirados. Após a pesagem, as amostras foram dispostas em bandejas de alumínio e colocadas na estufa. As amostras de milho foram torradas em condições de

temperatura de 240 °C em intervalos de tempo de 25 a 40 minutos, 250 °C em intervalos de 15 a 25 minutos e 260 °C em intervalos de 10 a 15 minutos, totalizando 17 ensaios de torração.

Cada amostra foi torrada separadamente para evitar quedas de temperatura ocasionadas pela abertura da porta da estufa para a remoção das bandejas contendo as amostras. Em cada torração, ao finalizar o tempo de torração, a bandeja contendo a amostra torrada foi retirada da estufa e levada para a capela para resfriamento. Após o resfriamento, as amostras foram novamente pesadas para avaliação do percentual de perda de massa.

3.3. MOAGEM E PENEIRAMENTO

Os grãos crus de milho foram moídos e peneirados ($D < 0,850$ mm) previamente ao processo de torração.

Os grãos de café e as cascas de café torrados foram moídos em moinho da marca Arbel (Brasil). Para as análises colorimétricas, as amostras de café e de cascas de café também foram peneiradas e a fração com $D < 0,850$ mm foi utilizada.

Na padronização das análises por DRIFTS, as amostras testadas foram novamente peneiradas, sendo separadas nas frações: $0,355$ mm $<D < 0,425$ mm; $0,250$ mm $<D < 0,355$ mm; $0,150$ mm $<D < 0,250$ mm; e $D < 0,150$ mm.

As análises por DRIFTS de todas as amostras foram realizadas com a fração de $D < 0,150$ mm.

3.4. ANÁLISE COLORIMÉTRICA

As análises colorimétricas foram realizadas em colorímetro tristímulus (HunterLab Colorflex 45/0 Spectrophotometer, Hunter Laboratories, VA, EUA) utilizando ângulo de observação de 10° e iluminante padrão D65 (luz diurna). As medidas de cor foram baseadas no sistema cartesiano tridimensional (xyz), representado pelas variáveis CIE L^* , a^* , b^* , em que a luminosidade (L^*) apresenta escala de 0 (preto) a 100 (branco), que corresponde ao eixo z; o parâmetro a^* corresponde ao posicionamento da cor no eixo x que representa as variações de cor dentro da escala vermelho-verde; e, por fim, o parâmetro b^* corresponde ao posicionamento da cor no eixo y que representa as variações de cor dentro da escala amarelo-azul.

Para realização das análises colorimétricas, todas as amostras de café, de cascas de café e de milho, torradas e peneiradas ($D < 0,850$ mm), foram colocadas em um recipiente de vidro próprio para a análise (04720900G) e sobre cada amostra foi colocado um disco de cerâmica. O recipiente foi posicionado no colorímetro e coberto por um recipiente cilíndrico de cor preta, que teve a finalidade de isolar a amostra da luminosidade do ambiente. As leituras foram realizadas em triplicata e 54 amostras foram analisadas. Os dados (L^* , a^* e b^*) fornecidos pelo colorímetro foram utilizados para o cálculo da saturação (c^*) e tonalidade (h^*), conforme as seguintes equações (BORGES et al., 2002):

$$c^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$h^* = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (\text{Eq. 6})$$

Cinco amostras de cafés comerciais submetidas a diferentes condições de torração também foram analisadas. Por comparação com o padrão de cor de cafés comerciais, 9 amostras de cada grupo amostral (café, cascas de café e milho) foram selecionadas para análise por espectroscopia no infravermelho, totalizando 27 amostras.

3.5. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas no equipamento IRAffinity-1 (Shimadzu, Japão), com um detector DLATGS (Deuterated Triglycine Sulfate Doped with L-Alanine), que abrange a faixa de $7800-370$ cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , 20 scans e apodização Happ-Genzel utilizada antes da transformação de Fourier. As análises foram realizadas em atmosfera seca e à temperatura de $20 \pm 0,5$ °C.

3.5.1. Análise por DRIFTS

As medições de reflectância difusa (RD) foram realizadas com o uso do acessório de amostragem da Shimadzu (DRS8000A).

3.5.1.1. Padronização da metodologia de análise

Foi utilizada uma amostra torrada e moída de cada grupo amostral (café, cascas de café e milho), escolhida aleatoriamente. Para a realização das análises por DRIFTS, foi necessário misturar a amostra a ser analisada com brometo de potássio (KBr). Desta forma, foram pesados ~1 g de cada amostra e estas foram secas em estufa à 90 °C por 4 horas. O KBr (~5 g) também foi levado à estufa, porém, à 210 °C por 18 horas. A baixa umidade das amostras e do KBr contribuem para a boa reprodutibilidade dos espectros e a diminuição de ruídos.

Após a secagem, foi pesado 0,1 g da mistura amostra/KBr e a fração pesada foi macerada. KBr puro foi usado como material de referência para realização do espectro de referência ("Background"). Após a obtenção do espectro de referência, aproximadamente 23 mg da mistura macerada foi colocado no suporte de amostra e a leitura foi realizada. As análises foram realizadas em quintuplicata. Este procedimento foi repetido para todas as amostras utilizadas neste teste.

A influência de parâmetros como granulometria e concentração das amostras na qualidade dos espectros obtidos foi avaliada. Para os testes de efeito da granulometria, as frações com $0,250 \text{ mm} < D < 0,355 \text{ mm}$; $0,150 < D < 0,250 \text{ mm}$ e $D < 0,150 \text{ mm}$ foram testadas. Para avaliação da influencia da concentração (relação da massa de amostra e de KBr) proporções de 1, 5, 10, 20 e 50% de amostra foram testadas. As amostras foram analisadas em triplicata. As leituras foram efetuadas na faixa de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} , 20 scans e apodização Happ-Genzel.

3.5.1.2. Análise das amostras

De acordo com os resultados obtidos na etapa de padronização (item 3.5.1.1), a fração das amostras utilizada para análise no infravermelho foi a de $D < 0,150 \text{ mm}$ e a concentração de amostra utilizada foi de 10%.

Foram pesados 1 g de cada amostra das 27 selecionadas a partir dos resultados de colorimetria, e estes foram dispostos em béqueres e secos em estufa à 105 °C por 4 horas. O KBr, 20 g (quantidade suficiente para realização de todas as análises), foi seco em estufa a 210 °C por 18 horas.

Também foram analisadas amostras cruas, uma de cada grupo amostral. Estas foram analisadas nas mesmas condições de granulometria e concentração das amostras torradas, e o mesmo procedimento de análise empregado para as amostras torradas foi empregado na análise das amostras cruas. Os espectros resultantes foram utilizados na análise qualitativa dos espectros.

A metodologia de análise usada foi aquela descrita no item 3.5.1.1, e cada amostra foi analisada em quintuplicata. As leituras foram efetuadas na faixa de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , 20 scans e apodização Happ-Genzel.

3.5.2. Análise qualitativa dos espectros

Os espectros médios do café, casca de café e milho obtidos por DRIFTS foram analisados de forma qualitativa, relacionando picos e bandas com possíveis constituintes das amostras.

3.6. ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

As análises estatísticas dos dados foram realizadas pelo software XLStat Sensory 2010 (Addinsoft, Nova York, EUA). Foram aplicadas aos dados a ACP e a ADL com o objetivo de avaliar se as classes amostrais podiam ser discriminadas entre si pelas suas características espectrais.

Os espectros foram submetidos à pré-tratamentos matemáticos, tais como centralização de média, normalização, correções de linha de base e derivadas 1^o e 2^o, para melhorar as informações que foram buscadas no estudo e reduzir a influência de informações irrelevantes. Todos os espectros, previamente à aplicação dos pré-tratamentos matemáticos, foram submetidos à correção atmosférica e corte na região de 3200-700 cm^{-1} . Estes pré-tratamentos foram realizados por meio do software IRSolution (Shimadzu, Japão) e do software Excel (Microsoft Corporation, EUA).

Para avaliação do potencial de aplicação dos pré-tratamentos matemáticos na discriminação entre os grupos amostrais, foram escolhidos aleatoriamente 2 espectros de cada amostra, totalizando 54 espectros (18 de cada grupo amostral). Foram realizadas ACP dos espectros de café e de cascas de café e dos espectros de café e de milho, separadamente.

Os pré-tratamentos matemáticos que ao mesmo tempo propiciaram melhor discriminação entre os espectros de café e de cascas de café e entre os espectros de café e de milho foram: nenhum pré-tratamento matemático (neste caso, somente a correção atmosférica e corte ($3200-700\text{ cm}^{-1}$) foram aplicados aos espectros); derivada 1^o; e correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura. Estes conjuntos de pré-tratamentos foram selecionados para construção dos modelos ACP e ADL, gerados a partir dos 135 espectros obtidos, 45 de cada grupo amostral.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ENSAIOS DE TORRAÇÃO

O processo de torração acarreta em uma série de mudanças físicas e químicas nas amostras cruas. O grau de torração é comumente medido pela cor ou pela perda de massa das amostras. A perda de massa é uma consequência da perda de umidade e de uma fração de material orgânico volatilizado durante o processo pirolítico dos grãos de café (BORGES et al., 2004). As Tabelas com os resultados referentes às perdas de massa das amostras de café, de cascas de café e de milho torradas são apresentadas nos apêndices A, B e C, respectivamente.

De forma geral, para amostras do mesmo grupo amostral, submetidas à torração nas mesmas condições de temperatura, o aumento no tempo de torração acarretou um aumento no percentual de perda de massa. Com exceção das amostras de cascas de café torradas à 220 °C, esta característica se repetiu em todas as demais amostras. Esta exceção pode ser explicada pelo fato das cascas de café utilizadas neste estudo serem bastante heterogêneas. Misturadas às cascas havia frações de pergaminhos, pedaços de galhos, folhas e pedregulhos. A heterogeneidade das amostras de cascas de café certamente contribuiu para o aparecimento destas diferenças, uma vez que as frações torradas (~30 g) possivelmente não apresentaram quantidades idênticas dos contaminantes presentes na mistura (cascas + sujidades).

As amostras de mesmo grupo amostral submetidas ao mesmo grau de torração (medido pela luminosidade L^*), porém, submetidas à condições diferentes de processamento, como tempo e temperatura, apresentaram percentual de perda de massa similar. Isto se repetiu para os três grupos amostrais.

Dentre as amostras classificadas para análise por DRIFTS, pelo grau de torração, as amostras de café obtiveram uma variação de perda de massa de 16,66 a 20,79%, as de cascas de café apresentaram variação de 21,77 a 30,63% e as de milho de 18,98 a 21,16%. Considerando os três grupos amostrais, as cascas de café apresentaram maior perda de massa durante o processo de torração. Estas variações se devem a uma série de fatores tais como a composição química e a umidade inicial diferenciadas das amostras.

4.2. ANÁLISE COLORIMÉTRICA

O objetivo da realização da análise colorimétrica nas amostras torradas foi estabelecer condições de torração utilizando como referência os parâmetros de cor de cafés comerciais. Os valores de luminosidade (L^*) foram utilizados como parâmetros de referência para determinação do grau de torração das amostras, assim como realizado por ALMEIDA et al. (2006) e SOMPORN et al.(2011). Na Tabela 7, estão descritos os parâmetros de cor de cinco diferentes amostras de cafés comerciais.

Tabela 7- medidas de cor de cafés comerciais

Café	Grau de torração	L^*	a^*	b^*	h^*	c^*
3 Corações Extra Forte	M	21,20±0,49	10,36±0,2	12,91±0,27	51,27±0,23	16,56±0,23
Melita Tradicional	M	20,33±0,56	9,14±0,16	10,26±0,27	48,30±0,21	13,74±0,23
Melita Extra Forte	E	20,16±0,17	9,38±0,2	11,30±0,14	50,31±0,17	14,69±0,17
Bom Jesus	M	20,92±0,26	10,17±0,07	12,80±0,2	51,53±0,13	16,35±0,13
Segafredo Zanetti Expresso Casa	C	23,49±0,21	10,91±0,07	15,16±0,32	54,24±0,19	18,67±0,19

Grau de torração especificado nas embalagens: C (claro); M (médio); E (escuro).
Valores médios \pm desvio padrão.

A partir das medidas de cor obtidas para os cafés comerciais, foram estabelecidas faixas de luminosidade para definir os graus de torração, e estes dados estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8- Faixas de luminosidade para os graus de torração

Grau de torração	Faixa de Luminosidade (L^*)
Clara	22,20 - 25,20
Média	20,40 - 22,20
Escura	18,60 - 20,20

Com base nas faixas de luminosidade atribuídas aos graus de torração (Tabela 8), foram selecionadas 9 amostras de cada grupo amostral. Em cada conjunto de 9 amostras, havia 3 amostras submetidas à torração clara, 3 à torração média e 3 à torração escura. Temperaturas foram fixadas e a variação na intensidade de torração foi determinada pelas diferenças no tempo de torração. Nas Tabelas 9, 10 e 11 estão descritos os resultados de cor das amostras torradas e moídas de café, de cascas de café e de milho, respectivamente. Os dados em **negrito** correspondem às amostras selecionadas para análise por DRIFTS.

Tabela 9- Valores médios de cor das amostras de cafés torradas e moídas

Café						
200 °C						
tempo (min.)	L*	a*	b*	h*	c*	grau de torra
40	24,28±0,02	11,13±0,11	14,78±0,12	53,00±0,07	18,50±0,07	Clara
50	22,31±0,23	11,97±0,12	15,25±0,26	51,86±0,19	19,38±0,19	–
70	21,48±0,08	10,11±0,03	11,38±0,10	48,38±0,06	15,22±0,06	Média
80	20,92±0,06	10,28±0,02	12,29±0,13	50,07±0,07	16,02±0,07	–
90	19,62±0,37	9,59±0,22	10,73±0,04	48,19±0,13	14,39±0,13	Escura
220 °C						
tempo (min.)	L*	a*	b*	h*	c*	grau de torra
15	27,47±0,09	13,78±0,12	20,24±0,29	55,73±0,2	24,48±0,2	–
20	23,18±0,12	11,03±0,02	13,11±0,01	49,90±0,01	17,13±0,01	Clara
22	21,51±0,01	11,21±0,07	13,08±0,12	49,40±0,09	17,23±0,09	Média
23	20,39±0,07	9,74±0,10	11,39±0,03	49,46±0,06	14,99±0,06	–
25	19,96±0,13	10,78±0,03	11,38±0,20	46,52±0,11	15,67±0,11	Escura
240 °C						
tempo (min.)	L*	a*	b*	h*	c*	grau de torra
10	29,84±0,10	14,59±0,04	23,67±0,19	58,36±0,11	27,80±0,11	–
11	25,17±0,04	12,33±0,10	16,16±0,25	52,65±0,17	20,33±0,17	Clara
12	22,73±0,02	11,52±0,04	14,99±0,09	52,45±0,06	18,90±0,06	–
13	22,01±0,33	11,36±0,43	13,48±0,57	50,58±0,5	17,89±0,06	Média
14	20,31±0,07	9,78±0,06	11,24±0,05	48,97±0,05	14,89±0,05	–
15	19,89±0,08	7,81±0,29	7,38±0,16	43,37±0,22	10,74±0,22	Escura

Os dados em negrito correspondem às amostras selecionadas para análise por DRIFTS, por terem apresentado valores de luminosidade correspondentes aos valores obtidos para os cafés comerciais.

Tabela 10- Valores médios de cor das amostras de cascas de café torradas e moídas

Casca						
200 °C						
tempo (min.)	L*	a*	b*	h*	c*	grau de torra
20	22,22±0,05	7,16±0,03	11,04±0,13	57,00±0,08	13,15±0,08	Clara
25	22,29±0,07	7,42±0,02	11,34±0,18	56,78±0,1	13,55±0,1	—
30	21,66±0,15	6,91±0,14	9,91±0,15	55,11±0,14	12,08±0,14	Média
35	21,11±0,02	6,62±0,02	9,15±0,17	54,13±0,09	11,29±0,09	—
40	21,11±0,06	6,51±0,04	9,11±0,07	54,46±0,05	11,19±0,05	—
45	20,54±0,09	6,54±0,04	8,92±0,14	53,76±0,09	11,06±0,09	—
50	20,16±0,12	5,93±0,07	8,34±0,07	54,60±0,07	10,23±0,07	Escura
220 °C						
tempo (min.)	L*	a*	b*	h*	c*	grau de torra
10	23,00±0,06	7,08±0,1	10,95±0,16	57,13±0,13	13,04±0,13	Clara
12	22,05±0,04	6,49±0,09	10,21±0,17	57,54±0,13	12,10±0,13	—
13	20,41±0,3	5,94±0,05	8,66±0,08	55,54±0,06	10,49±0,06	Média
14	20,52±0,06	5,88±0,05	8,73±0,36	56,04±0,2	10,53±0,2	—
15	18,76±0,04	5,54±0,07	7,55±0,11	53,73±0,09	9,36±0,09	Escura
20	17,73±0,02	4,68±0,17	6,04±0,2	52,24±0,18	7,63±0,18	—
30	17,59±0,03	4,52±0,23	5,75±0,12	51,85±0,17	7,31±0,17	—
240 °C						
tempo (min.)	L*	a*	b*	h*	c*	grau de torra
6	25,16±0,04	7,19±0,05	12,32±0,04	59,75±0,04	14,26±0,04	Clara
7	21,34±0,17	5,94±0,04	9,5±0,25	57,97±0,14	11,20±0,14	Média
8	20,70±0,16	6,41±0,03	9,24±0,2	55,28±0,11	11,24±0,11	—
9	18,65±0,05	5,31±0,13	6,96±0,19	52,63±0,16	8,75±0,16	Escura
10	18,04±0,29	4,44±0,06	5,87±0,11	53,04±0,08	7,35±0,08	—
250 °C						
tempo (min.)	L*	a*	b*	h*	c*	grau de torra
7	20,39±0,14	6,02±0,06	9,37±0,2	57,28±0,13	11,13±0,13	—
8	19,08±0,06	5,10±0,01	7,50±0,03	55,77±0,02	9,07±0,02	—
10	16,61±0,24	3,96±0,04	5,14±0,1	52,40±0,07	6,49±0,07	—

Os dados em negrito correspondem às amostras selecionadas para análise por DRIFTS, por terem apresentado valores de luminosidade correspondentes aos valores obtidos para os cafés comerciais.

Tabela 11- Valores médios de cor das amostras de milho torradas e moídas

Milho						
240 °C						
tempo (min.)	L*	a*	b*	h*	c*	grau de torra
25	27,45±0,12	9,39±0,01	15,71±0,09	59,14±0,45	18,30±0,45	–
30	24,45±0,21	9,01±0,19	13,96±0,12	57,13±0,15	16,61±0,15	Clara
35	22,93±0,05	8,72±0,07	12,53±0,17	55,15±0,12	15,27±0,12	Média
40	20,83±0,01	7,86±0,15	9,93±0,20	51,63±0,17	12,65±0,17	Escura
250 °C						
tempo (min.)	L*	a*	b*	h*	c*	grau de torra
15	24,63±0,26	8,38±0,06	13,41±0,24	58,00±0,15	15,81±0,15	Clara
16	22,79±0,11	7,49±0,10	11,54±0,05	57,01±0,07	13,75±0,07	–
17	22,17±0,08	7,65±0,11	11,52±0,18	56,40±0,14	13,82±0,14	Média
19	19,33±0,07	6,83±0,18	9,25±0,21	53,55±0,19	11,50±0,19	Escura
21	17,86±0,12	6,48±0,11	7,86±0,16	50,46±0,13	10,18±0,13	–
23	16,31±0,09	5,06±0,15	4,99±0,08	44,58±0,11	7,10±0,11	–
25	14,99±0,04	4,04±0,17	3,58±0,23	41,48±0,2	5,40±0,2	–
260 °C						
tempo (min.)	L*	a*	b*	h*	c*	grau de torra
10	27,64±0,08	8,25±0,07	15,09±0,13	61,32±0,1	17,20±0,1	–
11	22,25±0,06	7,38±0,04	10,83±0,16	55,73±0,1	13,10±0,1	Clara
12	21,10±0,16	7,00±0,11	9,40±0,25	53,30±0,18	11,71±0,18	Média
13	19,26±0,10	6,10±0,12	7,40±0,08	50,47±0,1	9,59±0,1	Escura
14	17,45±0,09	4,97±0,13	5,48±0,15	47,77±0,14	7,40±0,14	–
15	14,48±0,12	2,60±0,10	2,66±0,28	45,55±0,19	3,72±0,19	–

Os dados em negrito correspondem às amostras selecionadas para análise por DRIFTS, por terem apresentado valores de luminosidade correspondentes aos valores obtidos para os cafés comerciais.

A temperatura e o tempo de torração exerceram influência direta nos parâmetros de cor L* a* b* h* c* das amostras torradas. O parâmetro L* representa a escala de cor preto-branco que varia de 0 a 100. Desta forma, quanto mais clara a amostra mais próximo de 100 será seu valor de L*; o inverso também ocorre para as amostras mais escuras que apresentam baixos valores de L*. Para as amostras torradas, quanto mais

severas as condições de torração menor serão os valores de luminosidade. Pela análise dos dados das Tabelas 9, 10 e 11, foi possível observar que, para todos os três grupos amostrais, ao fixar uma temperatura, o aumento no tempo de torração ocasionou a diminuição nos valores de L^* , o que também foi observado por QUIROZ et al. (2005), ALMEIDA et al. (2006), PITTIA et al. (2007) e SOMPORN et al. (2011).

A variável a^* posiciona a cor no eixo verde-vermelho, e a variável b^* no eixo azul-amarelo. De acordo com GONÇALEZ et al. (2001), o aumento no valor da coordenada a^* significa a presença da coloração avermelhada mais pronunciada, e o aumento no valor da coordenada b^* é indicativo de aumento na intensidade dos pigmentos amarelados. Por meio da análise dos dados das Tabelas 9, 10 e 11, foi possível observar que, para todos os grupos amostrais, ao considerar uma dada temperatura, o aumento no tempo de torração, e conseqüente aumento na intensidade de torração, acarretou em diminuição nos valores das variáveis a^* e b^* . Estes resultados corroboram os obtidos por PITTIA et al. (2007) e SUMMA et al. (2007).

Os dados assinalados em negrito nas Tabelas 9, 10 e 11, correspondentes às amostras de café, de cascas de café e de milho, respectivamente, apresentaram valores de L^* similares aos encontrados nas amostras de cafés comerciais, estes estando compreendidos na faixa entre $18,75 \pm 0,05$ a $25,17 \pm 0,04$. No entanto, para valores similares de L^* , os valores de a^* e b^* destas amostras se diferenciaram. E o fator determinante nesta variação foi o tipo de amostra. As amostras de café apresentaram valores de a^* compreendidos na faixa entre $7,81 \pm 0,29$ a $12,33 \pm 0,1$ (Tabela 9); para o milho a faixa dos valores de a^* foi de $6,10 \pm 0,12$ a $9,01 \pm 0,19$ (Tabela 11); e para as cascas de café foi de $5,31 \pm 0,13$ à $7,19 \pm 0,05$ (Tabela 10). Estes resultados foram indicativos de que as amostras de café apresentaram coloração avermelhada/amarronzada mais pronunciada que as amostras de milho, que, por sua vez, apresentaram maior quantidade de pigmentos avermelhados/amarronzados que as amostras de cascas de café. O parâmetro b^* apresentou o mesmo comportamento: para o café, os valores de b^* variaram na faixa de $7,38 \pm 0,16$ a $16,16 \pm 0,25$ (Tabela 9); para o milho, a variação foi na faixa de $7,40 \pm 0,08$ a $13,96 \pm 0,12$ (Tabela 11); e para as cascas de café, a faixa de variação foi de $6,96 \pm 0,19$ a $12,32 \pm 0,04$ (Tabela 10). Estes resultados indicaram que as amostras de café apresentaram coloração amarelada mais acentuada que as amostras de milho, que, por sua vez, apresentaram maior quantidade de pigmentos amarelos que as amostras de cascas de café. O fato de os grupos amostrais terem apresentado valores diferentes para os parâmetros a^* e b^*

ilustrou que, apesar das amostras terem apresentado valores muito parecidos de L^* , elas apresentaram colorações diferentes.

Pelos valores de a^* e b^* , foi possível calcular os valores de h^* e c^* . O parâmetro h^* corresponde à tonalidade, que é expressa pelas cores primárias vermelho, verde, amarelo e azul, sendo representada em forma de um círculo cortado por duas retas perpendiculares (horizontal e vertical) passando pelo centro. A tonalidade (h) é o ângulo do círculo, derivado dos valores de a^* e b^* , variando de 0 a 60 (unidimensional) (MORI et al., 2004). Pela análise dos dados de tonalidade das Tabelas 9, 10 e 11, foi possível observar que, para todos os grupos amostrais, o aumento na intensidade de torração acarretou em uma diminuição nos valores de tonalidade. Dentre as amostras assinaladas em negrito, a de café apresentou variação de h^* na faixa de $43,37 \pm 0,22$ a $53,00 \pm 0,07$ (Tabela 9); para o milho, a variação foi de $50,47 \pm 0,1$ a $58,00 \pm 0,15$ (Tabela 11); e para as cascas de café, foi de $52,63 \pm 0,16$ a $59,75 \pm 0,04$ (Tabela 10). As medidas de tonalidade entre as amostras dos três grupos amostrais foram bastante similares, todavia, as amostras de café apresentaram valores de h^* discretamente menores que os dos demais grupos de amostras.

A variável c^* representa o valor da saturação ou cromaticidade e este parâmetro está relacionado com a intensidade da cor. Os casos em que c^* é nulo indicam uma cor que se encontra sobre o eixo y e, nestas situações, as medidas de cor serão descritas pelo valor de L^* , e a cor estará bem próxima do cinza. Um valor de c^* muito elevado é indicativo de cor fortemente saturada. Esta variável apresenta variação de 0 a 60 no sistema unidimensional (GONÇALEZ et al., 2001). Por meio dos resultados das Tabelas 9, 10 e 11, observou-se que os dados de c^* diminuíram com o aumento da severidade da torração. Para os dados assinalados em negrito, os referentes às amostras de café apresentaram variação de c^* na faixa de $10,74 \pm 0,22$ a $20,33 \pm 0,17$ (Tabela 9); os dados para o milho variaram de $9,59 \pm 0,1$ a $16,61 \pm 0,15$ (Tabela 11); e para as amostras de cascas de café apresentaram variação de $8,75 \pm 0,16$ a $14,26 \pm 0,04$ (Tabela 10). Ao considerar a escala unidimensional de 0 a 60, todas as amostras apresentaram baixos valores de saturação, porém ao comparar os dados dos três grupos amostrais, apesar de bastante similares, as amostras de café apresentaram valores de saturação superiores aos obtidos para as demais amostras.

4.3. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

4.3.1. Análise qualitativa dos espectros

Todos os espectros apresentados nesta seção foram previamente submetidos à correção atmosférica.

4.3.1.1. Diferenças entre os espectros das amostras cruas e torradas

Todas as amostras de café, de cascas de café e de milho cruas e torradas foram submetidas à análise por DRIFTS na mesma granulometria ($D < 0,15$ mm) e concentração (10% amostra e 90% KBr).

Nas Figuras 5 e 6, estão ilustrados os espectros médios de café cru e de cafés torrados (sujeitos a diferentes condições de torração) submetidos ao corte ($3200-700$ cm^{-1}), e corte ($3200-700$ cm^{-1}) e normalização por altura, respectivamente. Os espectros da Figura 5 serão referidos ao longo do texto como espectros não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

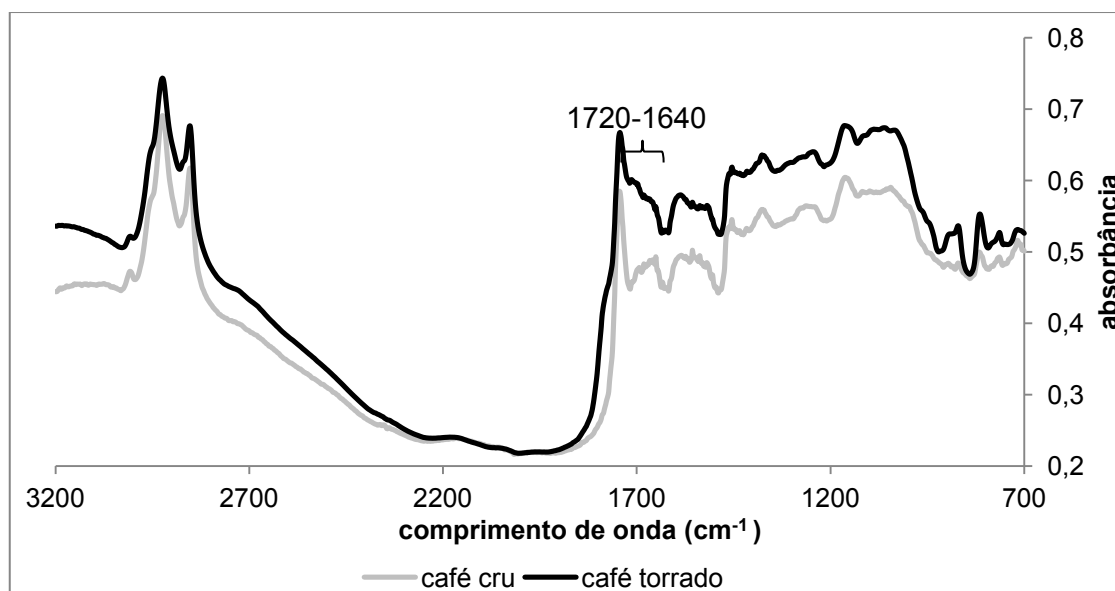


Figura 5- Espectros médios de café cru e de cafés torrados sujeitos a diferentes condições de torração, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

Espectro médio de café torrado: média de 45 leituras (5 replicatas de cada uma das 9 amostras de café selecionadas por meio da análise colorimétrica).

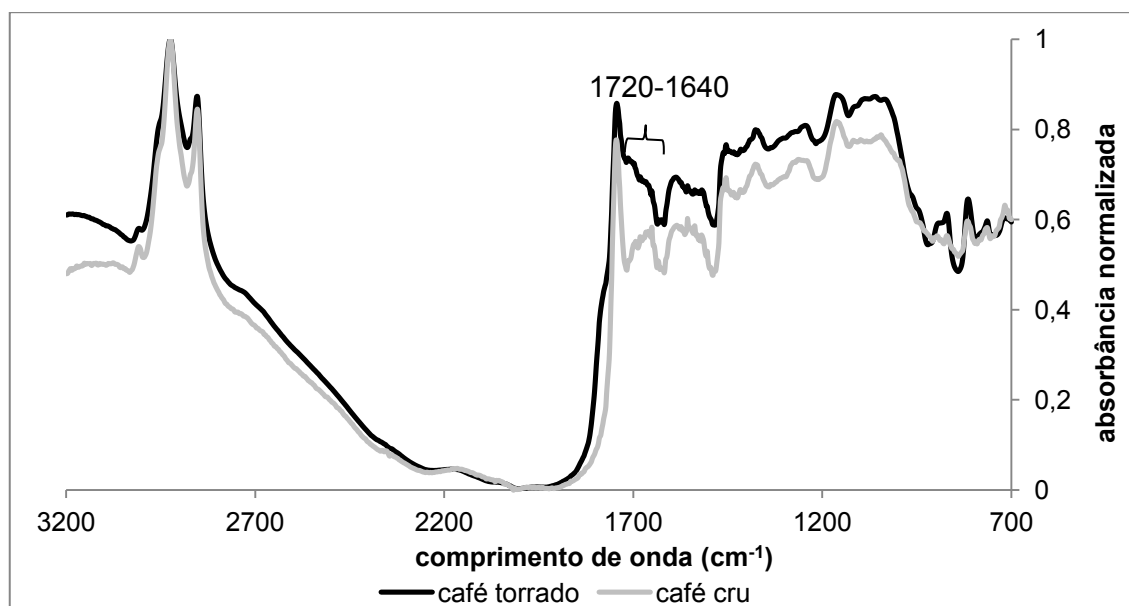


Figura 6- Espectros médios de café cru e de cafés torrados sujeitos a diferentes condições de torração, submetidos à normalização por altura.

Espectro médio de café torrado: média de 45 leituras (5 replicatas de cada uma das 9 amostras de café selecionadas por meio da análise colorimétrica).

Ao analisar a Figura 5, é possível identificar que o espectro médio de café torrado apresentou maior absorvância que o espectro médio de café cru. De acordo com BARBOSA (2008), os espectros obtidos por reflectância difusa não apresentam relação direta entre a intensidade dos picos e a composição das amostras analisadas. Ao comparar os espectros normalizados na Figura 6, é possível perceber que existe uma discreta diferença entre eles na região de 1720-1640 cm^{-1} . Nesta região, o espectro médio de café cru apresentou pico de absorção mais definido que o espectro médio de café torrado. O aparecimento de bandas de absorção nesta região pode estar relacionado à presença de cafeína (1750-1550 cm^{-1}) (BRIANDET et al., 1996a), proteínas (1680-1630 cm^{-1} e 1570-1517 cm^{-1}) (BARBOSA, 2008) e trigonelina (1650-1400 cm^{-1}) (SAFRAN et al., 2002).

Segundo ARAÚJO (2008), a cafeína é um composto altamente estável termicamente, possuindo baixa taxa de decomposição durante o processo de torração. De acordo com MACRAE (1989), durante o processo de torração, o café perde mais de 20% da massa total (~10% água e 10% matéria seca) e, desta forma, a quantidade de cafeína aumenta em média 10% após o processo de torração.

Ao contrário da cafeína, as altas temperaturas empregadas no processo de torração afetam diretamente o conteúdo de proteína e de trigonelina do café (MACRAE,

1989). O aquecimento da proteína na presença de carboidratos altera substancialmente a sua composição. Os aminoácidos reativos como arginina, aspártico, cistina, histidina, lisina, serina, treonina e metionina, diminuem em quantidade no café torrado, representando cerca de 18% de perda (ARAÚJO, 2008). De acordo com MACRAE (1989), a perda de nitrogênio oriundo de aminoácidos e proteínas depende diretamente das condições de torração e usualmente ocorre na ordem de 20-40%, no entanto, pode exceder 50% sob condições severas de torração. Durante o processo de torração, a trigonelina é degradada em aproximadamente 50%, formando ácido nicotínico e outros compostos (MACRAE, 1989). Desta forma, as diferenças observadas entre os espectros de café cru e torrado podem estar relacionadas à degradação das proteínas e da trigonelina, promovidas pelo processo de torração.

Nas Figuras 7 e 8, estão ilustrados os espectros médios das cascas de café cruas e das cascas de café torradas (sujeitas a diferentes condições de torração) submetidos ao corte (3200-700 cm^{-1}) e corte (3200-700 cm^{-1}) e normalização por altura, respectivamente. Os espectros da Figura 7 serão referidos ao longo do texto como espectros não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

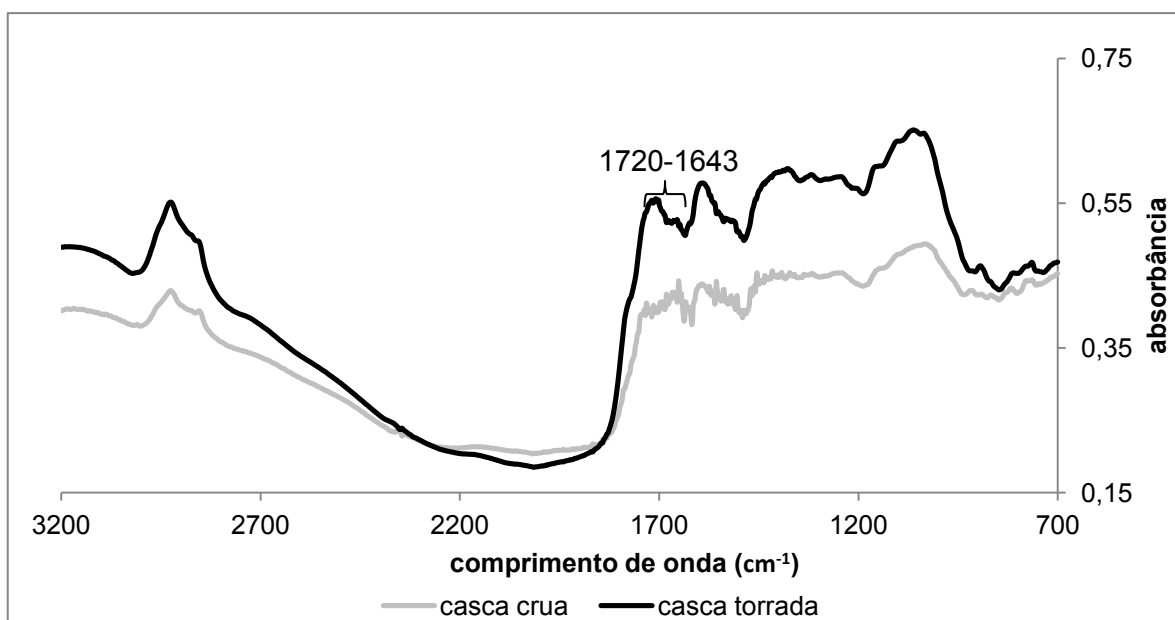


Figura 7- Espectros médios das cascas de café cruas e das cascas de café torradas sujeitas a diferentes condições de torração, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

Espectro médio de cascas de café torradas: média de 45 leituras (5 replicatas de cada uma das 9 amostras de cascas de café selecionadas por meio da análise colorimétrica).

Ao analisar a Figura 7, na qual os espectros não foram submetidos à pré-tratamentos matemáticos, é possível observar que o espectro médio das cascas de café cruas apresentou menor intensidade de absorção que o espectro médio das cascas de café torradas. Apesar do espectro das cascas de café cruas ter apresentado maior quantidade de ruídos que o espectro das cascas de café torradas, é possível observar uma discreta diferença entre eles na região de 1720-1643 cm^{-1} . Esta característica fica mais evidente quando os espectros são submetidos à normalização por altura (Figura 8).

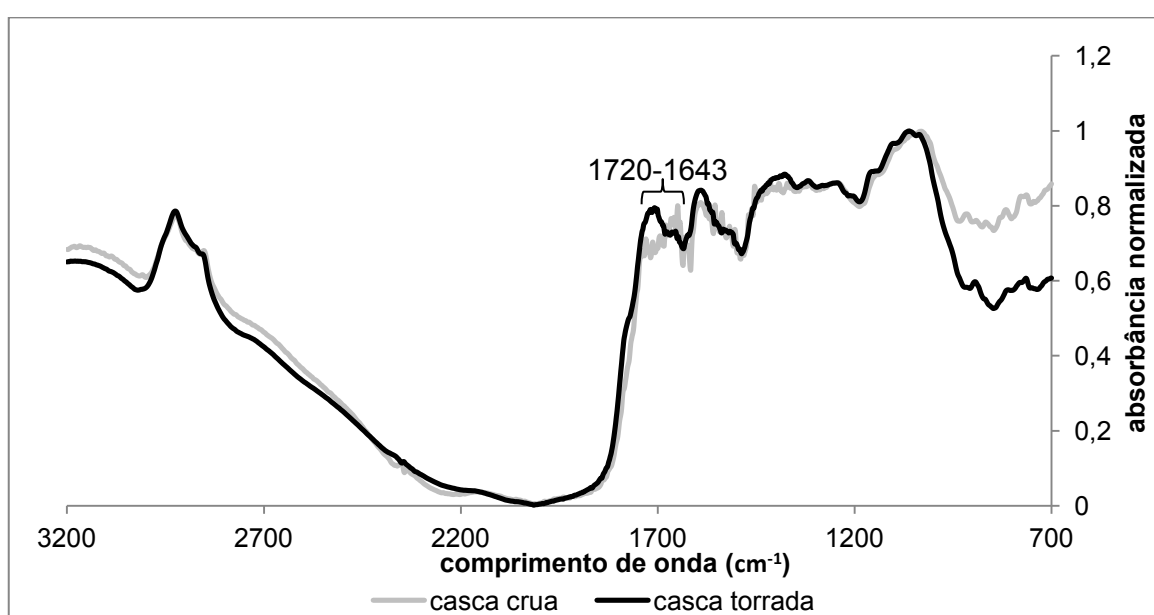


Figura 8- Espectros médios das cascas de café cruas e das cascas de café torradas sujeitas a diferentes condições de torração, submetidos à normalização por altura.

Espectro médio de cascas de café torradas: média de 45 leituras (5 replicatas de cada uma das 9 amostras de cascas de café selecionadas por meio da análise colorimétrica).

A região de 1720-1643 cm^{-1} é característica da presença de cafeína (1750-1550 cm^{-1}) (BRIANDET et al., 1996a) e de proteínas (1680-1630 cm^{-1} e 1570-1517 cm^{-1}) (BARBOSA, 2008). Como discutido anteriormente, a cafeína é um composto estável termicamente, pouco afetado pelo processo de torração. A possibilidade desta pequena diferença observada entre os espectros das Figuras 7 e 8 estar relacionada a alterações nas moléculas de cafeína causadas pelo processo de torração é remota.

Desta forma, a dissimilaridade observada entre os espectros de cascas de café cruas e torradas pode estar relacionada à alterações químicas sofridas pelas proteínas, promovidas pelo processo de torração.

Nas Figuras 9 e 10, estão ilustrados os espectros médios para o milho cru e para o milho torrado (sujeitos a diferentes condições de torração) submetidos ao corte (3200-700 cm^{-1}), e corte (3200-700 cm^{-1}) e normalização por altura, respectivamente. Os espectros da Figura 9 serão referidos ao longo do texto como espectros não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

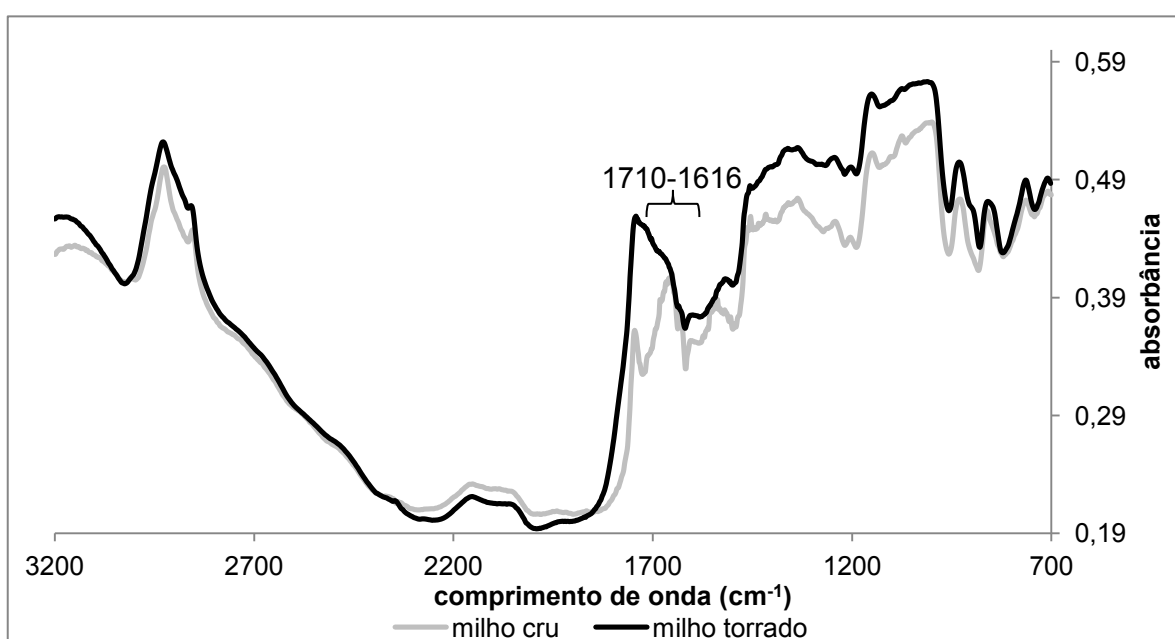


Figura 9- Espectros médios de milho cru e de milhos torrados sujeitos a diferentes condições de torração, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

Espectro médio de milho torrado: média de 45 leituras (5 replicatas de cada uma das 9 amostras de milho selecionadas na análise colorimétrica).

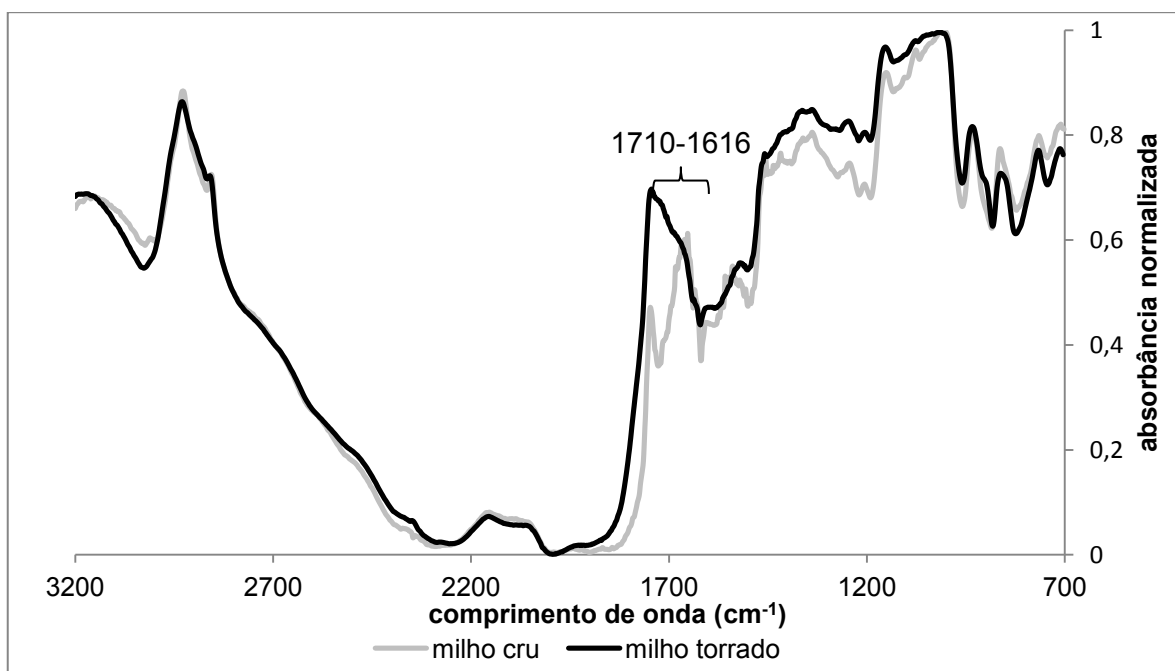


Figura 10- Espectros médios do milho cru e dos milhos torrados sujeitos a diferentes condições de torração, submetidos à normalização por altura.

Espectro médio de milho torrado: média de 45 leituras (5 replicatas de cada uma das 9 amostras de milho selecionadas na análise colorimétrica).

Ao analisar a Figura 9, na qual os espectros não foram submetidos à pré-tratamentos matemáticos, é possível observar que, na maior parte das regiões, o espectro médio do milho cru apresentou menor intensidade de absorção que o espectro médio do milho torrado, exceto pela região entre 2119-2001 cm^{-1} , no qual o espectro da amostra crua apresentou maior absorvância.

Pela análise tanto dos espectros não submetidos à pré-tratamentos matemáticos (Figura 9) como dos espectros normalizados (Figura 10), é possível observar que estes apresentaram diferenças na região de 1710-1616 cm^{-1} . Nesta região, o espectro do milho cru apresentou picos mais bem resolvidos que o espectro do milho torrado.

A região de 1710-1616 cm^{-1} do espectro de milho é característica das vibrações das moléculas de proteína (1680-1630 cm^{-1} e 1570-1515 cm^{-1}) (BARBOSA, 2008). As elevadas temperaturas que foram empregadas no processo de torração do milho possivelmente alteraram o conteúdo de proteína das amostras.

De forma geral, as diferenças encontradas entre os espectros das amostras cruas e torradas de café, de cascas de café e de milho foram observadas na mesma região do espectro (1720-1616 cm^{-1}). Este fato respalda as discussões realizadas no

decorrer desta seção, evidenciando a susceptibilidade das diferenças observadas ser consequência da degradação das moléculas de proteínas.

4.3.1.2. Análise qualitativa dos espectros de café de cascas de café e de milho

Os espectros médios de café, de cascas de café e de milho, torrados, obtidos por DRIFTS, submetidos ao corte na região de $3200-700\text{ cm}^{-1}$, estão apresentados na Figura 11. Ao longo do texto, estes espectros serão referidos como espectros não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

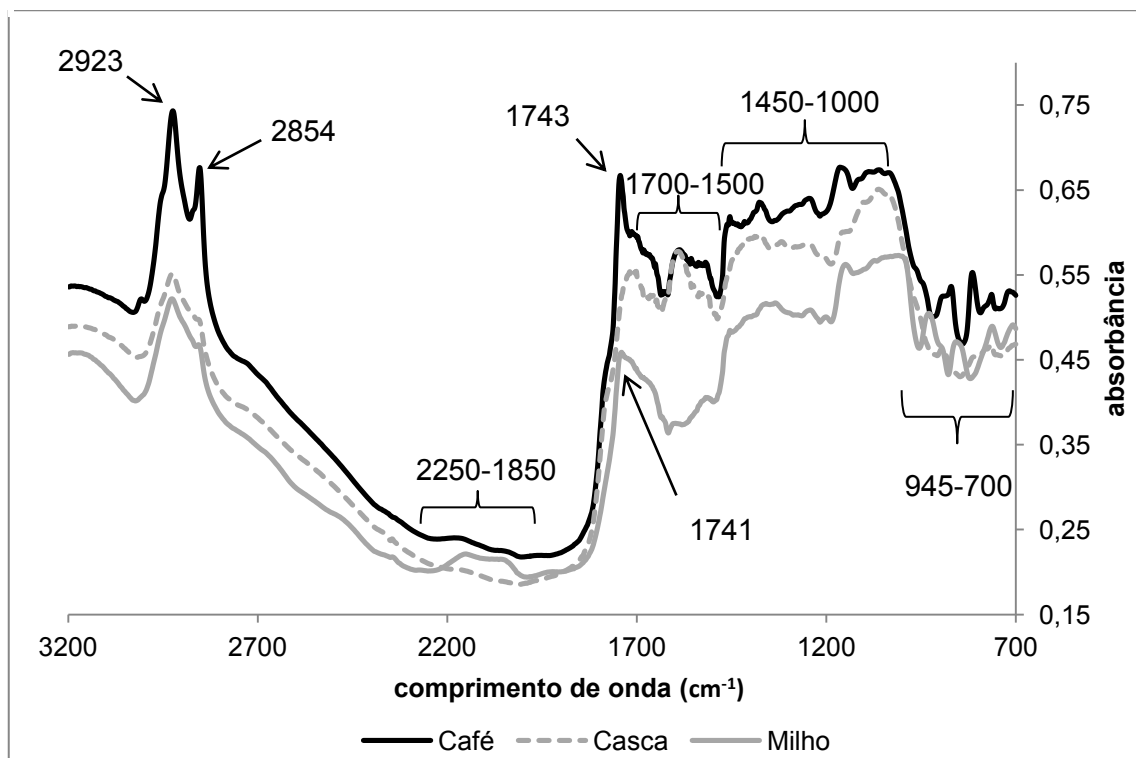


Figura 11- Espectros médios de café, de cascas de café e de milho, torrados, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

Cada espectro médio foi construído utilizando-se 45 espectros de cada grupo amostral.

No intuito de facilitar a visualização das diferenças entre os espectros dos três grupos amostrais (Figura 11), estes foram submetidos à normalização por altura (Figura 12).

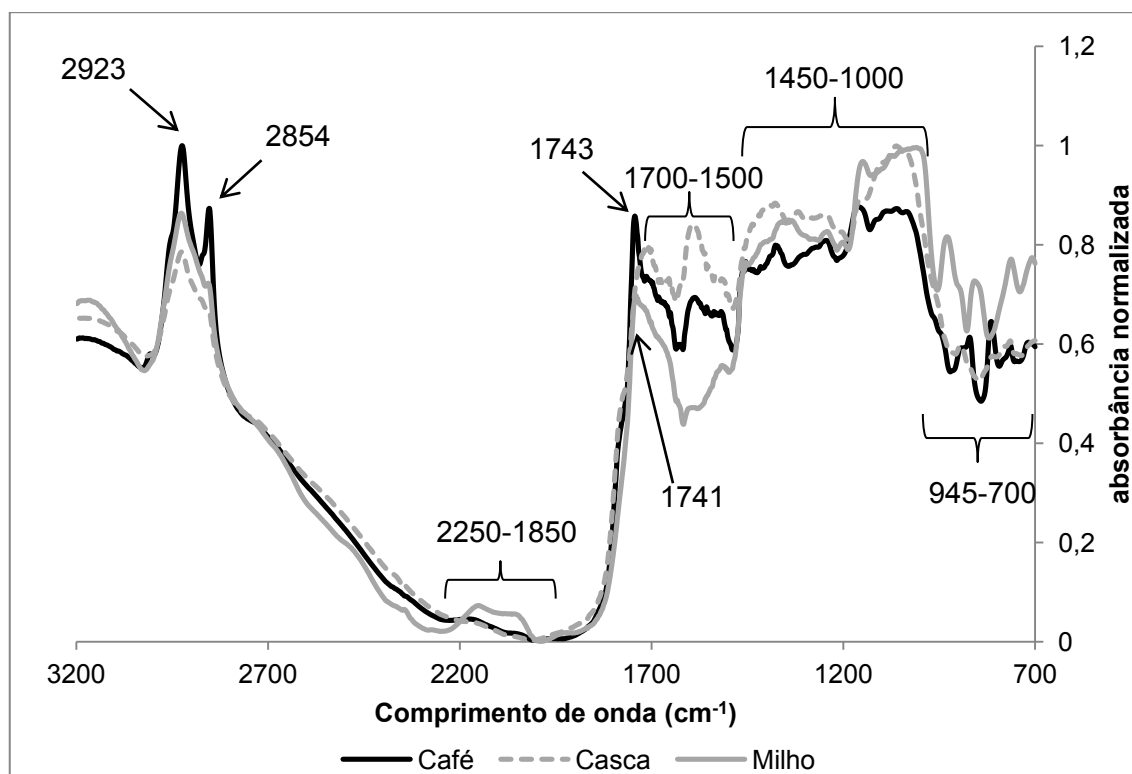


Figura 12- Espectros médios de café, de cascas de café e de milho, torrados, submetidos à normalização por altura.

Cada espectro médio foi construído utilizando-se 45 espectros de cada grupo amostral.

Nos espectros médios de café torrado, apresentados nas Figuras 11 (não submetidos à pré-tratamentos matemáticos) e 12 (normalizados), identifica-se claramente a presença de dois picos de absorção nos números de onda de 2923 e 2854 cm^{-1} . Estas bandas também foram identificadas em espectros de cafés torrados das espécies Arábica e Robusta (KEMSLEY et al., 1995) e em amostras de café cru (CRAIG et al., 2011). PARADKAR e IRUDAYARAJ (2002) realizaram estudo para identificação de cafeína em cafés, chás e refrigerantes pelo uso da técnica FTIR com o acessório ATR. Pela análise do espectro da cafeína pura, estes autores identificaram bandas de absorção nas regiões de 2922 e 2850 cm^{-1} , que foram atribuídas às vibrações assimétricas por estiramento das ligações C-H de grupamentos metila ($-\text{CH}_3$) das moléculas de cafeína. Estas mesmas bandas também foram identificadas nos espectros médios das cascas de café torradas e do milho torrado, nas regiões de 2927 e 2850 cm^{-1} e 2925 e 2848 cm^{-1} , respectivamente, porém, ambas com menor intensidade de absorção que no espectro do café (Figuras 11 e 12). O café e as cascas de café apresentam quantidades similares de cafeína (~1% base seca) (SMITH, 1989,

RIBEIRO FILHO et al., 2000), todavia, esta substância não está presente no milho. Em outro estudo envolvendo a técnica FTIR, GREENE et al. (1992) empregaram FTIR-PAS (espectroscopia fotoacústica) e DRIFTS para detecção de contaminação de milho por fungos. GORDON et al. (1997) realizaram estudo similar, todavia, utilizaram somente a técnica FTIR-PAS. Em ambos os estudos, os autores observaram a formação de dois picos na faixa de 2925 e 2855 cm^{-1} , que foram associados às ligações C-H do metileno das moléculas de lipídeos. CREMER e KALETUNÇ (2003) utilizaram microespectroscopia FTIR para realização de estudo químico da microestrutura de farinhas extrudadas de milho e de aveia. Neste, os autores também associaram o aparecimento de dois picos nas regiões de 2927 e 2855 cm^{-1} ao estiramento assimétrico das ligações C-H do metileno de moléculas de lipídeos. Apesar das amostras de milho analisadas nos estudos mencionados acima se tratarem de amostras cruas, sabe-se que o conteúdo de lipídeos não sofre muitas alterações durante o processo de torração. Pela análise comparativa entre os espectros de milho cru e de milho torrado (item 4.3.1.1), foi possível observar que os dois picos formados nas regiões de 2925 e 2848 cm^{-1} não sofreram alterações oriundas do processo de torração, como ilustrado na Figura 10. Desta forma, conclui-se que os dois picos de absorção presentes no espectro do milho torrado nas regiões de 2925 e 2848 cm^{-1} estão associados às vibrações das moléculas de lipídeos. Já os picos de absorção presentes nos espectros de café e de cascas de café nas regiões de 2923 e 2854 cm^{-1} e 2927 e 2850 cm^{-1} , respectivamente, possivelmente representam contribuições das vibrações das ligações C-H oriundas de moléculas de cafeína e de lipídeos.

Por meio da análise da Figura 12, em que os espectros foram submetidos à normalização por altura, é possível observar que o espectro médio de milho torrado apresentou maiores valores de absorbância que os espectros médios de café e das cascas de café, torrados, na região de 2250-1850 cm^{-1} . Picos de absorção nesta região são usualmente associados à presença de bandas combinadas de compostos aromáticos (BARBOSA, 2008). A presença de picos de absorção nesta região, também foi observada no espectro de amido de milho comercial (apresentado no apêndice D). No amido comercial, o surgimento de bandas com elevados valores de absorbância nesta região é provavelmente proveniente dos compostos fenólicos, tais como os ácidos ferúlico, cumárico e seus derivados, que se encontram ligados à parede celular do milho que, por sua vez, é composta de amido (LOPEZ-MARTINEZ et. al., 2009). No espectro de milho torrado, o surgimento destas bandas de absorção pode ser

associado à presença dos compostos fenólicos ligados ao amido, que não se degradou no processo de torração.

De acordo com LYMAN et al. (2003), o grupo funcional carbonila (C=O) apresenta absorção no espectro infravermelho na faixa de 1800-1680 cm^{-1} . Existe um grande número de compostos que possuem o grupamento carbonila presente no café. Dentre eles, é importante destacar os ácidos aromáticos (1700-1680 cm^{-1}), ácidos alifáticos (1714-1705 cm^{-1}), cetonas (1725-1705 cm^{-1}), aldeídos (1739-1724 cm^{-1}), ésteres alifáticos (1755-1740 cm^{-1}), vinil ésteres e lactonas (1780-1762 cm^{-1}) (LYMAN et al., 2003). Considerando as regiões de absorção e os grupos funcionais mencionados acima, as bandas e picos presentes nestas regiões do espectro podem estar relacionadas à presença de proteínas, aminoácidos livres, lipídeos, ácido clorogênico, cafeína e trigonelina.

Os espectros médios de café e de milho apresentaram picos acentuados nas regiões de 1743 e 1740 cm^{-1} , respectivamente. Segundo KEMSLEY et al. (1995), os lipídeos geralmente exibem um pico característico centralizado aproximadamente em 1744 cm^{-1} , decorrente das vibrações da carbonila (C=O). O aparecimento deste pico também foi reportado em outros trabalhos envolvendo o uso de FTIR na análise de cafés crus e torrados e de farinhas de milho cru (GREENE et al., 1992, GORDON et al., 1997, CREMER e KALETUÇ, 2003, LYMAN et al., 2003, CRAIG et al., 2011). O conteúdo de lipídeos presente nas cascas de café (1,5 a 3,0% em base seca) é bastante inferior ao conteúdo de lipídeos encontrado nos grãos de café (12 a 16% em base seca) e em milhos (3 a 5% em base seca) (OLIVEIRA et al., 2006; GOUVEA et al., 2009; FRANÇA e OLIVEIRA, 2009). O fato do espectro da casca de café ter apresentado banda de absorção bastante fraca nesta região pode estar relacionado ao fato da amostra apresentar baixo conteúdo de lipídeos, o que é um forte indicativo de que esta região é característica das vibrações destas moléculas.

Está evidenciado, tanto nos espectros não submetidos à pré-tratamentos matemáticos (Figura 11) como nos espectros normalizados (Figura 12), que os espectros de café e de cascas de café apresentaram maiores valores de absorção na região de 1700 a 1500 cm^{-1} que os espectros de milho. Várias substâncias presentes no café e nas cascas de café absorvem nesta região, dentre elas está a cafeína. BRIANDET et al. (1996a) conduziram estudo para identificação de adulterantes em cafés instantâneos via FTIR com o uso dos acessórios ATR e DRIFT e constataram que a região entre 1750-1550 cm^{-1} é característica da presença de cafeína. LYMAN et

al. (2003) e WANG et al. (2009) caracterizaram a região do espectro entre 1600-1650 como característica das vibrações desta mesma molécula. PARADKAR e IRUDAYARAJ (2002) atribuíram a ocorrência das vibrações entre as ligações C=O das moléculas de cafeína como responsáveis pelo aparecimento de bandas na região de 1705-1659 cm^{-1} . SINGH et al. (1998), GARRIGUES et al. (2000) e GALLIGNANI et al. (2008) em estudos distintos de determinação de cafeína em cafés, atribuíram às regiões de 1659 e 1655 cm^{-1} a formação de picos de alta absorbância oriundos das vibrações das moléculas de cafeína. RIBEIRO et al. (2010) analisaram por DRIFTS amostras de cafés torrados e observaram baixa absorbância na região de 1700 a 1600 cm^{-1} em espectros de cafés descafeinados. A trigonelina, presente no café, também é outra substância cuja a presença gera picos de absorbância nesta região. Durante o processo de torração, a trigonelina é decomposta para diversas piridinas e pirróis (MACRAE, 1987). Para a piridina, o aparecimento de um pico de absorbância de média a forte entre 3100-3010 cm^{-1} pode estar relacionado às vibrações das ligações =C-H do anel aromático, enquanto a deformação axial das ligações C=C e C=N podem causar picos fortes em 1615-1575 cm^{-1} , 1575-1570 cm^{-1} e 1520-1460 cm^{-1} (BARBOSA, 2008; SILVERSTEIN e WEBSTER, 1998). Para o pirrol, o aparecimento de bandas de absorção com pico de absorbância fraca a média na região de 1480-1465 cm^{-1} pode ser atribuído às ligações vibracionais de C=C, enquanto o aparecimento de pico de absorbância forte na região de 1430-1390 cm^{-1} pode ser associado às ligações vibracionais C=N (BARBOSA, 2008). SZAFRAN et al. (2002) atribuíram o surgimento de bandas de absorção na região de 1650-1400 cm^{-1} às vibrações das moléculas de trigonelina. Desta forma, o fato de apenas os espectros de café e de cascas de café terem apresentado bandas de absorção na região entre 1700-1500 cm^{-1} é um importante indicativo de que esta região é característica das vibrações de cafeína e trigonelina, principalmente pelo fato destas substâncias não estarem presentes no milho.

Proteínas são polímeros constituídos por diferentes aminoácidos interligados por ligações peptídicas. Neste tipo de ligação, o grupo carboxílico (COOH) de um aminoácido é conectado pela perda de uma molécula de água, ao grupo amino (NH_2) de outro aminoácido, formando amidas secundárias ou imidas (ARAUJO, 2008). De acordo com BARBOSA (2008), os espectros no infravermelho apresentam uma banda referente ao estiramento da ligação C=O na faixa de 1680-1630 cm^{-1} , que é conhecida como banda de amida I e outra banda na faixa de 1570-1515 cm^{-1} referente à vibração

da ligação N-H, conhecida como banda de amida II. Nos espectros das amidas que apresentam um ou dois átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio, caso em que as proteínas se incluem, são observadas ainda bandas de estiramento e de deformação angular das ligações N-H, na faixa de 3540-3140 cm^{-1} . No entanto, estas bandas são menos importantes do ponto de vista de identificação dessa classe de compostos (BARBOSA, 2008). As proteínas estão presentes no café torrado (13-15% base seca), nas cascas de café crua (7,25-11,7 % base seca) e na farinha de milho cru (6,16-10,53% base seca) (SMITH, 1985; RIBEIRO-FILHO et al., 2000; BOEN et al., 2007). Por meio da análise comparativa entre os espectros das amostras cruas e torradas (item 4.3.1.1), foi possível observar que as diferenças entre os espectros de ambas as amostras após a torração ocorreu na região de 1720-1616 cm^{-1} , região de formação da banda de amida I. Pelo fato das proteínas serem altamente susceptíveis à degradação térmica, e por ser esta a única substância presente nas três amostras que absorve nesta região do espectro, as bandas fracas presentes nos três espectros nesta região podem estar associadas às vibrações das moléculas de proteínas.

Os carboidratos são os maiores constituintes do café torrado (24-39%), das cascas de café cruas (43-44%) e da farinha de milho cru (77,45-82,74%) (SMITH, 1989; RIBEIRO FILHO et al., 2000; BOEN et al., 2007). No espectro no infravermelho, os carboidratos geralmente apresentam bandas de absorção na região de 1400-900 cm^{-1} , denominada como “fingerprint”, responsável pela maior parte das bandas do espectro do café torrado (KEMSLEY et al., 1995) e da farinha de milho cru (GREENE et al., 1992; GORDON et al., 1997; CREMER e KALETUNÇ, 2003). Nos espectros médios das três amostras sem pré-tratamentos matemáticos (Figura 11) e normalizados (Figura 12), é possível observar a formação de uma série de bandas de absorção nesta região. Desta forma, os altos valores de absorbância apresentados entre 1450-1000 cm^{-1} certamente constituem contribuições das vibrações das moléculas de carboidratos.

Os ácidos clorogênicos são uma família de ésteres formados pelo ácido quínico e de um a quatro resíduos do ácido caféico, do ácido *p*-cumárico e do ácido ferúlico. Em cafés torrados, os ácidos clorogênicos representam 1,2-4,6% do conteúdo total em base seca (SMITH, 1989). De acordo com BRIANDET et al. (1996), LYMAN et al. (2003) e WANG et al. (2009), a região do espectro entre 1300-1150 cm^{-1} é característica das moléculas de ácido clorogênico. Desta forma, nos espectros médios

do café, apresentados nas Figuras 11 e 12, as bandas de absorção formadas entre 1300-1150 cm^{-1} também podem estar associadas à presença dos ácidos clorogênicos.

Durante o processo de torração do café, ocorre degradação térmica dos carboidratos, ácidos clorogênicos e ligninas, produzindo compostos fenólicos que são responsáveis pelo *flavor* do café torrado. Segundo BARBOSA (2008), os compostos fenólicos derivados de moléculas de benzeno apresentam bandas de absorção na região entre 960-700 cm^{-1} . No entanto, de acordo com KIZIL et al. (2002), a formação de bandas de absorção na região de 950-700 cm^{-1} é característica das vibrações das ligações glicosídicas α -1,4 do amido. No espectro médio do milho (Figura 12), é possível observar a formação de duas bandas de absorção bastante acentuadas que podem ser associadas às ligações glicosídicas α -1,4 das moléculas de amido. No espectro do café e das cascas de café, esta região apresentou valores mais baixos de absorbância.

4.3.2. Análise por DRIFTS

4.3.2.1. Padronização da metodologia de análise

Foi avaliada a influência dos parâmetros granulometria e concentração de amostra na qualidade dos espectros obtidos por DRIFTS. Para a realização destes testes, foi utilizada uma amostra de cada grupo amostral, obtida nos ensaios de torração, escolhida aleatoriamente. As amostras utilizadas foram: café torrado à 220 °C por 20 minutos; casca de café torrada à 200 °C por 50 minutos; e milho torrado à 260 °C por 11 minutos.

Na análise por DRIFTS, o KBr é usado como componente da mistura sólida com a amostra a ser analisada. Na mistura, a relação da concentração dos componentes amostra e KBr é um importante parâmetro que influencia a qualidade dos espectros obtidos. Para avaliar qual a relação de massa de amostra e KBr produz espectros de melhor qualidade, testes foram realizados com as concentrações de amostra de 1, 5, 10, 20 e 50%. Para realização destes testes, as frações das amostras de tamanho 0,250 mm $<D<$ 0,355 mm foram utilizadas, a escolha desta fração também foi aleatória. Os espectros de café, de cascas de café e de milho obtidos nos testes de concentração estão apresentados nas Figuras 13, 14 e 15, respectivamente.

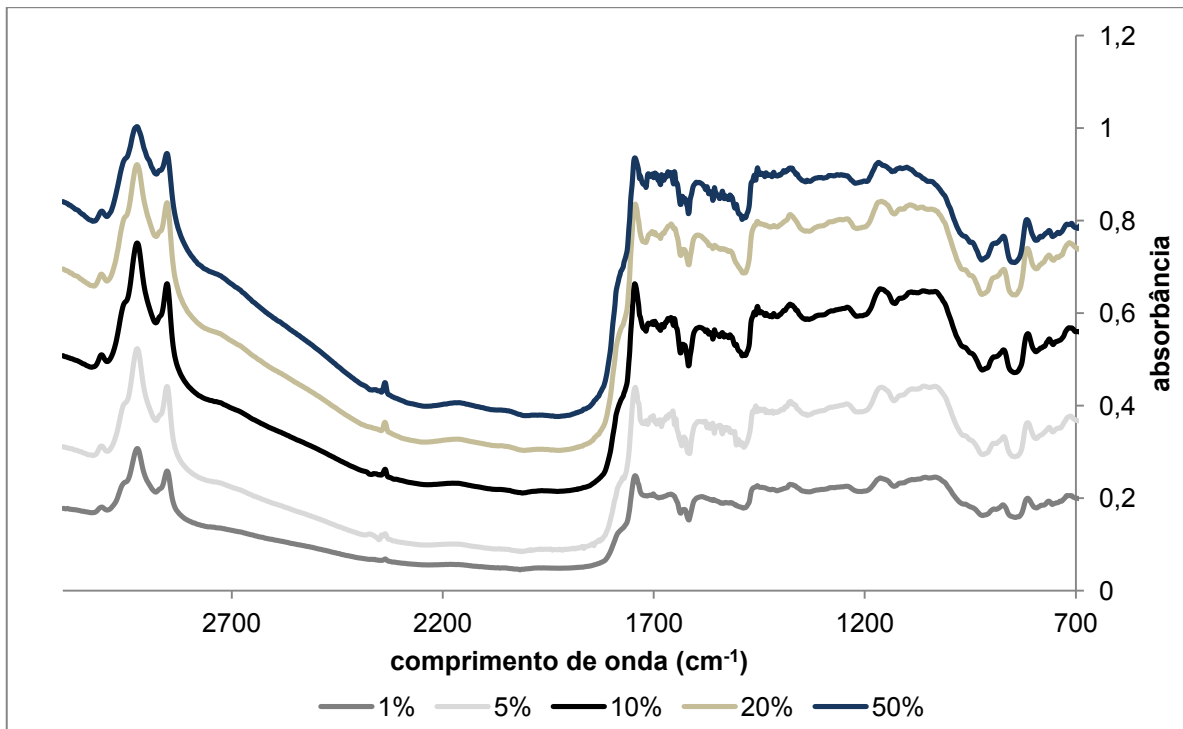


Figura 13- Espectros médios de café obtidos com diferentes concentrações de amostra.

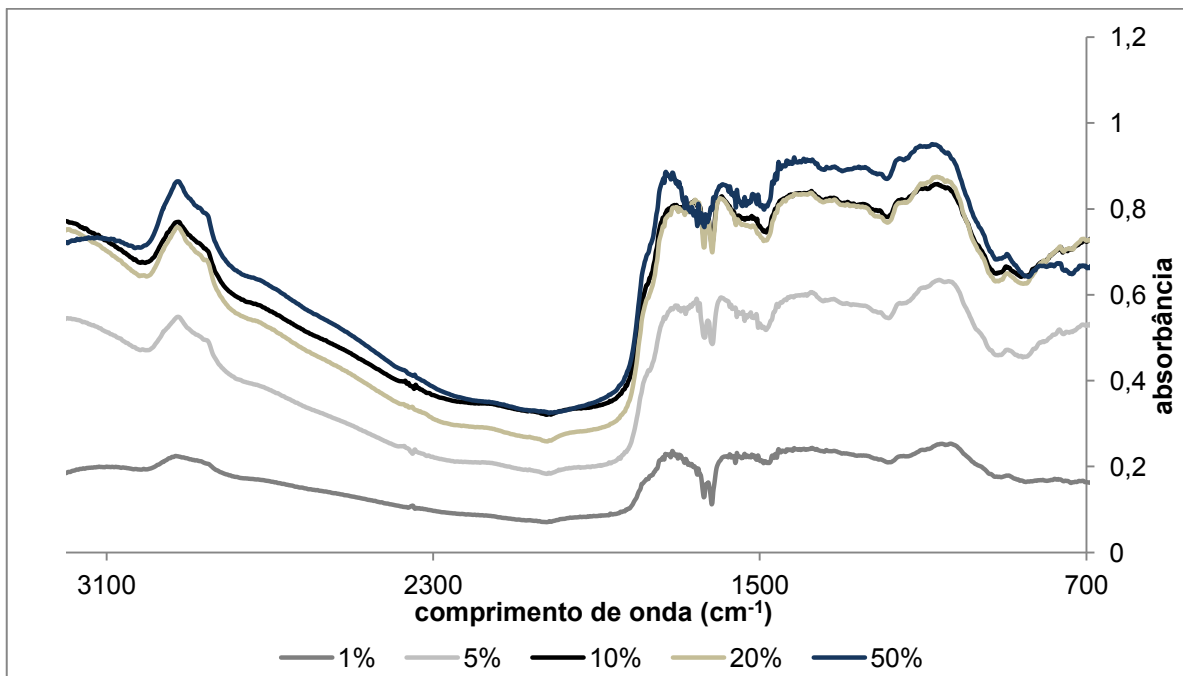


Figura 14- Espectros médios de cascas de café obtidos com diferentes concentrações de amostra.

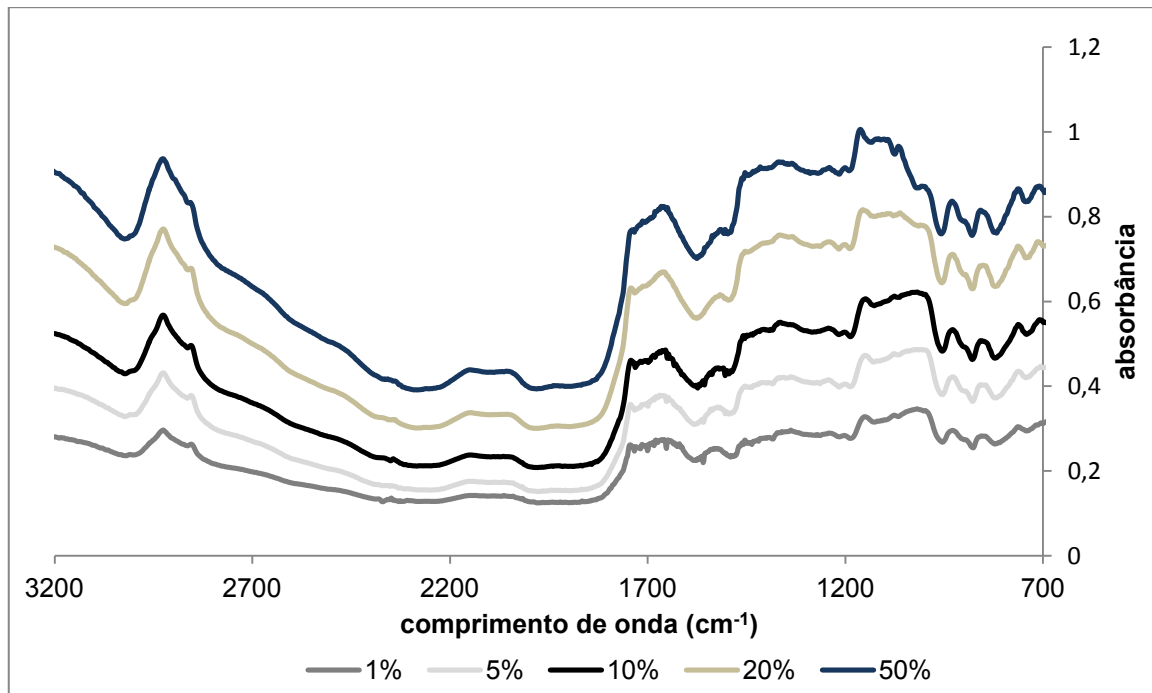


Figura 15- Espectros médios de milho obtidos com diferentes concentrações de amostra.

Para todos os espectros, notou-se que a concentração das amostras não afetou a formação e detecção de picos e bandas de absorção.

Para as amostras de café e de milho, Figuras 13 e 15, respectivamente, o aumento na intensidade de absorção dos espectros foi diretamente proporcional ao aumento da concentração das amostras. Para a casca de café, os espectros obtidos com 10 e 20% de amostra se sobrepuseram em algumas regiões. De forma geral, os espectros de cascas de café obtidos com concentração $\geq 10\%$ apresentaram pequenas variações na intensidade de absorção (Figura 14).

Os espectros de café obtidos com as concentrações de amostra de 10 e 20% apresentaram menor quantidade de ruídos que os obtidos com as demais concentrações (Figura 13). Para as cascas de café, o espectro obtido com 10% de amostra apresentou-se mais limpo e livre de ruídos (Figura 14). Os espectros de milho obtidos com as concentrações de amostra $\geq 5\%$ apresentaram menor quantidade de ruídos que o espectro obtido com 1% de amostra. Com exceção deste, os demais espectros apresentaram qualidade equivalente (Figura 15).

Para avaliação da influência da granulometria das amostras na qualidade dos espectros, as frações com $0,250 \text{ mm} < D < 0,355 \text{ mm}$; $0,150 \text{ mm} < D < 0,250 \text{ mm}$ e $D < 0,150 \text{ mm}$ foram testadas. Estes testes foram realizados com 10% de amostra e 90%

de KBr. Nas Figuras 16, 17 e 18, estão apresentados os espectros médios de café, de cascas de café e de milho, respectivamente, obtidos com as frações de diferentes granulometrias.

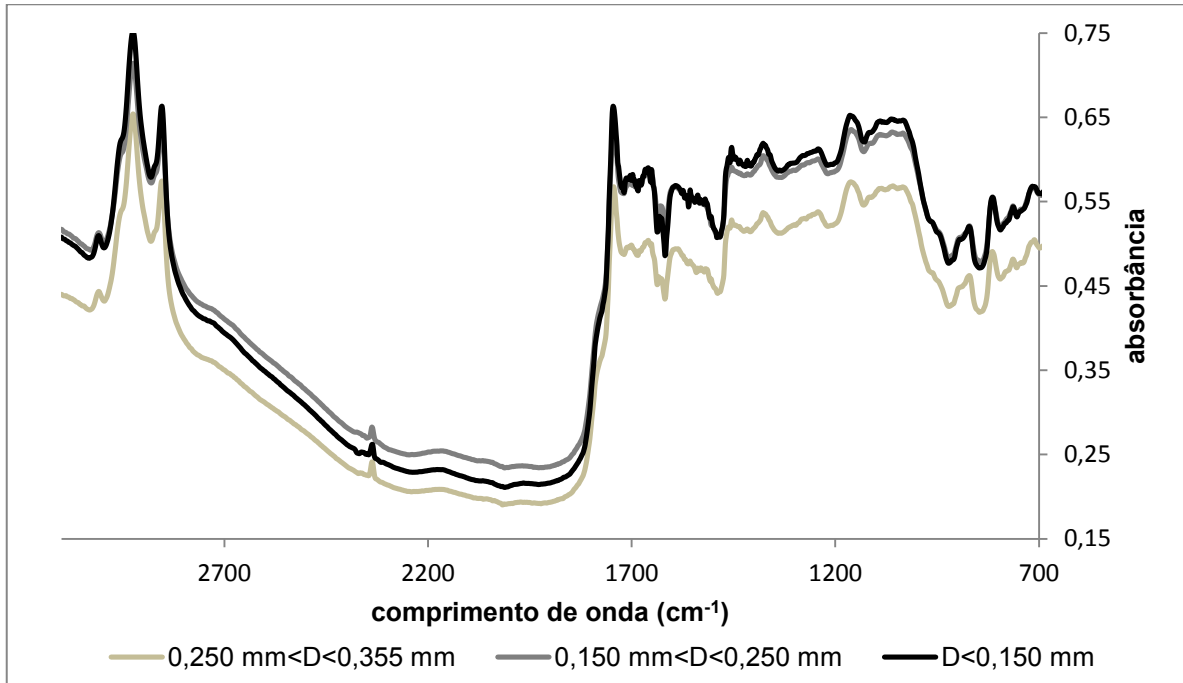


Figura 16- Espectros médios de café obtidos com diferentes granulometrias.

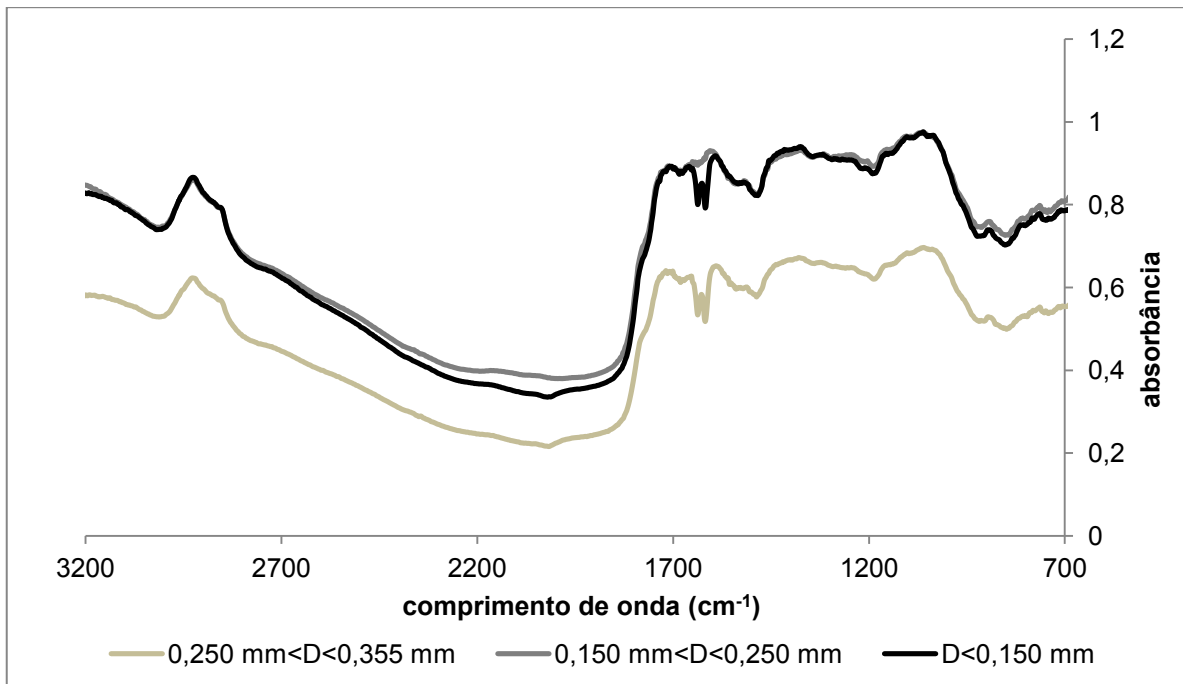


Figura 17- Espectros médios de cascas de café obtidos com diferentes granulometrias.

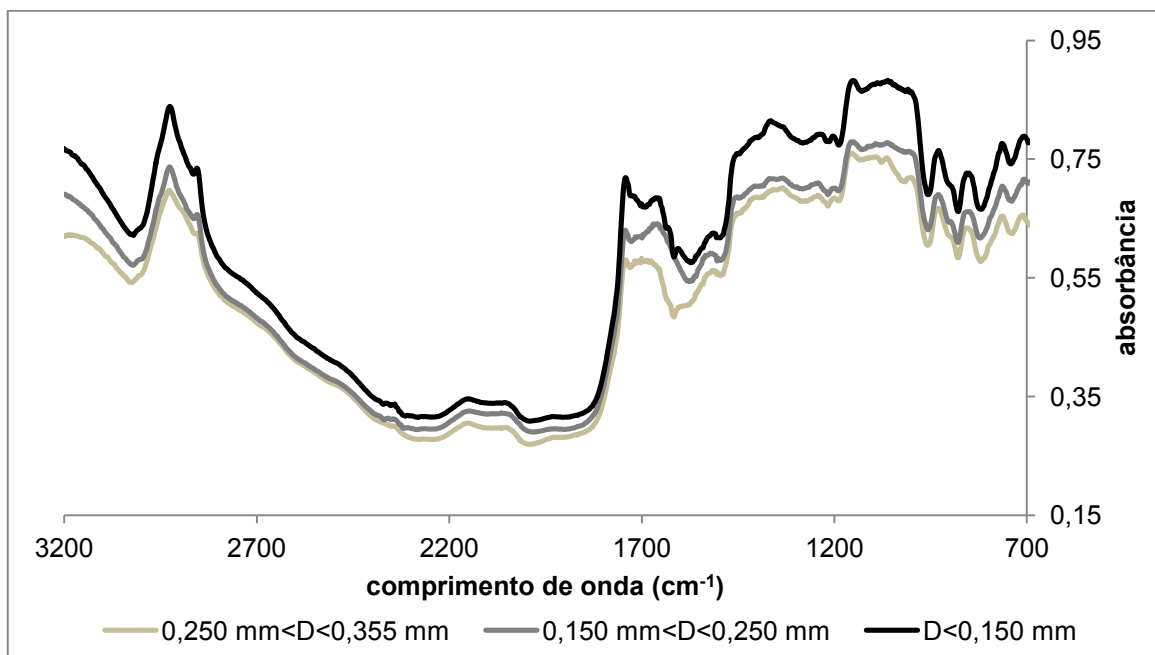


Figura 18- Espectros médios de milho obtidos com diferentes granulometrias.

Para as amostras de café e de milho, Figuras 16 e 18, respectivamente, o aumento na intensidade de absorção dos espectros foi diretamente proporcional à diminuição do tamanho (diâmetro) dos grânulos das amostras. Para as cascas de café,

os espectros obtidos com as frações de tamanho 0,150 mm $<D < 0,250$ mm e $D < 0,150$ mm se sobrepuseram em algumas regiões, e estes apresentaram maior intensidade de absorção que o espectro da amostra de tamanho 0,250 mm $<D < 0,355$ mm (Figura 17).

De forma geral, a incidência de ruídos em todos os espectros foi baixa. Todavia, os espectros obtidos da fração mais fina das amostras apresentaram menor quantidade de ruídos.

Diante do exposto, é imprescindível se ater ao fato de que para aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos na discriminação dos três grupos amostrais é importante que todas as amostras sejam analisadas nas mesmas condições. Desta forma, levando-se em consideração a influência da concentração e da granulometria das amostras na intensidade de absorção e incidência de ruídos nos espectros, e avaliando as pequenas diferenças observadas entre os resultados obtidos para as três amostras, a concentração de 10% e a granulometria $D < 0,150$ mm foram escolhidas para a realização das análises subsequentes.

Assim, as 27 amostras, 9 de cada grupo amostral, foram analisadas na concentração de 10% de amostra e 90% de KBr, e granulometria $D < 0,150$ mm. As análises foram realizadas em quintuplicata. Ao final, foram obtidos 135 espectros.

4.4. ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

4.4.1. Análise de Componentes Principais (ACP)

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada para verificar se os grupos amostrais estudados diferenciavam entre si por suas características espectrais. Vários pré-tratamentos matemáticos foram aplicados aos espectros no intuito de avaliar quais os conjuntos de manipulações matemáticas apresentaram maior contribuição na discriminação entre os espectros de café e de cascas de café e entre os espectros de café e de milho, na ACP. Para esta avaliação, foram utilizados 54 espectros, 2 de cada amostra (18 de cada grupo amostral). A correção atmosférica e o corte na região de $3200-700$ cm^{-1} foram aplicados previamente a todos os espectros. Os conjuntos de manipulações matemáticas testados foram: nenhum pré-tratamento matemático (espectros somente submetidos à correção atmosférica e corte); normalização por altura; derivada 1^o; derivada 2^o; correção de linha de base com 1 ponto, sendo este ponto em 2000 cm^{-1} , onde não há picos de absorção; correção de linha de base com 2

pontos, sendo estes pontos em 3200 e 700 cm^{-1} ; correção de linha de base com 2 pontos, sendo estes pontos em 3200 e 700 cm^{-1} e normalização por altura; correção de linha de base com 3 pontos, sendo estes pontos em 3200, 2000 e 700 cm^{-1} ; correção de linha de base com 3 pontos, sendo estes pontos em 3200, 2000 e 700 cm^{-1} e normalização por altura; correção de linha de base com 3 pontos, sendo estes pontos em 3200, 2000 e 700 cm^{-1} e normalização por área; e centralização da média.

A ACP foi aplicada aos dados dos espectros de café e de cascas de café e aos dados dos espectros de café e de milho, submetidos a todos os conjuntos de pré-tratamentos matemáticos descritos anteriormente. Os pré-tratamentos matemáticos que ao mesmo tempo apresentaram maior contribuição na discriminação entre os espectros de café e de cascas de café e entre os espectros de café e de milho foram: nenhum pré-tratamento matemático; derivada 1^o; e correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura. Desta forma, os 135 espectros obtidos (45 de cada grupo amostral) foram submetidos a estes 3 conjuntos de pré-tratamentos matemáticos. A ACP foi realizada com os dados dos três grupos amostrais, submetidos aos conjuntos de pré-tratamentos matemáticos selecionados.

Na Figura 19, estão apresentados os espectros médios de café, de casca de café e de milho não submetidos à pré-tratamentos matemáticos. Pela análise visual dos espectros, é possível perceber que estes apresentaram diferenças na intensidade de absorbância e na formação de alguns picos e bandas de absorção, como discutido no item 4.3.1.2.

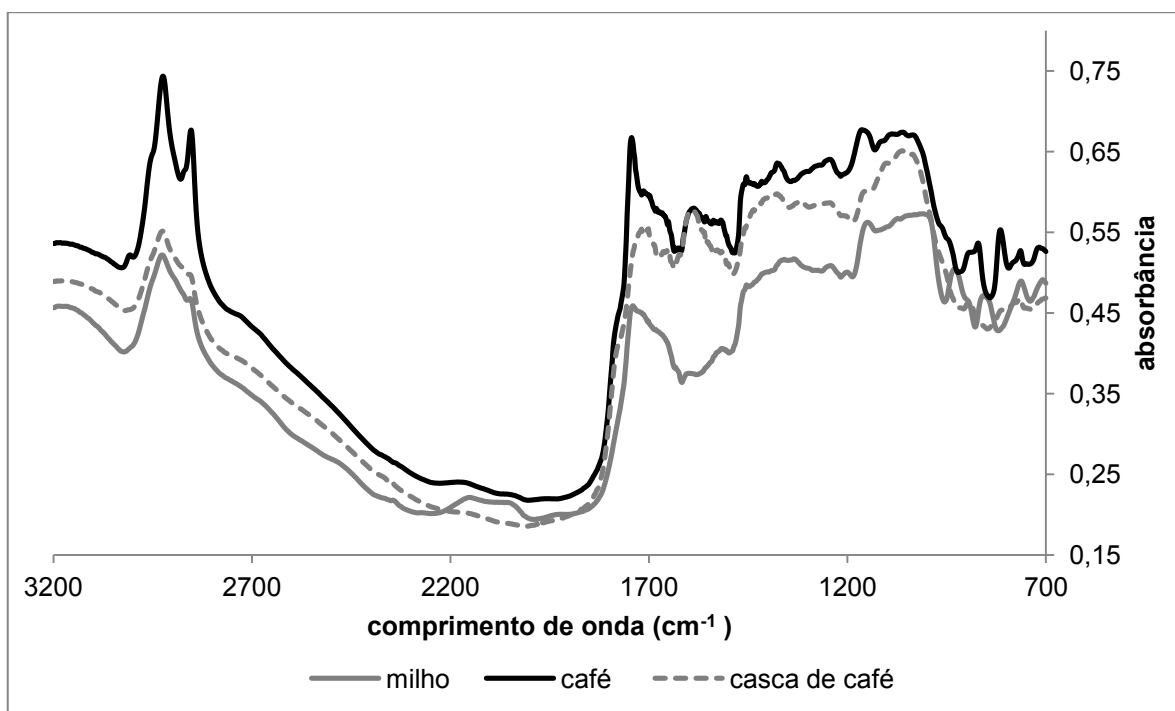


Figura 19- Espectros médios de café, de cascas de café e de milho não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

Nas Figuras 20 e 21, estão apresentados os gráficos da ACP dos espectros de café e de cascas de café, e dos espectros de café e de milho, respectivamente, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos. Pela análise de ambos, é possível perceber que ocorreu separação entre os diferentes grupos amostrais. Na Figura 20, os espectros apresentaram tendência de separação pelo eixo CP2 (componente principal 2), responsável por apenas 5,11% da variância entre os espectros, enquanto CP1 representou 90,72% da variância. Os espectros de café e de milho (Figura 21) também apresentaram tendência de separação pelo eixo CP2, responsável por 5,52% da variância entre os espectros, neste caso, CP1 representou 92,26 % da variância.

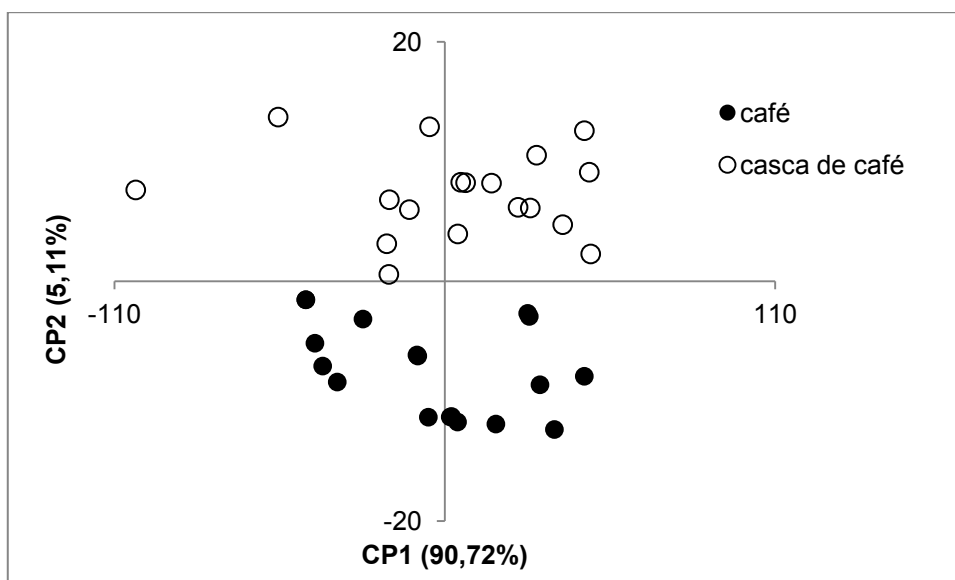


Figura 20- ACP dos espectros de café e de cascas de café não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

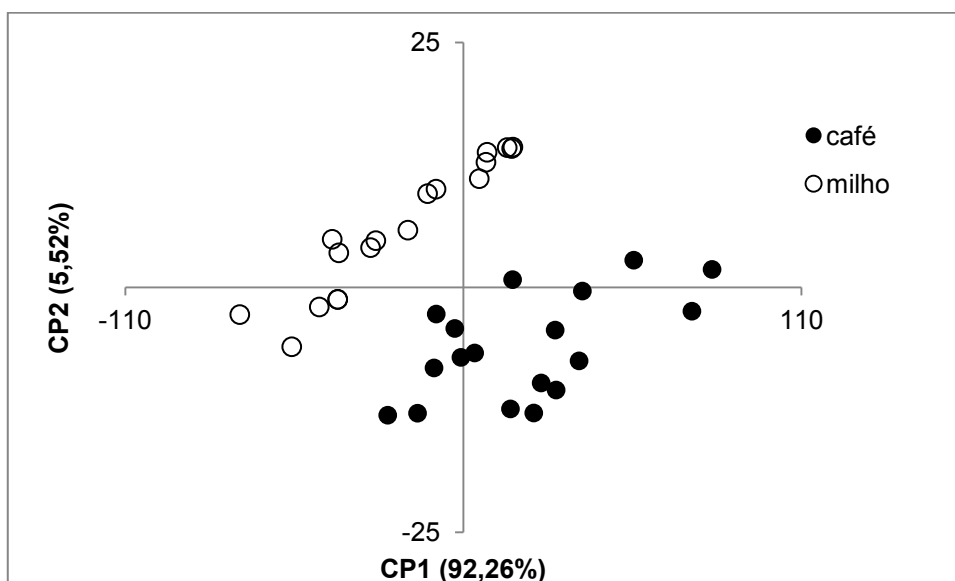


Figura 21- ACP dos espectros de café e de milho não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

Na Figura 22, está apresentado a ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos. Neste caso, CP1 e CP2 representaram 86,11% e 7,35% da variância total dos espectros, respectivamente. Os espectros de café ficaram mais próximos dos espectros de cascas de café em relação

aos espectros de milho. Isto provavelmente está ligado ao fato de existirem maiores similaridades na composição química do café e da casca de café.

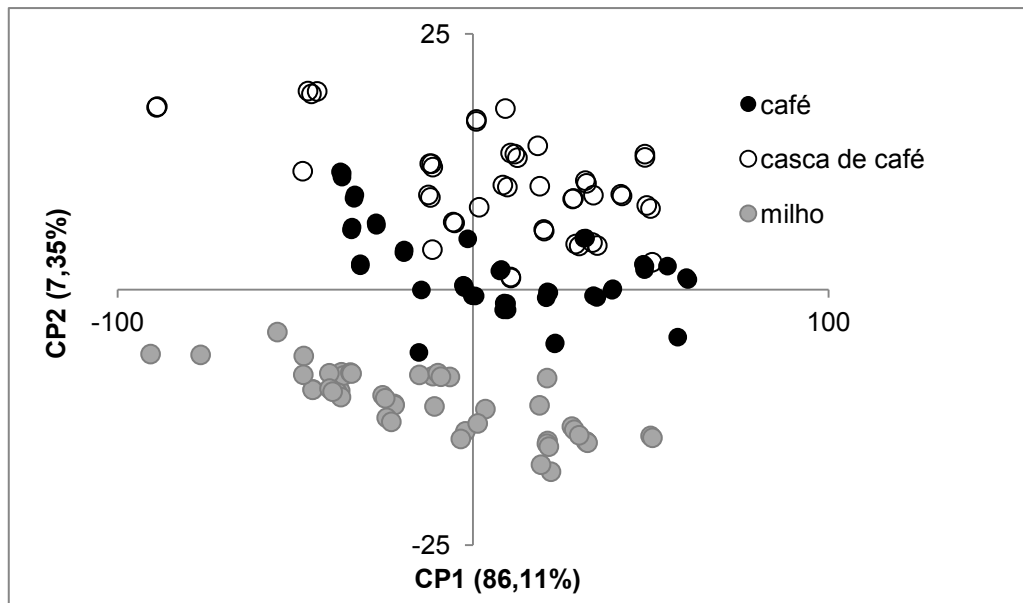


Figura 22- ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

Os espectros médios de café, de cascas de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 1^o estão ilustrados na Figura 23.

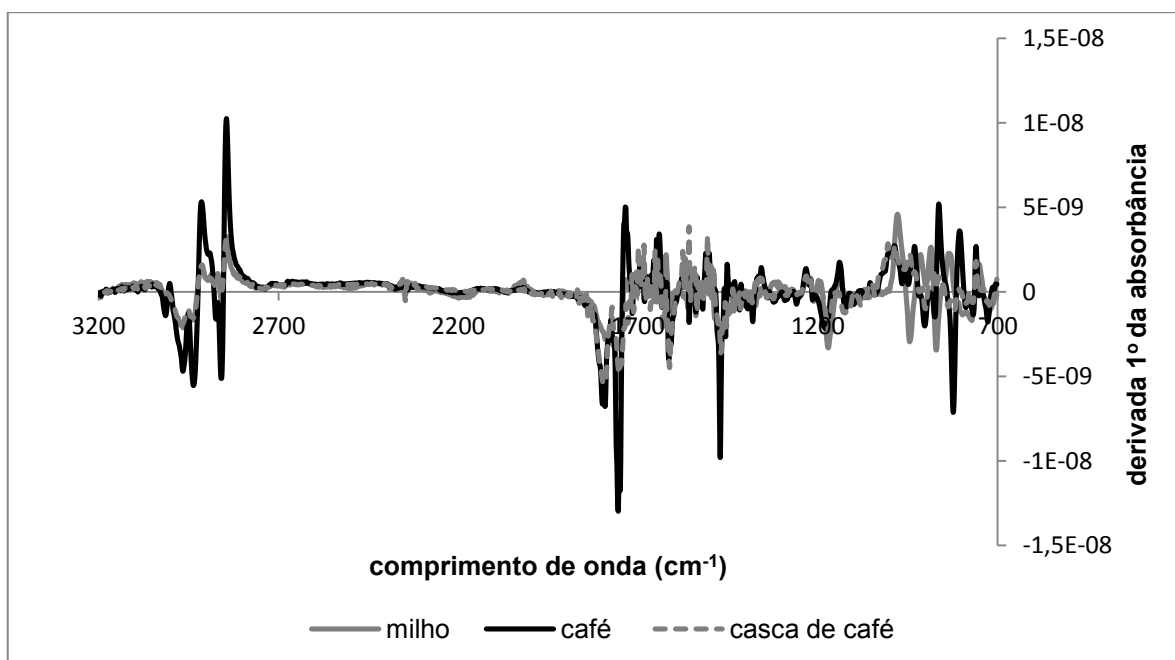


Figura 23- Espectros médios de café, de cascas de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 1ª.

Nas Figuras 24 e 25, estão apresentados os gráficos da ACP dos espectros de café e de cascas de café e dos espectros de café e de milho, respectivamente, submetidos ao cálculo da derivada 1ª. Em ambas as análises, os espectros apresentaram tendência de separação pelo eixo CP1. Para a ACP dos dados do café e das casca de café (Figura 24), CP1 e CP2 representaram 26,05% e 15,81% da variância total dos espectros, respectivamente. Já na ACP do café e do milho (Figura 25), CP1 e CP2 representaram 44,31% e 11,50% da variância total dos espectros, respectivamente.

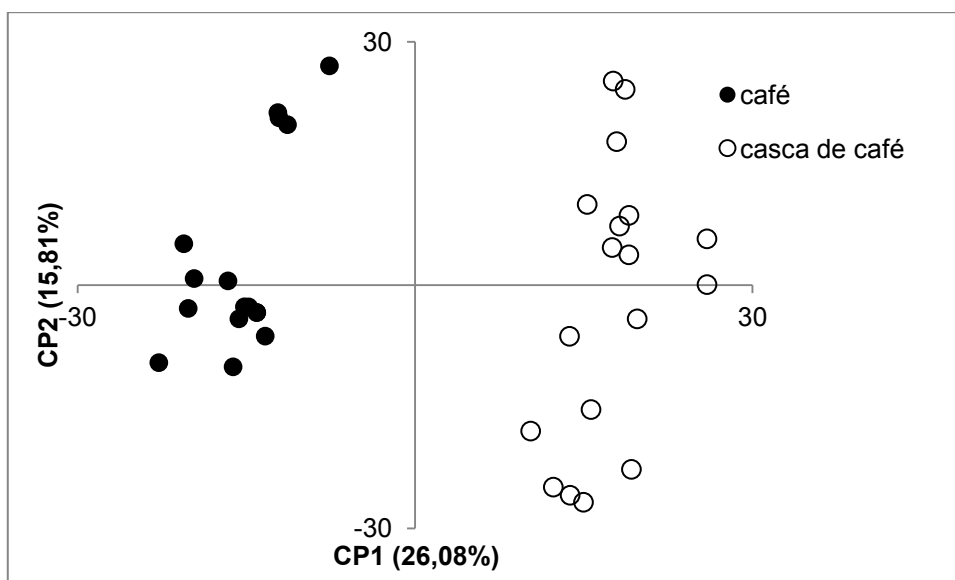


Figura 24- ACP dos espectros de café e das cascas de café submetidos ao cálculo da derivada 1^o.

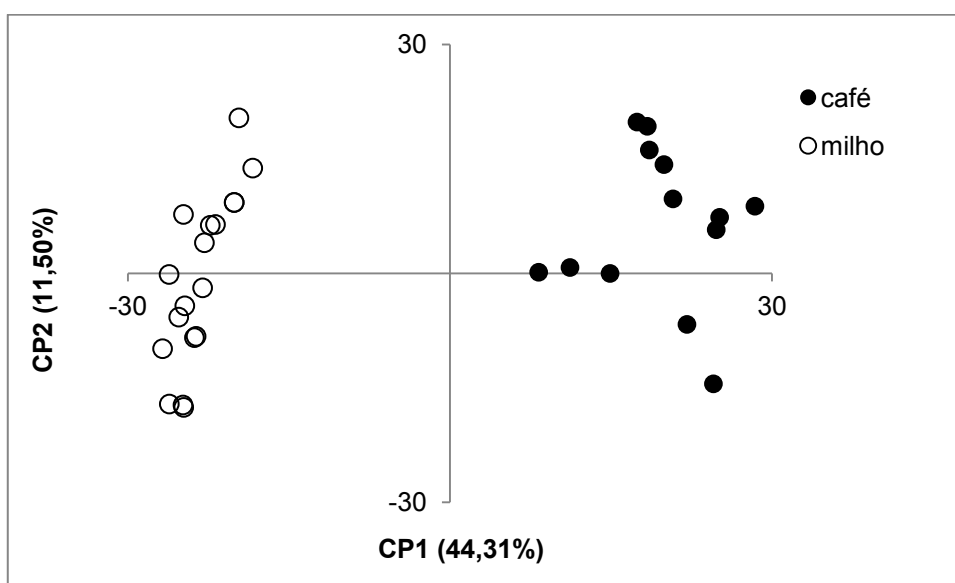


Figura 25- ACP dos espectros de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 1^o.

A ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 1^o está apresentada na Figura 26. A tendência de discriminação entre os espectros dos diferentes grupos amostrais ocorreu por ambos os eixos, CP1 e CP2, que representaram 29,21% e 14,67% da variância total dos espectros, respectivamente.

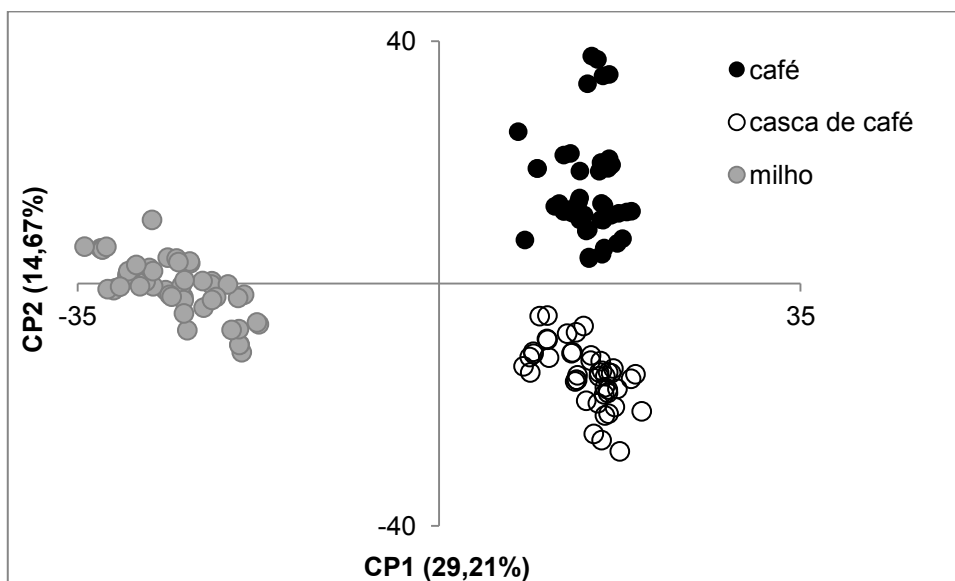


Figura 26- ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 1^o.

Na Figura 27, estão apresentados os espectros médios de café, de cascas de café e de milho, submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura. Em relação aos espectros não submetidos a pré-tratamentos matemáticos (Figura 19), a correção de linha de base e normalização por altura potencializaram a visualização das diferenças entre os espectros na região entre 2200 a 700 cm^{-1} .

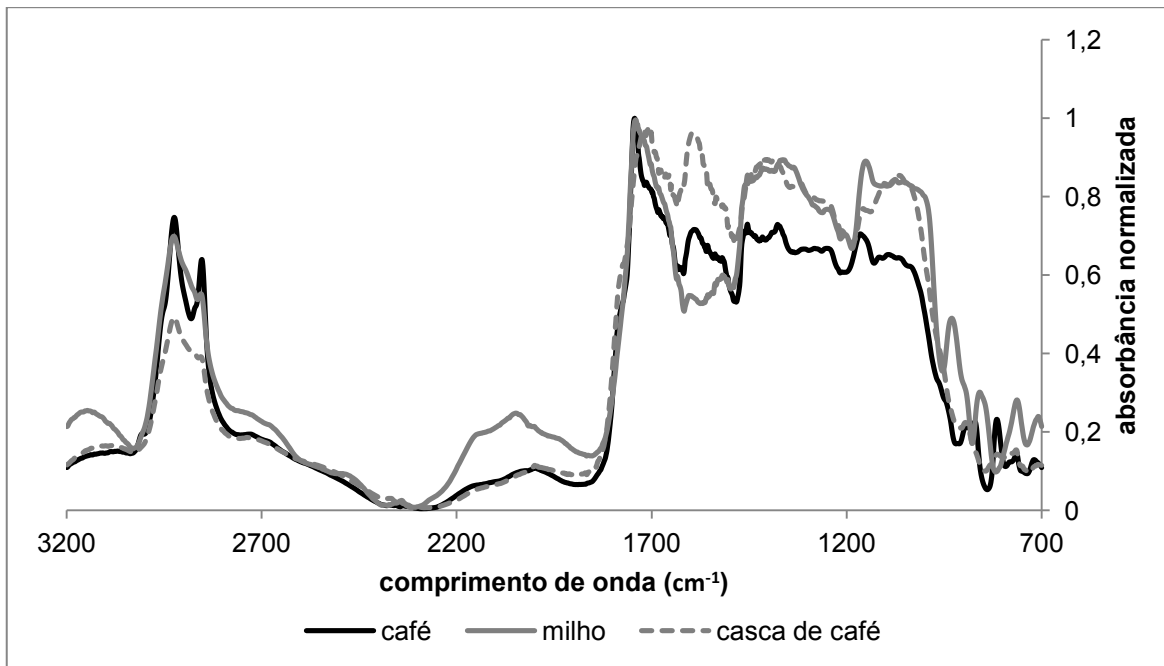


Figura 27- Espectros médios de café, de cascas de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura.

Os gráficos da ACP dos espectros de café e de cascas de café e dos espectros de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura, estão apresentados nas Figuras 28 e 29, respectivamente. Na ACP da Figura 28, os espectros de café e de cascas de café se discriminaram pelo eixo CP2, que representou 26,80% da variância entre os espectros, enquanto CP1 respondeu por 58,53% da variância. Já os espectros de café e de milho (Figura 29) se discriminaram pelo eixo CP1. Neste caso, os eixos CP1 e CP2 representaram 49,49% e 39,49% da variância total entre os espectros.

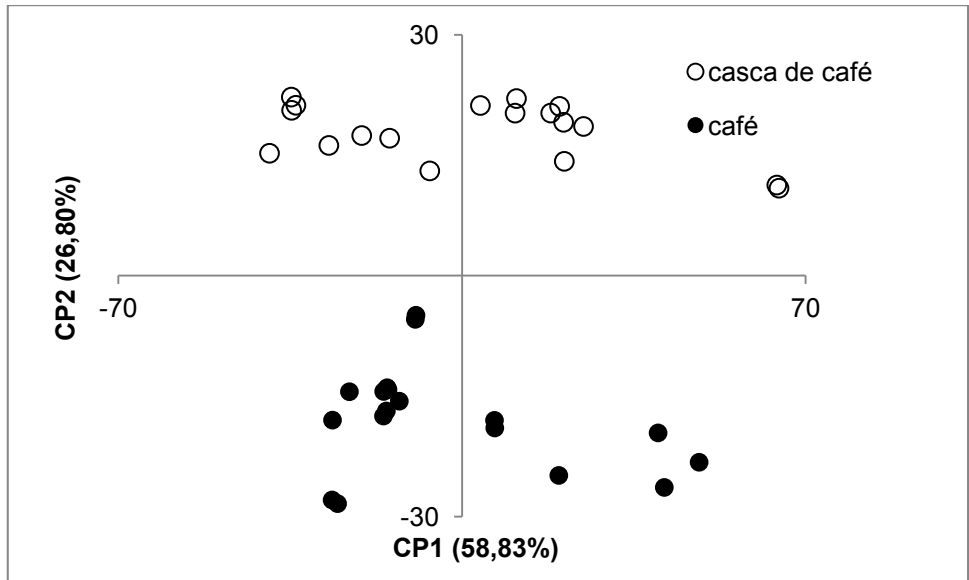


Figura 28- ACP dos espectros de café e de cascas de café submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura.

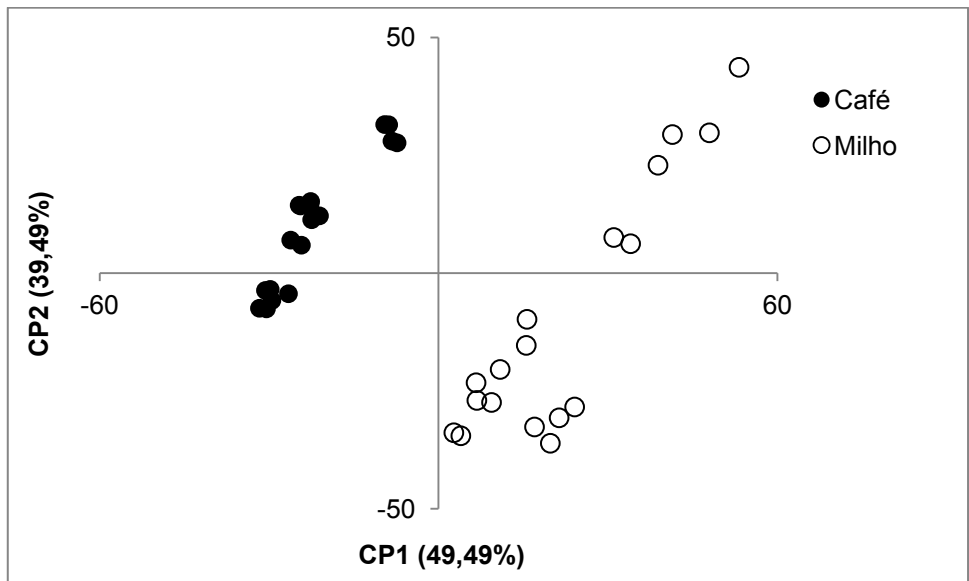


Figura 29- ACP dos espectros de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura.

O gráfico da ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho, submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura, está ilustrado na Figura 30. Os espectros apresentaram tendência de separação pelo eixo CP2. CP1 e CP2 representaram 41,47% e 33,52% da variância total entre os espectros, respectivamente. Os espectros de cascas de café se agruparam próximo

aos espectros de café. Este comportamento certamente está relacionado ao fato do café e da casca de café apresentarem composição química mais similar entre eles, em relação ao milho. Esta característica também foi observada na ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho não submetidos à pré-tratamentos matemáticos (Figura 19).

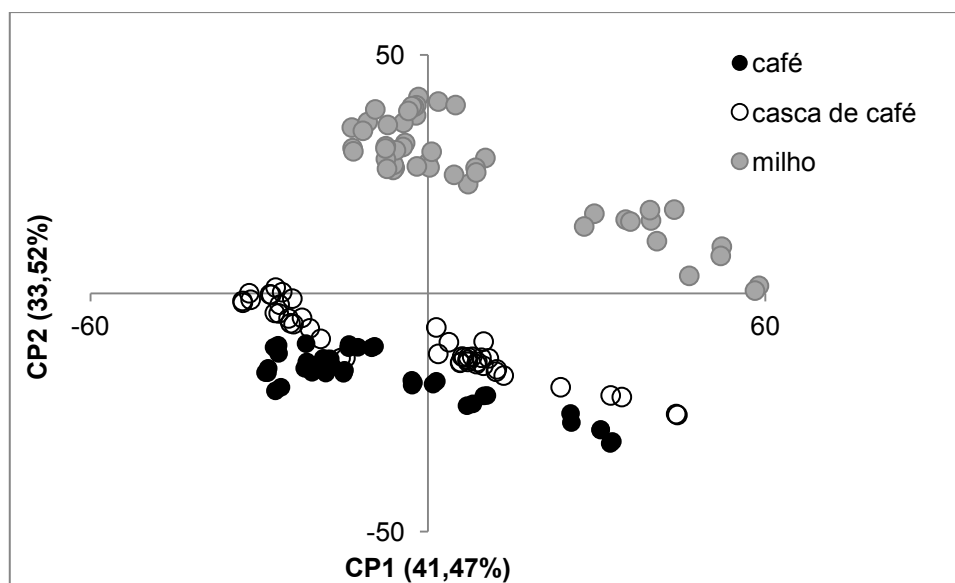


Figura 30- ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura.

Os gráficos das ACP dos espectros de café e de cascas de café e dos espectros de café e de milho submetidos aos demais pré-tratamentos matemáticos, não apresentados acima, são apresentados no Apêndice E.

4.4.2. Cargas Fatoriais

Na análise de componentes principais, são gerados gráficos de cargas fatoriais. Pela análise destes dados, é possível identificar as regiões dos espectros que contribuem para a discriminação dos grupos amostrais. Estas regiões são caracterizadas por apresentarem altos valores absolutos de absorvância. Por esta razão, as cargas fatoriais constituem uma importante ferramenta para seleção dos pontos e regiões que serão utilizados para construir modelos de análise discriminante

linear, que permitirão a discriminação de amostras que não foram previamente utilizadas para a construção dos mesmos.

Os gráficos de cargas fatoriais do CP1 e CP2, da ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho não submetidos à pré-tratamentos matemáticos estão ilustrados na Figura 31. Como discutido no item 4.4.1, na ACP da Figura 22, os espectros apresentaram tendência de discriminação pelo eixo CP2, responsável por apenas 7,35% da variância entre os espectros. Por meio da análise do gráfico de cargas fatoriais, se nota que CF (CP2) (cargas fatoriais do componente principal 2) foi responsável pela maior parte das diferenças espectrais que contribuíram para a discriminação dos grupos amostrais. Os picos e bandas de absorção que apresentaram maior contribuição na diferenciação entre os três diferentes grupos amostrais estão compreendidos nas regiões de: 2250 a 1850 cm^{-1} , na qual apenas os espectros de milho apresentaram picos de absorção, que foram atribuídos às bandas combinadas de compostos fenólicos (BARBOSA, 2008); 1786 cm^{-1} ; 1708, 1660 e 1582 cm^{-1} , região na qual ocorreu a formação de picos de absorção presentes apenas nos espectros de café e de cascas de café, e que foram atribuídos às vibrações de moléculas de cafeína e trigonelina (SZAFRAN et al., 2002; GALLIGNANI et al., 2008; PARADKAR e IRUDAYARAJ, 2002); e em 925 e 850 cm^{-1} , na qual ocorreu a formação de dois picos de absorção, presentes apenas nos espectros de milho, e que foram atribuídos às vibrações das ligações glicosídicas α -1,4 (KIZIL et al., 2002).

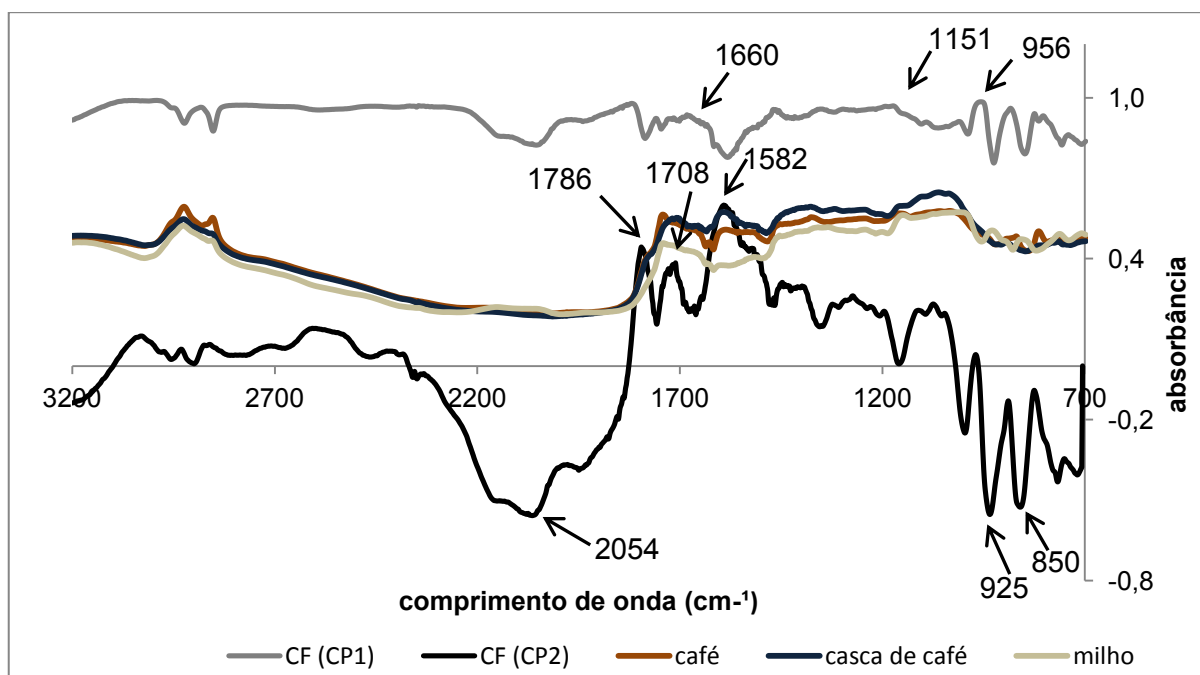


Figura 31- Cargas fatoriais correspondentes aos eixos CP1 e CP2 dos espectros de café, de cascas de café e de milho, não submetidos à pré-tratamentos matemáticos.

CF (CP1 e CP2): cargas fatoriais dos componentes principais 1 e 2.

Os gráficos de cargas fatoriais do CP1 e CP2, da ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 1^o estão ilustrados na Figura 32. Como já discutido, nos gráficos CF (CP1) e CF (CP2), as regiões com altos valores de absorvância positivos e negativos apresentam contribuição para discriminação entre os espectros dos diferentes grupos amostrais. Os espectros submetidos ao cálculo da derivada 1^o apresentaram uma série de regiões com elevados valores absolutos de absorvância. Nestes espectros, a atribuição de bandas de absorção à presença de moléculas e compostos presentes nas amostras analisadas é bastante complexa.

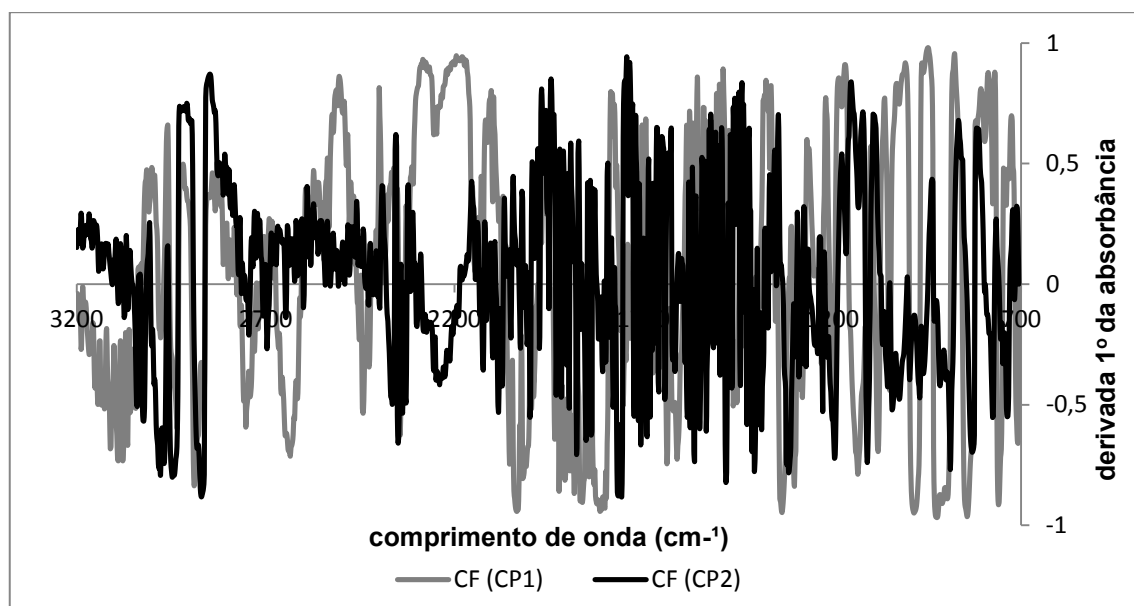


Figura 32- Cargas fatoriais correspondentes aos eixos CP1 e CP2 dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 1ª.

CF (CP1 e CP2): cargas fatoriais dos componentes principais 1 e 2.

Os gráficos de cargas fatoriais do CP1 e CP2, da ACP dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura estão ilustrados na Figura 33. Pela análise de CF (CP1) e CF (CP2), observou-se que os picos e bandas de absorção que apresentaram maior contribuição na diferenciação entre os três diferentes grupos amostrais estão compreendidos nas regiões de: 3024 cm^{-1} , onde o espectro de milho apresentou maior absorbância que os demais espectros; 2378 e 2457 cm^{-1} ; 1998 cm^{-1} , região na qual os espectros de milho também apresentaram maior absorbância que os espectros de café e de cascas de café, e que foi atribuída às bandas combinadas de compostos fenólicos; 1786 cm^{-1} ; 1647 e 1558 cm^{-1} , região característica das vibrações das moléculas de cafeína e trigonelina, cuja presença de bandas de absorção só foram observadas nos espectros de café e de cascas de café; 1176 cm^{-1} , região na qual foi observada a formação de um pico de baixa intensidade nos espectros de café e de milho e que, de acordo com KEMSLEY et al. (1995), é característica das vibrações das moléculas de carboidratos; e em 948 e 725 cm^{-1} , característica das vibrações das ligações glicosídicas α -1,4, peculiares ao amido que está presente no milho e não está presente no café e nas cascas de café.

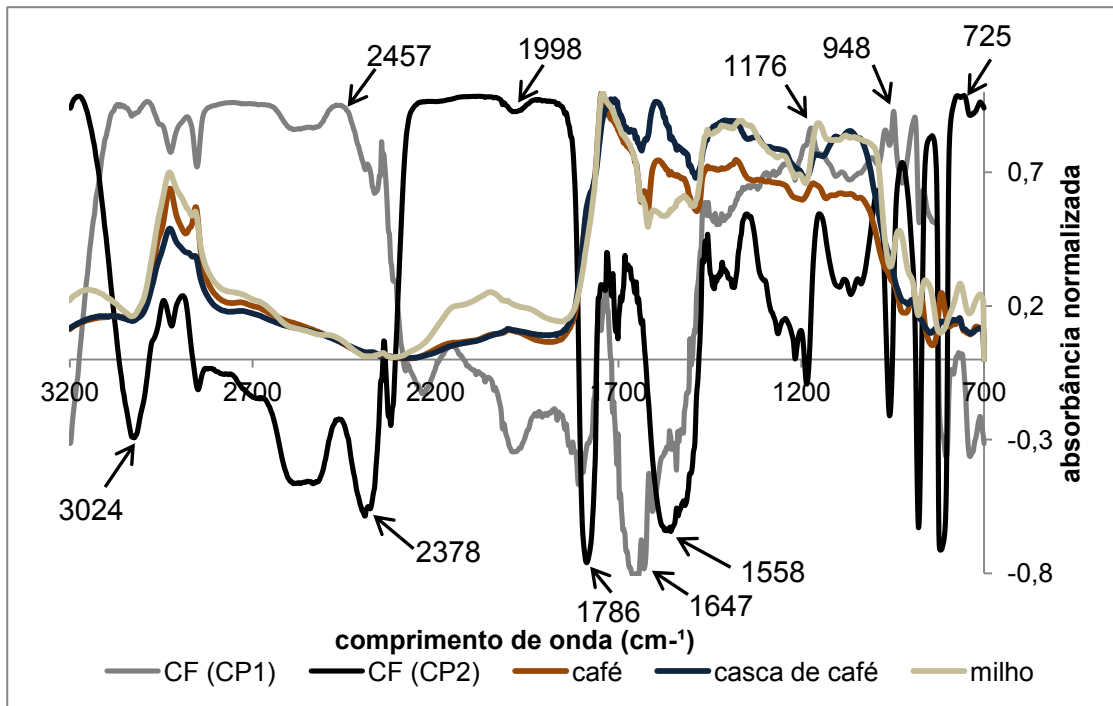


Figura 33- Cargas fatoriais correspondentes aos eixos CP1 e CP2 dos espectros de café, de cascas de café e de milho, submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura.

CF (CP1 e CP2): cargas fatoriais dos componentes principais 1 e 2.

4.4.3. Análise Discriminante Linear

Os resultados satisfatórios obtidos na análise de componentes principais foram indicativos de que os dados espectrais apresentaram informações suficientes para a realização de modelos de classificação dos cafés torrados e dos contaminantes torrados. Desta forma, modelos de análise discriminante linear (ADL) foram construídos utilizando os dados não submetidos à pré-tratamentos matemáticos, submetidos ao cálculo da derivada 1ª e submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura.

Em todos os modelos, a validação foi calculada a partir da porcentagem de membros que foram corretamente classificados durante a calibração. Nesta etapa 30 % das amostras foram utilizadas e a escolha dos espectros foi aleatória. A predição foi calculada a partir da porcentagem de membros classificados corretamente durante a avaliação do modelo.

Na construção do modelo ADL dos espectros não submetidos à pré-tratamentos matemáticos, foram selecionados 9 pontos, escolhidos a partir da análise dos dados

das cargas fatoriais (Figura 31). Os pontos utilizados na construção do modelo foram: 2054, 1786, 1708, 1660, 1582, 1151, 956, 925 e 850 cm^{-1} . O gráfico ADL dos espectros não submetidos à pré-tratamentos matemáticos está apresentado na Figura 34. Neste é possível observar clara separação entre os espectros de café, das cascas de café e de milho. O modelo apresentou 100% de estimação e 100% de predição das amostras.

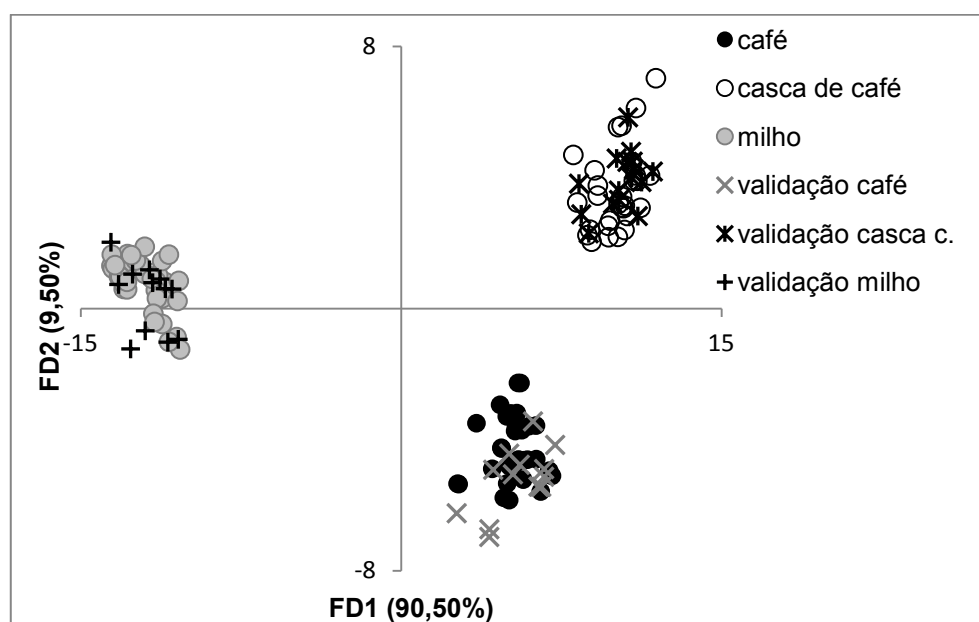


Figura 34- Escores das funções discriminantes fornecidos pelo modelo ADL dos espectros de café, das cascas de café e de milho não submetidos a pré-tratamentos matemáticos.

Na construção do modelo ADL dos espectros submetidos ao cálculo da derivada 1^ª, diferentes números de variáveis foram testados. O modelo que apresentou melhor discriminação entre os três grupos amostrais foi construído a partir de um único ponto, 864 cm^{-1} . Na Figura 35, está ilustrado o gráfico ADL dos espectros submetidos ao cálculo da deriva 1^ª. Por meio da análise deste é possível observar clara separação entre os espectros de café, de cascas de café e de milho. O modelo gerado apresentou 100% de estimação e 100% de predição das amostras.

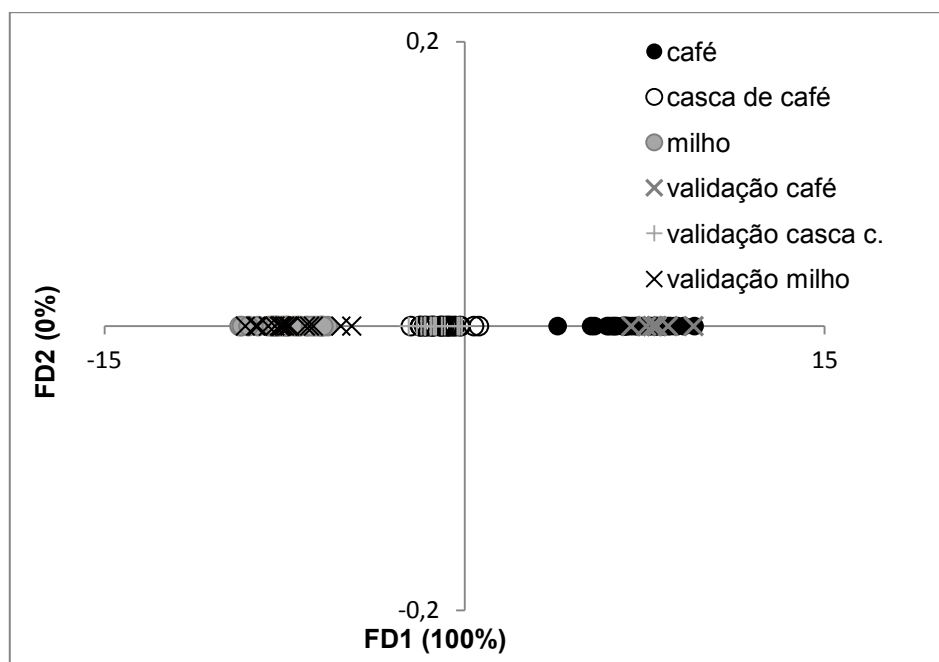


Figura 35- Escores das funções discriminantes fornecidos pelo modelo ADL dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos cálculo da derivada 1^o.

Na construção do modelo ADL dos espectros submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura foram utilizados 9 pontos, estes foram selecionados com o auxílio da análise dos dados das cargas fatoriais oriundos da ACP destes espectros (Figura 33). Os pontos utilizados foram: 3024, 2457, 2378, 1998, 1786, 1647, 1176, 948 e 725 cm^{-1} . A ADL dos espectros submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura está ilustrada na Figura 36. Por meio da análise do gráfico ADL é possível observar clara separação entre os espectros de café, de cascas de café e de milho. Este modelo também apresentou 100% de estimação e 100% de predição das amostras.

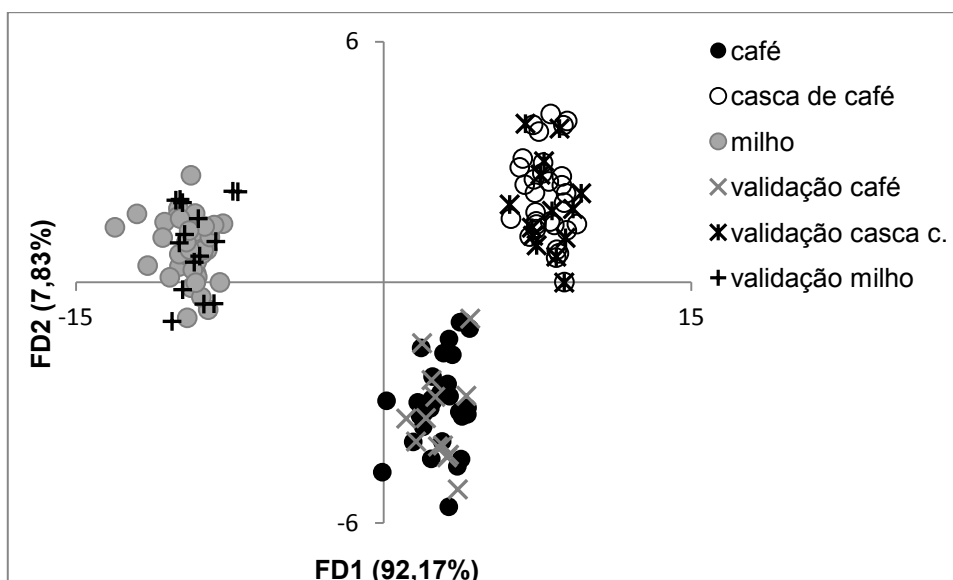


Figura 36: Escores das funções discriminantes fornecidos pelo modelo ADL dos espectros de café, de cascas de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura.

Na Tabela 12, estão apresentadas as equações de classificação geradas pelos três modelos ADL construídos. Na ADL dos dados não submetidos à pré-tratamentos matemáticos, FD1 e FD2 representaram 90,50% e 9,50% da variância total entre os espectros, respectivamente. Na ADL dos dados submetidos ao cálculo da derivada 1^o, apenas FD1 foi responsável pela discriminação entre os grupos amostrais, esta função representou 100% da variância entre os espectros. Já na ADL dos dados submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura FD1 e FD2 representaram 92,17% e 7,83% da variância entre os espectros, respectivamente.

Tabela 12- Funções de classificação dos modelos construídos.

Dados sem pré-tratamentos matemáticos

$$FD1 = -1,8 - 29,5A_{2054} + 52,1A_{1786} - 100,8A_{1708} - 21,7A_{1660} + 90,5A_{1582} + 49,2A_{1151} + 85,5A_{956} - 250,8A_{925} + 127,7A_{850}$$

$$FD1 = -2,28 - 3,6A_{2054} - 74,1A_{1786} - 76,0A_{1708} - 15,0A_{1660} + 192,7A_{1582} - 69,5A_{1151} - 143,5A_{956} + 378,7A_{925} - 194,9A_{850}$$

Correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura

$$FD1 = -3,0 - 1,9N_{3024} - 46,4N_{2457} + 79,4N_{2378} - 81,0N_{1998} - 8,6N_{1786} + 37,9N_{1647} - 7,0N_{1176} + 10,4N_{948} - 38,4N_{725}$$

$$FD2 = -7,1 + 1,6N_{3024} - 25,8N_{2457} + 56,9N_{2378} + 34,1N_{1998} - 29,9N_{1786} + 20,6N_{1647} - 4,8N_{1176} + 41,7N_{948} - 59,5N_{725}$$

Derivada 1ª

$$FD1 = -3,25 + 2,48 \times 10^9 D_{864}$$

FD1 e FD2 representam a primeira e a segunda função discriminante, respectivamente. An, Nn e Dn correspondem aos valores de absorvância no comprimento de onda n, dos dados sem nenhum pré-tratamento matemático; submetidos à correção de linha de base e normalização; e submetidos ao cálculo da derivada 1ª, respectivamente.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, de estudo da viabilidade de se diferenciar café torrado dos contaminantes casca de café e milho, torrados, por espectroscopia na região do infravermelho médio através do método de reflectância difusa aliado a métodos quimiométricos, conclui-se que a metodologia utilizada foi satisfatória para os objetivos propostos.

As amostras de café, de cascas de café e de milho foram submetidas à torração sob diferentes condições de tempo e temperatura. As amostras dos três grupos amostrais torradas e moídas foram submetidas à análise colorimétrica. A faixa de luminosidade (L^*) dos cafés comerciais foi utilizada como parâmetro para a seleção das amostras torradas para análise por DRIFTS.

A metodologia de análise por DRIFTS foi padronizada com sucesso. As amostras foram analisadas em mistura com KBr na concentração de 10% e granulometria $D < 0,150$ mm. Por meio da análise dos espectros obtidos, foi possível atribuir picos e bandas de absorção a compostos encontrados no café, nas cascas de café e no milho.

Os métodos quimiométricos aplicados para averiguação do potencial de discriminação entre os três grupos amostrais foram: ACP (análise de componentes principais) e ADL (análise discriminante linear).

Pré-tratamentos matemáticos foram aplicados aos espectros para avaliação de quais manipulações potencializavam a discriminação entre os grupos amostrais na ACP. Os pré-tratamentos matemáticos selecionados por apresentarem melhores resultados foram: nenhum pré-tratamento matemático; cálculo da derivada 1^o; e correção de linha de base com 3 pontos e normalização por altura.

ACP e ADL foram aplicadas a todos os espectros submetidos aos três conjuntos de pré-tratamentos matemáticos selecionados. Nas ACP, ocorreu evidente discriminação entre os grupos amostrais. O mesmo ocorreu na ADL, para os três modelos construídos, foi observada clara discriminação entre os espectros dos três grupos amostrais. Na ADL, os três modelos construídos apresentaram 100% de estimação e 100% predição.

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que esta metodologia poderá ser aplicada em trabalhos futuros, para a discriminação de outros

contaminantes do café torrado e moído e também através da aplicação de outras técnicas de medição como FTIR-ATR.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC (Associação Brasileira da Indústria de café). *Indicadores da indústria de café no Brasil – 2011*. Disponível em: <http://www.abic.com.br/>. Acesso em: 26 jan. 2012.

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

ALMEIDA, A. A.; FARAH, A.; SILVA, D. A. M.; NUNES, E. A.; GLORIA, M. B. A. Antibacterial activity of coffee extracts and selected coffee chemical compounds against Enterobacteria. *J. Agric. Food Chem.*, v. 54, p. 8738-8743, 2006.

AMBONI, R. D. de M. C.; FRANCISCO, de A.; TEIXEIRA, E. Utilização de microscopia eletrônica de varredura para detecção de fraudes em café torrado e moído. *Ciência e tecnologia de alimentos*. vol. 19, n. 3, 1999.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Resolução - RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002. Regulamento técnico para rotulagem de alimentos embalados.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists) Official methods filth in ground coffees and coffee substitutes sub chapter 2, Beverages and Beverage Materials, 16 ed., v. 2, 1995. p.98.

ARAÚJO, J. M. A. Química de alimentos: Teoria e prática. Viçosa: Editora UFV, 2008. 596 p.

ASSAD, E.D; SANO, E.E; CUNHA, S. A. R. Detecção de fraudes em café torrado e moído por análise de imagem: Caso do milho. In: Simpósio de Pesquisas dos Cafés do Brasil, 1, 2000, Poços de Caldas, MG. Resumos Expandidos. Poços de Caldas, MG: [s.n.], vol. 1, p. 699-701, 2000

ASSAD, E. D.; SANO, E. E.; CUNHA, S. A. R.; CORREA, T. B. S.; RODRIGUES, H. R. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por meio de comportamento espectral e análise de imagens digitais. *Pesq. Agropec. Bras.* v. 37, p. 211-216, 2002.

BANKS, M.; McFADDEN, C; ATKINSON, C. The world encyclopedia of coffee. London: Lorenz Books, 1999. 256p.

BARBOSA, J. A.; SALVADOR, N.; da SILVA, F. M. Desempenho operacional de derriçadores mecânicos portáteis, em diferentes condições de lavouras cafeeiras. *Rev. Bras. Eng. Agric. e Amb.*, v.9, n.1, p.129-132, 2005.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Editora UFV, 2008. 189 p.

BOEN, T. R.; SOEIRO, B. T.; PEREIRA FILHO, E. R.; LIMA-PALLONE, J. A. Avaliação do teor de ferro e zinco e composição centesimal de farinhas de trigo e milho enriquecidas. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 43, n. 4, 2007.

BORÉM, F. M. Processamento do café. In: BORÉM, F. M. (Ed.) *Pós-colheita do café*. Lavras: Editora UFLA, 2008, p. 631.

BORGES, M. L. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; CORRÊA, P. C.; GLÓRIA, M. B. A. Estudo da variação da coloração de café arábica durante a torra em diferentes condições de aquecimento. *R. Bras. Armaz.*, v. 5, p. 3-8, 2002.

BORGES, M. L. A.; MENDONÇA, J. C. F.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; CORRÊA, P. C. Efeito da torração em parâmetros físicos de cafés de diferentes qualidades. *Rev. Bras. Armaz.- Especial Café*. n. 8, p. 6-13, 2004.

BRASIL. Decreto nº 30.691, de 29 de março de 1952. Aprova o Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 1952. Seção 1,p. 10785.

BRIANDET, R.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. H. Approaches to adulteration detection in instant coffees using infrared spectroscopy and chemometrics. *Science Food Agriculture*, v. 71, p. 359-366, 1996a.

BRIANDET, R.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. H. Discrimination of Arabica and Robusta in instant coffee by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and chemometrics. *J. Agric. Food Chem.*, v. 44, p. 170-174, 1996b.

CALLEGARO, M. G. K.; DULTRA, C. B.; HUBER, L. S.; BECKER, L. V.; SEVERO DA ROSA, C.; KUBOTA, E. H.; HECKTHEUR, L. H. Determinação da fibra alimentar insolúvel, solúvel e total de produtos derivados do milho. *Ciência Tecnologia Alimentos, Campinas*, v. 25, n. 2, p. 271-274, abr./jun. 2005.

CASAL, S. I. P. Compostos nitrogenados do café: Desenvolvimento de metodologias analíticas e sua aplicação na discriminação de espécies e no controle da intensidade da torra. Porto: Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. 2004. 266p.

CLARKE, R. J. Grading, Storage, Pre-treatments and Blending. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Ed.) *Coffee: technology*. Barking: Elsevier Science Publishers Ltd, 1987. p. 35-57.

CLARKE, R.J., Green coffee, in *Encyclopedia of Food Science and Nutrition*, In: CABALLERO, B., TRUGO, L., FINGIAS, P., Eds.; Academic Press, London, 1481-1487, 2003.

CORTEZ, J. G. Efeito de espécies e cultivares e do processamento agrícola e industrial nas características da bebida do café. 2001. 71f. Tese (Doutorado em Agronomia, área de concentração fitotecnia) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

COZZOLINO, D.; RESTAINO, E. FASSIO, A. Discrimination of yerba mate (*Ilex Paraguaiensis* St. Hil.) samples according to their geographical origin by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Sens e Instrum. Food Qual.*, v.4 , p.67-72, 2010.

CRAIG, A. P.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Evaluation of the potential of FTIR and chemometrics for separation between defective and non-defective coffees. *J. Food Sci.*, v. 76, p. 212-227, 2011.

CREMER, D. R.; KALETUNÇ, G. Fourier transform infrared microspectroscopic study of the chemical microstructure of corn and oat flour-based extrudates. *Carbohydrate Polymers*, v. 52, p. 53-65, 2003.

DOWNEY, G., BOUSSION, J., BEAUCHÊNE, D. Authentication of whole and ground coffee beans by near infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2, 85–92 .1994.

DOWNEY, G.; BRIANDET, R.; WILSON, R. H.; KEMSLEY, E. K. Near and mid-infrared Spectroscopy in food authentication: coffee varietal identification. *J. Agric. Food Chem.*, v. 45, p. 4357-4361, 1997.

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

EMBRAPA. Método vai acabar com fraude no pó do café. nov. 2004. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/1997/abril/bn.2004-11-25.8399507378/>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. Corn: layers and structures of corn kernel. Disponível em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/media/162/The-outer-layers-and-internal-structures-of-a-kernel-of>>. Acesso em: 10 jan. 2012.

ESTEBAN-DIEZ, I., GONZALEZ-SAIZ, J.M., PIZARRO, C. Prediction of sensory properties of espresso from roasted coffee samples by near-infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 525, 171-182. 2004a.

ESTEBAN-DIEZ, I., GONZALEZ-SAIZ, 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*, 514, 57-67. 2004b.

ESTEBAN-DIEZ, J.M.; GONZALES-SAÍZ, C.; PIZARRO, C. Coffee varietal differentiation based on near infrared spectroscopy. *Elsevier*, v.71, p. 221-229, 2007.

FERNANDES, G. Extração e purificação da cafeína da casca de café. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia. 2007. 106 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

FIDÊNCIO, P. H. Análise de solos por espectroscopia no infravermelho próximo e aplicação de métodos quimiométricos. 2001. Tese (Doutorado em Ciências-Química Analítica)-Universidade de Campinas, Campinas, SP.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Agricultural Wastes. In: ASHWORTH, G. S.; AZEVEDO, P. (Ed.) Nova Publishers, Nova York, 2009, p.155-189.

FRANCA, A.S., OLIVEIRA, L.S. Potential Uses of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). In: Food Processing and Engineering In: F. Columbus (Ed.) Advances in Food Engineering, Nova Publishers, New York, 2010, p. 1-47.

GALLIGNANI, M.; TORRES, M.; AYALA, C.; BRUNETO, M. R. Determination of caffeine in coffee by means Fourier transform infrared spectrometry. *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia.*, v.31,p. 159-168, 2008.

GARRIGUES, J. M.; GARRIGUES, Z. B. S.; GUARDIA, M. Fourier transform infrared determination of caffeine in roasted coffee samples. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 366, p. 319-322, 2000.

GODINHO, A; OLIVEIRA, L.S; FERRAZ, V.P;FRANÇA, A. S. Detecção e Quantificação de Impurezas em café Torrado e Moído. *Revista Brasileira de Armazenamento*, v. Especial Café, n. 7, p. 50-55, 2003.

GONÇALEZ, J. C.; JANIN, G. SANTORO, A. C. S.; COSTA, A. F.; VALLE, A. T. Colorimetria qualitativa: Uma técnica objetiva de determinar a cor da Madeira. *Bras. Florestal*, n. 72, 2001.

GORDON, S. H; SCHUDY, R. B.; WHEELER, B. C.; WICKLOW, D. T.; GREENE, R. V. Identification of Fourier transform infrared photoacoustic spectral features for detection of *Aspergillus flavus* infection in corn. *International Journal of Food Microbiology*, v. 35, p. 179-186, 1997.

GOULD, W.A. Tomato production, processing & technology. 3.ed. Baltimore: CTI, 1992.

GOUVEA, B. M.; TORRES, C. FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; OLIVEIRA, E. S. Feasibility of ethanol production from coffee huscks. *Biotechnol Lett.*, v. 31,p. 1315-1319, 2009.

GREENE, R. V.; GORDON, S. H.; JACKSON, M. A.; BENNETT, G. A. Detection of fungal contamination in corn: Potencial of FTIR-PAS and DRS. *J. Agric. Food Chem.*, v. 40, p. 1144-1149, 1992.

GUO, J. Simultaneous variable selection and class fusion for high-dimensional linear discriminant analysis. *Biostatistics*, v. 11, pp. P. 599–608, 2010.

HENDRA, P. J., BIREMBAUT, F. How FTIR works II, *The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy*, 6, 3 (www.ijvs.com).2002.

HOLLAS, J. M. *Modern Spectroscopy*. 4. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 452 p.

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*, 538, 195-203. 2005.

ILLY, A.; VIANI, R. Espresso coffee: the chemistry of quality. (Ed.) Academic Press inc., San Diego, 253p. 1995. In: SIEGLER, B. C. (Ed.) *Food Engineering*. Nova Science Publishers, p. 1-47.

INMETRO. Relatório- Café torrado e moído. Disponível em:< <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/cafe.asp>>. 1998. Acesso em: 10 jan. 2012.

IRUDAYARAJ, J.; YANG, H.; SAKHAMURI, S. Differentiation and detection of microorganisms using Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Mol Struct.*, v. 606, p. 181-188, 2002.

KEMSLEY, E. K.; RUAULT, S.; WILSON, R. H. Discrimination between *Coffea arabica* and *Coffea canephora* variant *Robusta* beans using infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, v. 54, p. 321-326, 1995.

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J. SEETHARAMAN, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *J. Food Chem.*, v. 50, p. 3912-3918, 2002.

LEITÃO, R. A.; PAIVA, P. C. A.; REZENDE, C. A. P. Valor nutricional de casca de café (*Coffea arabica* L.) tratada com hidróxido de sódio e/ou úreia suplementada Com feno de alfafa (*Medicago sativa* L.). *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v. 35, p. 31-36, 2005 .

LOPEZ-MARTINEZ, L. X.; OLIART-ROS, R. M.; VALERIO-ALFARO, G.; LEE, C. H.; PARKIN, L. K.; GARCIA, H. S. Antioxidant activity, phenolic compounds and anthocyanins content of eighteen strains of Mexican maize. *Lebensm-Wiss Technol* , v.42, p. 1187–1192, 2009.

LUYKX, D.M.A.M., VAN RUTH, S.M. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products, *Food Chemistry*, 107, 897-911. 2008.

LYMAN, D. J.; BENCK, R.; DELL, S.; MERLE, S.; MURRAY-WIGELATH, J. FTIR-ATR analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions. *J. Agric. Food Chem.*, v. 51, n. 11, p. 3268-3272, 2003.

MACRAE, R. Nitrogenous Components. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Ed.) *Coffee: chemistry*. 2 ed. Barking: Elsevier Science Publishers Ltd, 1989. p. 115-149.

MADDAMS, B. How does FTIR work?. *The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy*, 5, 3. 2001. (www.ijvs.com).

MAGALHÃES, P. C.; DURÃES, F. O. M.; PAIVA, E. "Fisiologia da planta de milho". Sete Lagoas: EMBRAPA-CNPMS, 1994.

MAPA- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento- CONAB Companhia Nacional de Abastecimento, *Acompanhamento da Safra Brasileira – Café, 2009*. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/> . Acesso em: 21 ago. 2010.

MATOS, G. D.; PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. *R. Anal.*, n. 6, 2003.

MELO, F. A. O.; SILVA, J. N.; SILVA, J. S.; DONZELES, S. M. L. Avaliação da utilização da palha de café para o aquecimento indireto de ar para a secagem de produtos agrícolas. *Revista Engenharia na Agricultura*. Viçosa, v. 13, n. 1, p. 49-54, 2005.

MENEZES JR, J. B. F. Fraudes do café. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 12, n. único, p. 111-114, 1952.

MORI, C. L. S. O.; MORI, F. A.; LIMA, J. T.; TRUGILHO, P. F.; OLIVEIRA, A. C. Influência das características tecnológicas na cor da Madeira de eucaliptos. *Ciênc. Florestal*, v. 14, p. 123-132, 2004.

OETTERER, M. Aula: Alimentos: Leis, Definições e Composição. Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição. São Paulo. 2008. Disponível em: <<http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Legislaçao%20Alimentos.pdf>>. Acesso em: 02 jan. 2012.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; BARROS-JÚNIOR, M. C. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. *Lebensm-Wiss Technol.*, v. 39, p. 235–239, 2006.

OLIVEIRA, W. E.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous materials*, v. 152, p. 1073-1081, 2008a.

OLIVEIRA, LS.; FRANCA, A. S.; ALVES, T. M.; ROCHA, S. D. F. Evaluation of untreated coffee husks as potencial biosorbents for treatment of dye contaminated Waters. *Journal of Hazardous materials*, v. 155, p. 507-512, 2008b.

OLIVEIRA, R. C. S.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; AUGUSTI, R. A. A preliminary evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 22, p. 257-261, 2009.

PAES, M. C. D. Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Circular Técnica, ISSN 1679-1150, p. 6, Sete Lagoas, 2006.

PARADKAR, M. M.; IRUDAYARAJ, J. Rapid determination of caffeine content in soft drinks using FTIR-ATR spectroscopy. *J. Food Chem.*, v. 78, p. 261-266, 2002.

PARSON, W. W. *Modern Optical Spectroscopy*. Heidelberg: Springer, 2007. 512 p.

PEREIRA, R. B.; ALVES, E.; RIBEIRO JÚNIOR, P. M.; RESENDE, M. L. V.; LUCAS, G. C.; FERREIRA, J. B. Extrato de casca de café, óleo essencial de tomilho e acibenzolar-S-metil no manejo da cercosporiose-do-cafeeiro. *Pesq. agropec. bras., Brasília*, v.43, n.10, p.1287-1296, out. 2008.

PITTIA, P.; NICOLI, C. N.; SACCHETTI, G. Effect of moisture and water activity on textural proprieties of raw and roasted coffee beans. *J. Textures Studies.*, v. 38, p.116–134, 2007.

PIZARRO, C., ESTEBAN-DIEZ, I., NISTAL, A.-J., GONZALEZ-SAIZ, 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*, 509, 217-227. 2004.

PIZARRO, C., ESTEBAN-DIEZ, I., GONZALEZ-SAIZ, 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*, 585, 266-276. 2007.

QUIROZ, M. S., LOUISE, B.; RIOS, O. G.; BAREL, M.; GUYOT, B.; GALINDO, S. S.; GUIRAUD, J. P. The impact of roasting on the ochratoxin A content of coffee. *Inter. J. Food Sci. Tech.*, v.40,p. 605–611, 2005.

RIBEIRO FILHO, E.; PAIVA, P. C. A.; BARCELOS, A. F.; REZENDE, C. A. P.; CARDOSO, R. M.; BANYNS, V. L. Efeito da casca de café (*Coffea arabica*, L.) no desempenho de novilhos mestiços de holandês-Zebu na fase de recria. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v.24, n.1, p.225-232, jan./mar., 2000.

RIBEIRO, J. S.; SALVA, T. J.; FERREIRA, M. M. C. Chemometrics studies for quality control of processed brazilian coffees using DRIFTS. *Journal of Food Quality*, v. 33 p. 212-227, 2010.

ROBINSON, C. Genetic modification technology and food. Brussels: ILSI Europe, 2001.

ROGGO, Y.; CHAULUS, P.; MAURER, L; LEMA-MARTINEZ, C.; EDMOND, A.; JENT, N. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical Technologies. *J. Pharm. Biom. Anal.*, v. 44, p. 683–700, 2007.

RUBAYIZA, A. B.; MEURENS, M. Chemical discrimination of Arabica and Robusta coffees by Fourier Transform Raman Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, v. 53, p. 4654-4559, 2005.

SAENGER, M.; HARTGE, E.-U.; WERTHER, J.; OGADA, T.; SIAGI, Z. Combustion of coffee husks. *Renewable energy*, v.23, p.103-121, 2001.

SANTOS, M. C. S. *Utilização da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e quimiometria na identificação do café torrado e moído adulterado*. Lavras: Departamento de Agronomia da UFLA. 2005. 65 p. (Dissertação, Mestrado em Agronomia).

SCHMIDT, C. A. P.; MIGLIORANZA, E. PRUDÊNCIO, S. H. Interação da torra e moagem do café na preferência do consumidor do oeste paranaense. *Ciência Rural*. v.38, n.4, p.1111-1117, jul, 2008.

SCHWARTZBERG, H.G. Coffee. In: WILLEY, J. et al. *Wiley encyclopedia of food science and technology*. 2.ed. 1999. p.354-361.

SHOTWELL, M .A. Y., LARKINS, B. A. The Biochemistry and Molecular Biology of Seed Storage Protein. In: *The Biochemistry of Plants*, Marcus, A. (Ed.). Vol. 15. Academic Press, San Diego, California, p. 297-345. 1989.

SILVERSTEIN, M. R.; WEBSTER, F. X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 1998. 490 p.

SINGH, B. R.; WEEHTER, M. A.; HU, Y.; LAFONTAINE, C. Determination of caffeine content in coffee using Fourier transform infra-red spectroscopy in combination with attenuated total reflectance technique: a bioanalytical chemistry experiment for biochemists. *Biochem. Edu.*, v.26, p. 243-247, 1998.

SINGHAL, R.S. KULKARM, P.R. *Handbook of indices of food quality and authenticity*. Cambridge England: Woodhead Publishing, p. 10-20, 1997.

SMITH, A. W. Introduction. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Ed.) *Coffee: Chemistry*. 2. Ed. Barking: Elsevier Science Publishers Ltd, 1989. P.1-41.

SMITH, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press, 1996. 86 p.

SMITH, B. C. *Quantitative Spectroscopy: theory and practice*. San Diego: Elsevier Science, 2002. 213 p.

SOMPORN, C.; KAMTUO, A.; THEERAKULPISUT, P.; SIRIAMORNUN, S. Effects of roasting degree on radical scavenging activity, phenolics and volatile compounds of Arabica coffee beans (*Coffea arabica* L. cv. Catimor). *Inter. J. Food Sci. Tech.*, v. 46, p. 2287–2296, 2011.

SOUZA, A. L.; GARCIA, R.; PEREIRA, O. G.; CECON, P. R.; VALADARES FILHO, S. C.; PAULINO, M. F. Composição Químico-Bromatológica da Casca de Café Tratada com Amônia Anidra e Sulfeto de Sódio. *Rev. Bras. Zootec.*, v. 30 p. 983-991, 2001.

STEINER, G. Measurements Techniques. In: GAUGLITZ G.; VO-DINH T. (Ed.) *Handbook of Spectroscopy*. Weinheim: WILEY-VCH, 2003. p. 70-88.

SUMMA, C. A.; CALLE, B.; BROHEE, M.; STADLER, R. H.; ANKLAM, E. Impact of the roasting degree of coffee on the in vitro radical scavenging capacity and content of acrylamide. *LWT*, v. 40, p. 1849-1854, 2007.

SZAFRAN, M.; KOPUT, Z.; DEGA-SZAFRAN, Z.; PANKOWSKI, M. Ab initio and DFT calculations of the structure and vibrational spectra of trigonelline. *J. Mol. Struct.*, v. 641, p. 97-108, 2002.

TOLSTOY, V. P.; CHERNYSHOVA, I. V.; SKRYSHEVSKY, V. A. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 739 p.

VINCENT, J. C. Green Coffee Processing. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Ed.) *Coffee: technology*. Barking: Elsevier Science Publishers Ltd, 1987. p. 1-33.

WANG, J.; JU, S.; BITTENBERDEN, H. C.; GAUTZ, L.; LI, Q. X. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Kona Coffee authentication. *Food Sci.*, v.74, p. 358-391, 2009.

WATSON, S. A; RAMSTED, P. E. (Ed.). Corn: chemistry and technology. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, 2005.

WEBER E. J. Variation in corn (*Zea mays* L.) for fatty acid compositions of triglycerides and phospholipids. *Biochemical Genetics*, New York, v. 21, p. 1-13, 1983.

WORKMAN, Jr., J.; WEIER, L. *Practical guide to interpretive Near-Infrared spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2007. 332 p.

APÊNDICE A - RELAÇÃO DA PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE CAFÉ SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE TORRAÇÃO.

Relação da porcentagem de perda de massa e do grau de torração de amostras de café

Café					
200 °C					
tempo (min.)	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	% perda de massa	L*	grau de torra
40	50,19	41,15	18,01	24,28±0,02	Clara
50	50,17	40,79	18,7	22,31±0,23	–
70	50,91	41,07	18,13	21,48±0,08	Média
80	50,53	40,59	19,67	20,92±0,06	–
90	50,18	40,11	20,06	19,62±0,37	Escura
220 °C					
tempo (min.)	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	% perda de massa	L*	grau de torra
15	50,22	42,06	16,25	27,47±0,09	–
20	50,11	40,9	18,37	23,18±0,12	Clara
22	50,41	40,91	18,84	21,51±0,01	Média
23	50,1	40,43	19,3	20,39±0,07	–
25	50,15	40,29	19,66	19,96±0,13	Escura
240 °C					
tempo (min.)	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	% perda de massa	L*	grau de torra
10	50,14	42,36	15,51	29,84±0,10	–
11	50,96	42,47	16,66	25,17±0,04	Clara
12	50,17	41,32	17,64	22,73±0,02	–
13	50,16	40,85	18,56	22,01±0,33	Média
14	50,37	40,74	19,11	20,31±0,07	–
15	50,07	39,66	20,79	19,89±0,08	Escura

Os dados em negrito correspondem às amostras selecionadas para análise por DRIFTS, por terem apresentado valores de luminosidade correspondentes aos valores obtidos para os cafés comerciais.

APÊNDICE B - RELAÇÃO DA PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE CASCA DE CAFÉ SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE TORRAÇÃO.

Relação da porcentagem de perda de massa e do grau de torração de amostras de casca de café

Casca					
200 °C					
tempo (min.)	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	% perda de massa	L*	grau de torra
20	30,22	23,07	23,66	22,22±0,05	Clara
25	30,64	22,99	24,97	22,29±0,07	–
30	30,41	22,44	26,21	21,66±0,15	Média
35	29,2	21,36	26,85	21,11±0,02	–
40	30,6	22,13	27,68	21,11±0,06	–
45	30,61	22,11	27,77	20,54±0,09	–
50	29,42	21,43	27,16	20,16±0,12	Escura
220 °C					
tempo (min.)	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	% perda de massa	L*	grau de torra
10	30,61	23,29	23,91	23,00±0,06	Clara
12	30,33	22,35	26,31	22,05±0,04	–
13	30,23	22,07	26,99	20,41±0,3	Média
14	30,7	22,8	25,73	20,52±0,06	–
15	30,72	21,31	30,63	18,76±0,04	Escura
20	27,81	16,04	42,32	17,73±0,02	–
30	28,98	19,99	31,02	17,59±0,03	–
240 °C					
tempo (min.)	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	% perda de massa	L*	grau de torra
6	25,91	20,27	21,77	25,16±0,04	Clara
7	25,51	18,97	25,64	21,34±0,17	Média
8	30,32	22,68	25,20	20,70±0,16	–
9	31,14	22,73	27,01	18,65±0,05	Escura
10	30,23	21,4	29,21	18,04±0,29	–
250 °C					
tempo (min.)	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	% perda de massa	L*	grau de torra
7	30,32	22,18	26,85	20,39±0,14	–
8	30,01	21,47	28,46	19,08±0,06	–
10	30,03	19,92	33,67	16,61±0,24	–

Os dados em negrito correspondem às amostras selecionadas para análise por DRIFTS, por terem apresentado valores de luminosidade correspondentes aos valores obtidos para os cafés comerciais.

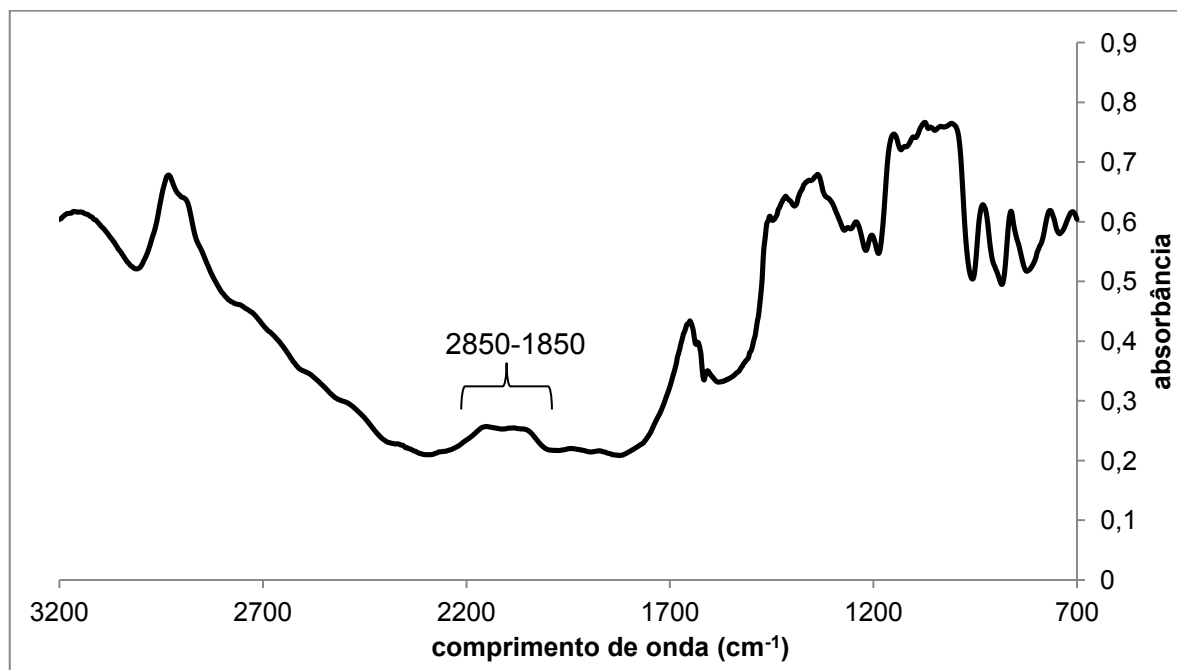
APÊNDICE C - RELAÇÃO DA PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE MILHO SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE TORRAÇÃO.

Relação da porcentagem de perda de massa e do grau de torração de amostras de milho.

Milho					
240 °C					
tempo (min.)	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	% perda de massa	L*	grau de torra
25	30,33	24,60	18,89	27,45±0,12	—
30	30,84	24,80	19,58	24,45±0,21	Clara
35	30,37	24,27	20,08	22,93±0,05	Média
40	30,43	24,03	21,03	20,83±0,01	Escura
250 °C					
tempo (min.)	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	% perda de massa	L*	grau de torra
15	30,45	24,67	18,98	24,63±0,26	Clara
16	31,40	25,30	19,42	22,79±0,11	—
17	30,01	24,05	19,86	22,17±0,08	Média
19	30,10	23,73	21,16	19,33±0,07	Escura
21	30,01	23,40	22,01	17,86±0,12	—
23	30,18	23,30	22,79	16,31±0,09	—
25	30,93	23,65	23,53	14,99±0,04	—
260 °C					
tempo (min.)	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	% perda de massa	L*	grau de torra
10	30,55	25,20	17,51	27,64±0,08	—
11	30,21	24,34	19,43	22,25±0,06	Clara
12	30,51	24,45	19,86	21,10±0,16	Média
13	30,27	24,19	20,08	19,26±0,10	Escura
14	30,28	24,04	20,6	17,45±0,09	—
15	30,93	22,93	25,86	14,48±0,12	—

Os dados em negrito correspondem às amostras selecionadas para análise por DRIFTS, por terem apresentado valores de luminosidade correspondentes aos valores obtidos para os cafés comerciais.

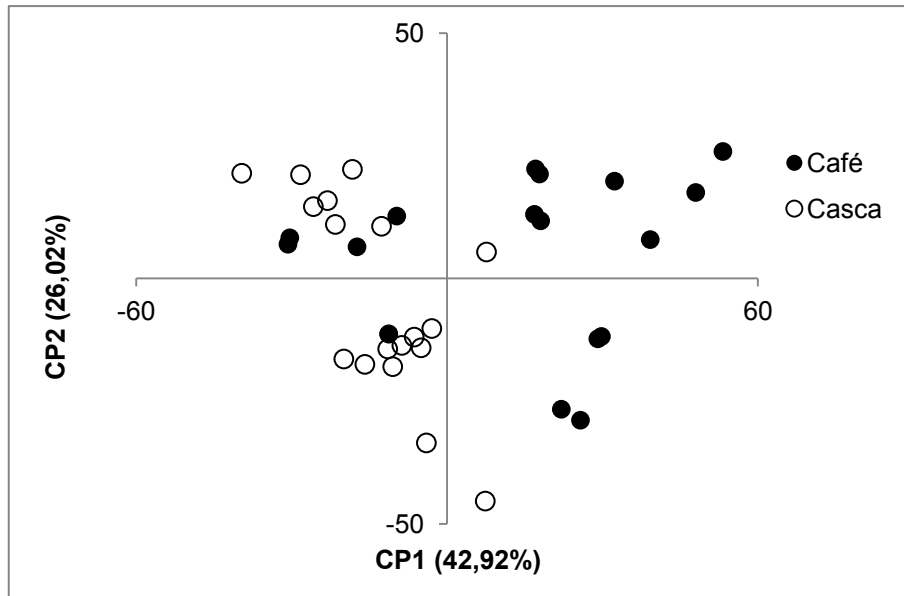
APÊNDICE D – ESPECTRO MÉDIO DE AMIDO DE MILHO COMERCIAL



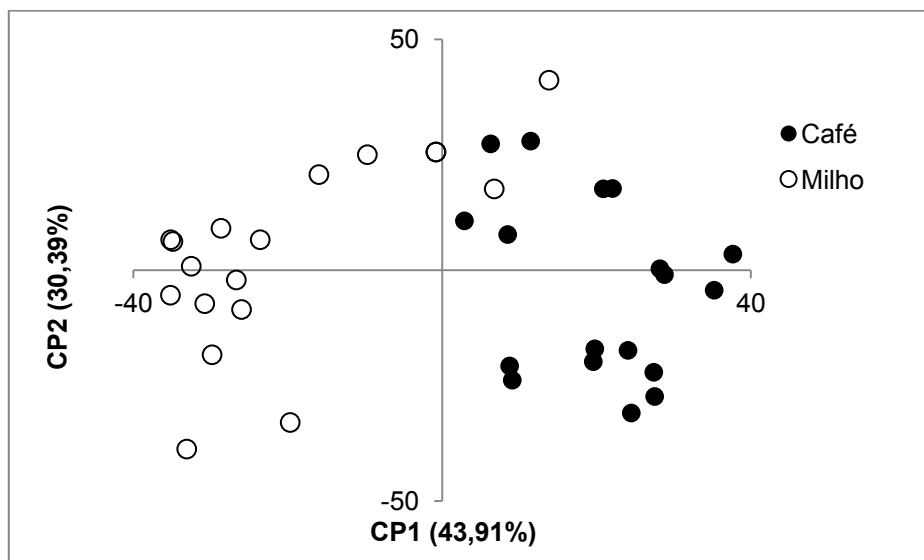
Espectro médio de amido de milho comercial, submetido à correção atmosférica e ao corte na região de 3200-700 cm^{-1} .

Espectro médio de cinco replicatas da mesma amostra de amido de milho comercial.

APÊNDICE E - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRÉ-TRATAMENTOS MATEMÁTICOS NA DISCRIMINAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE CAFÉ E CASCA DE CAFÉ E DOS ESPECTROS DE CAFÉ E MILHO POR MEIO DA ACP.

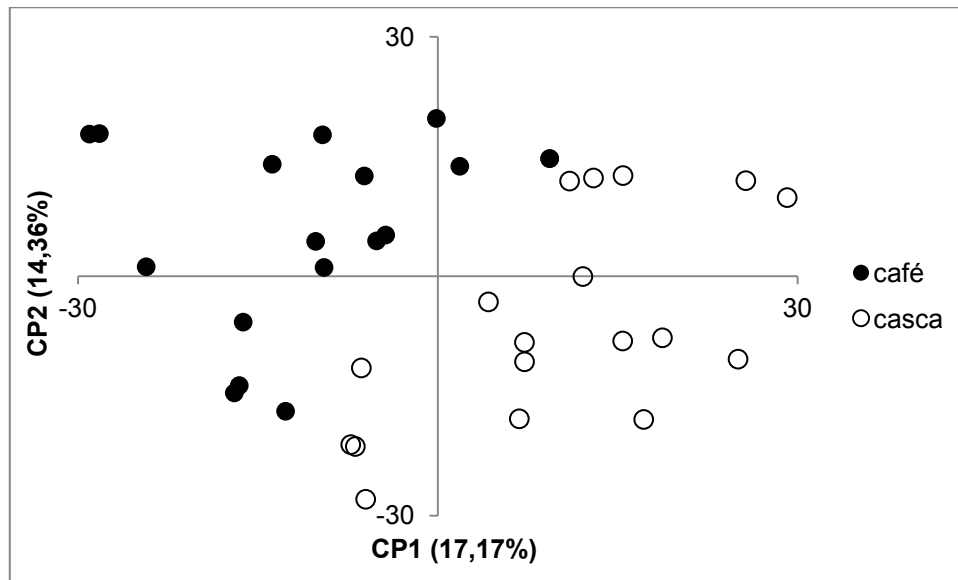


ACP dos espectros de café e de cascas de café submetidos à normalização por altura.

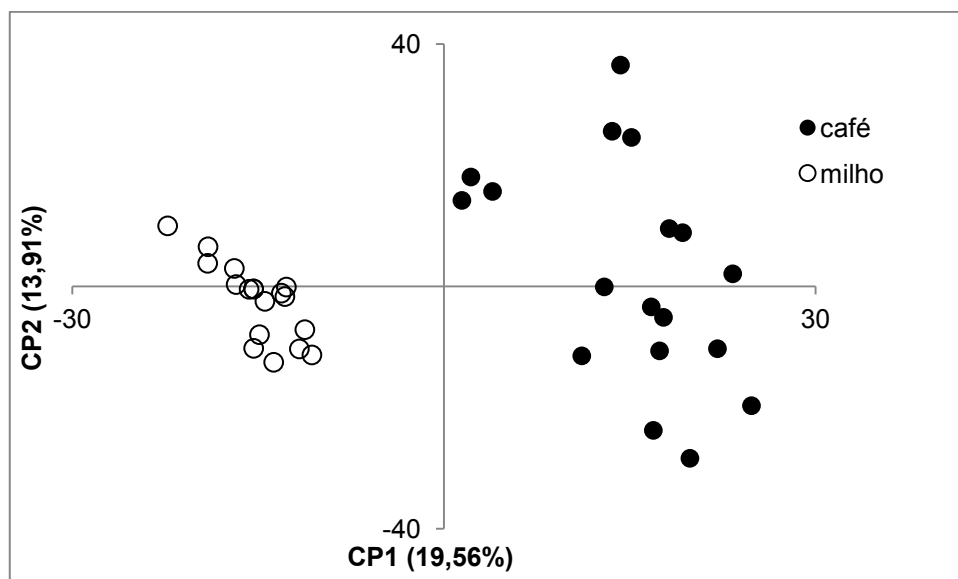


ACP dos espectros de café e de milho submetidos à normalização por altura.

APÊNDICE E - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRÉ-TRATAMENTOS MATEMÁTICOS NA DISCRIMINAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE CAFÉ E CASCA DE CAFÉ E DOS ESPECTROS DE CAFÉ E MILHO POR MEIO DA ACP (CONTINUAÇÃO).

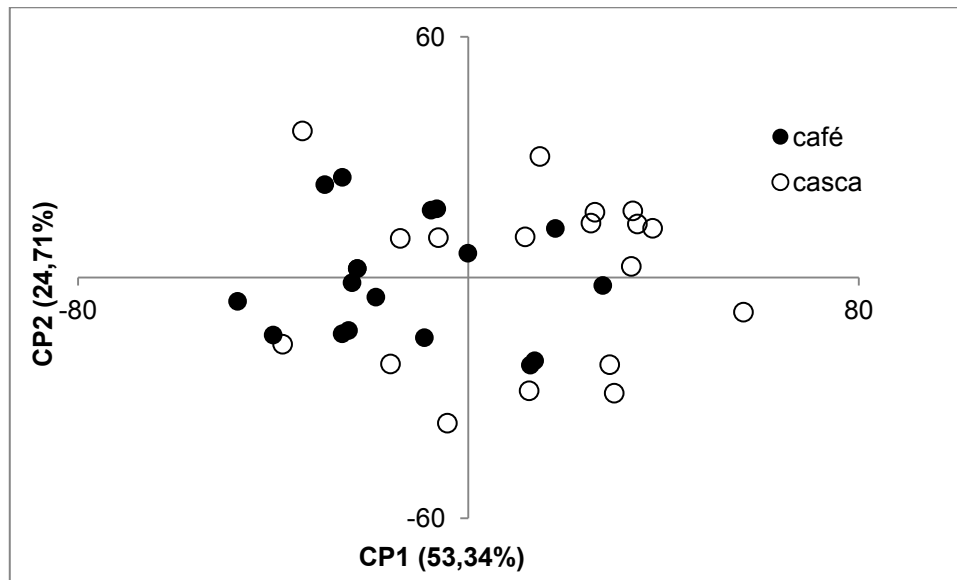


ACP dos espectros de café e de cascas de café submetidos ao cálculo da derivada 2^o.

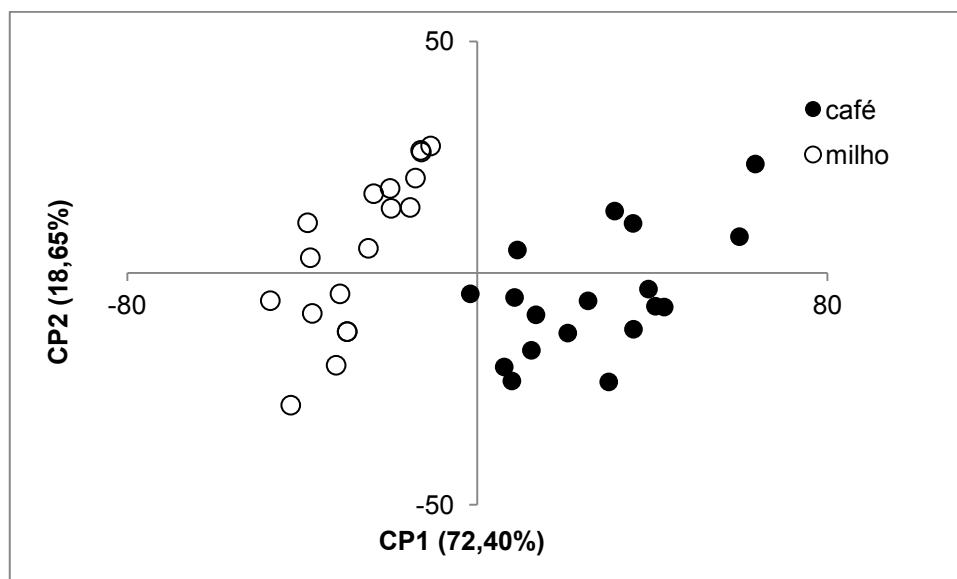


ACP dos espectros de café e de milho submetidos ao cálculo da derivada 2^o.

APÊNDICE E - AVALIAÇÃO DO POTECIAL DE PRÉ-TRATAMENTOS MATEMÁTICOS NA DISCRIMINAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE CAFÉ E CASCA DE CAFÉ E DOS ESPECTROS DE CAFÉ E MILHO POR MEIO DA ACP (CONTINUAÇÃO).

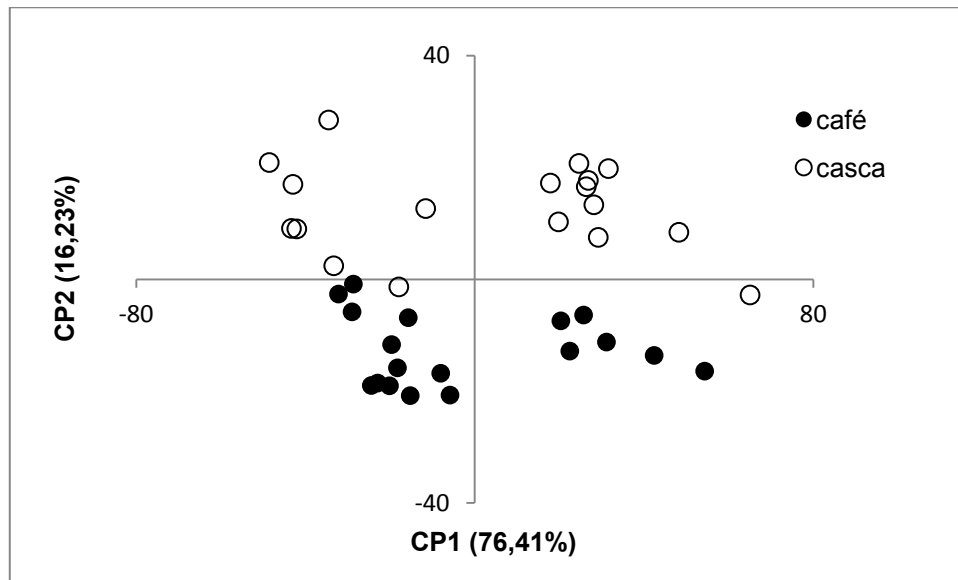


ACP dos espectros de café e de cascas de café submetidos à correção de linha de base com 1 ponto.

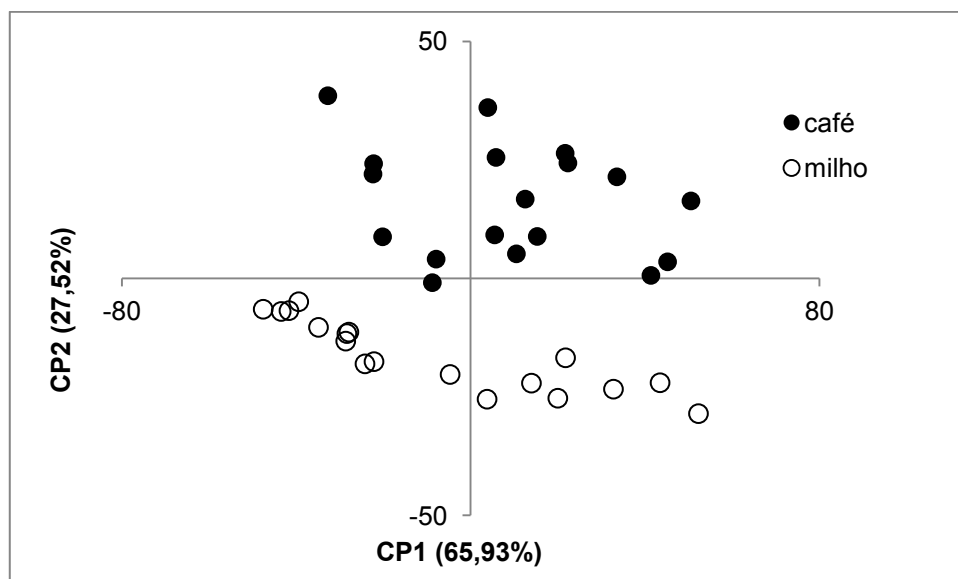


ACP dos espectros de café e milho submetidos à correção de linha de base com 1 ponto.

APÊNDICE E - AVALIAÇÃO DO POTECIAL DE PRÉ-TRATAMENTOS MATEMÁTICOS NA DISCRIMINAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE CAFÉ E CASCA DE CAFÉ E DOS ESPECTROS DE CAFÉ E MILHO POR MEIO DA ACP (CONTINUAÇÃO).

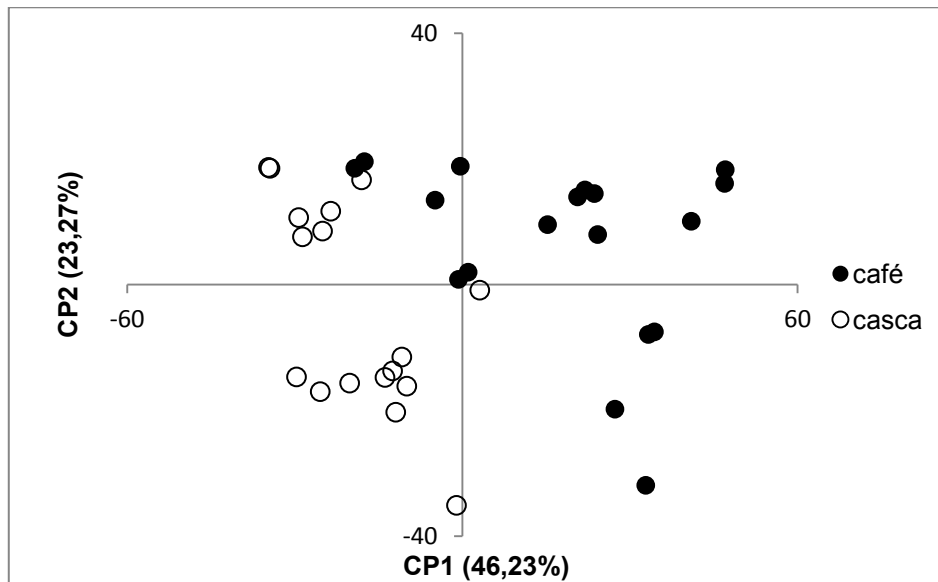


ACP dos espectros de café e de cascas de café submetidos à correção de linha de base com 2 pontos.

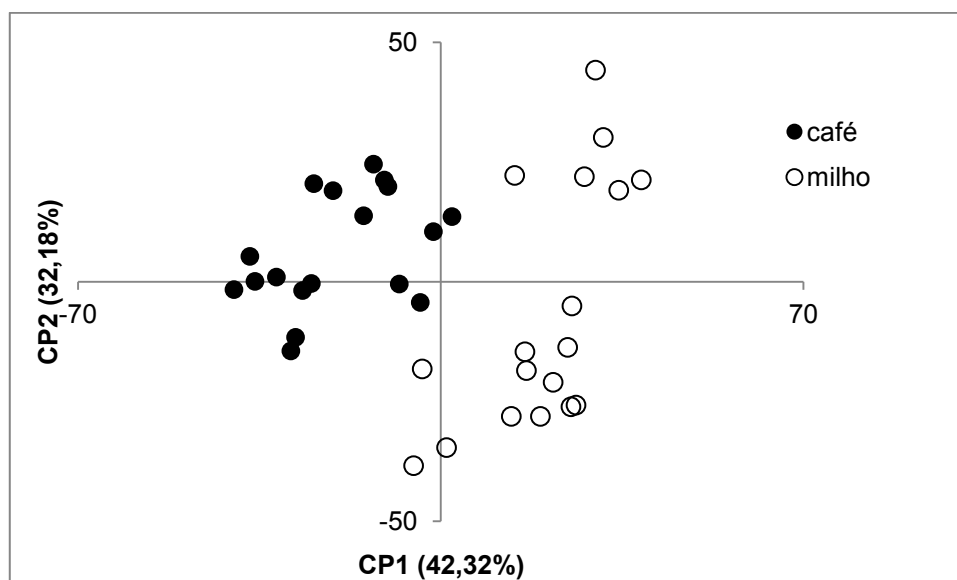


ACP dos espectros de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 2 pontos.

APÊNDICE E - AVALIAÇÃO DO POTECIAL DE PRÉ-TRATAMENTOS MATEMÁTICOS NA DISCRIMINAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE CAFÉ E CASCA DE CAFÉ E DOS ESPECTROS DE CAFÉ E MILHO POR MEIO DA ACP (CONTINUAÇÃO).

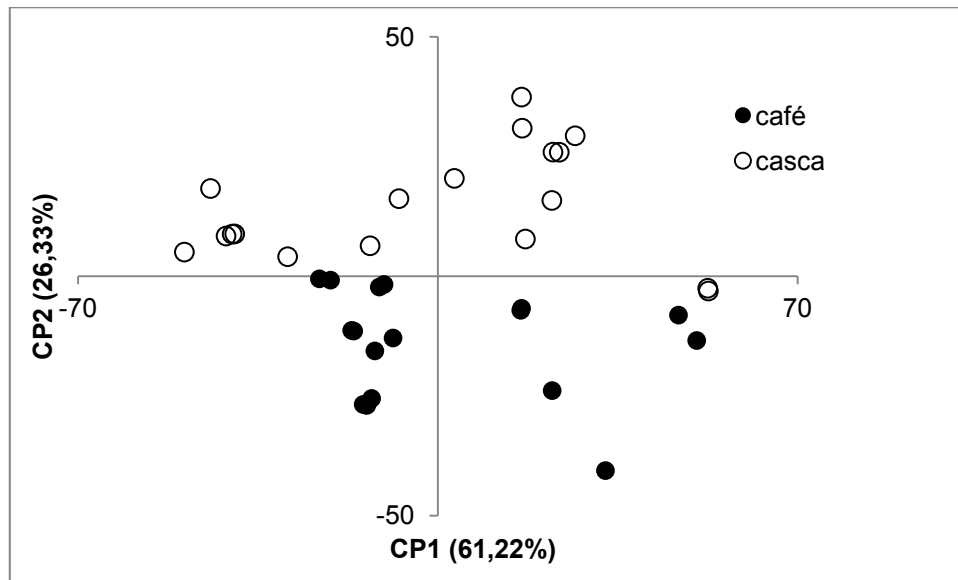


ACP dos espectros de café e de cascas de café submetidos à correção de linha de base com 2 pontos e normalização por altura.

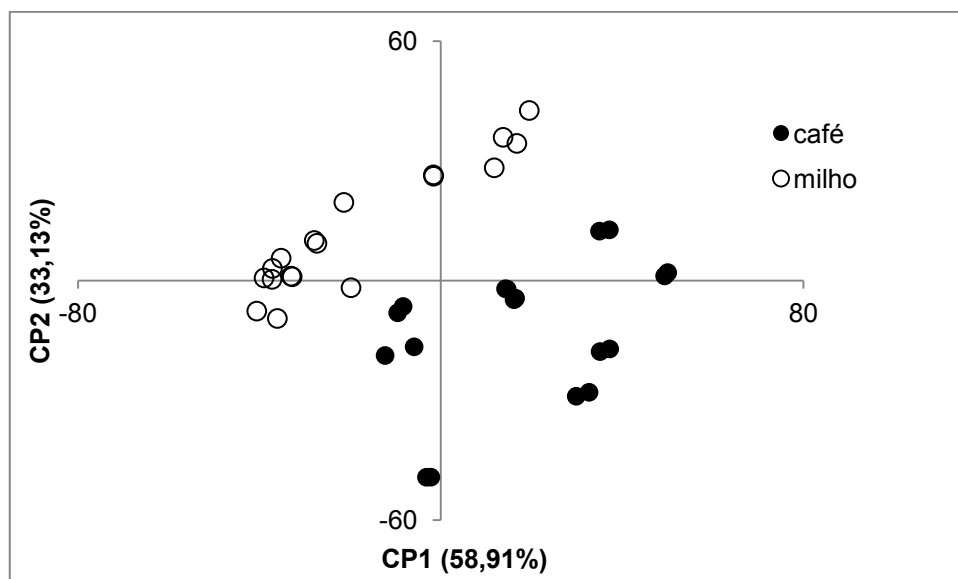


ACP dos espectros de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 2 pontos e normalização por altura.

APÊNDICE E - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRÉ-TRATAMENTOS MATEMÁTICOS NA DISCRIMINAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE CAFÉ E CASCA DE CAFÉ E DOS ESPECTROS DE CAFÉ E MILHO POR MEIO DA ACP (CONTINUAÇÃO).

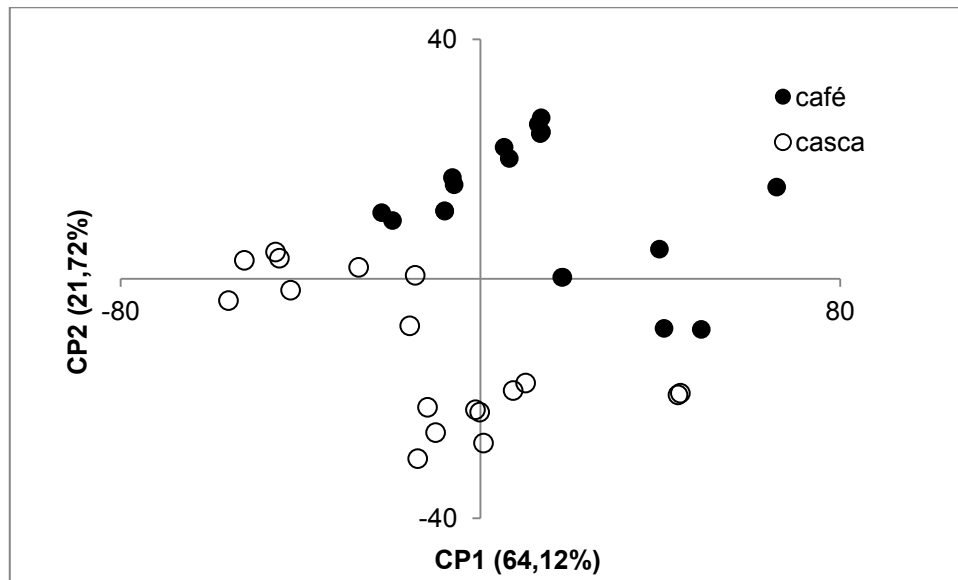


ACP dos espectros de café e de cascas de café submetidos à correção de linha de base com 3 pontos.

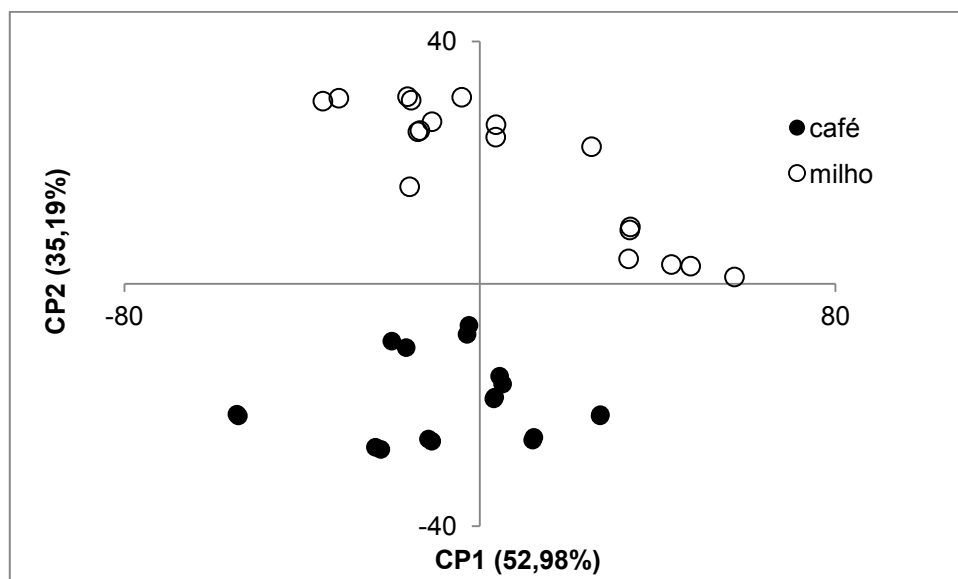


ACP dos espectros de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos.

APÊNDICE E - AVALIAÇÃO DO POTECIAL DE PRÉ-TRATAMENTOS MATEMÁTICOS NA DISCRIMINAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE CAFÉ E CASCA DE CAFÉ E DOS ESPECTROS DE CAFÉ E MILHO POR MEIO DA ACP (CONTINUAÇÃO).

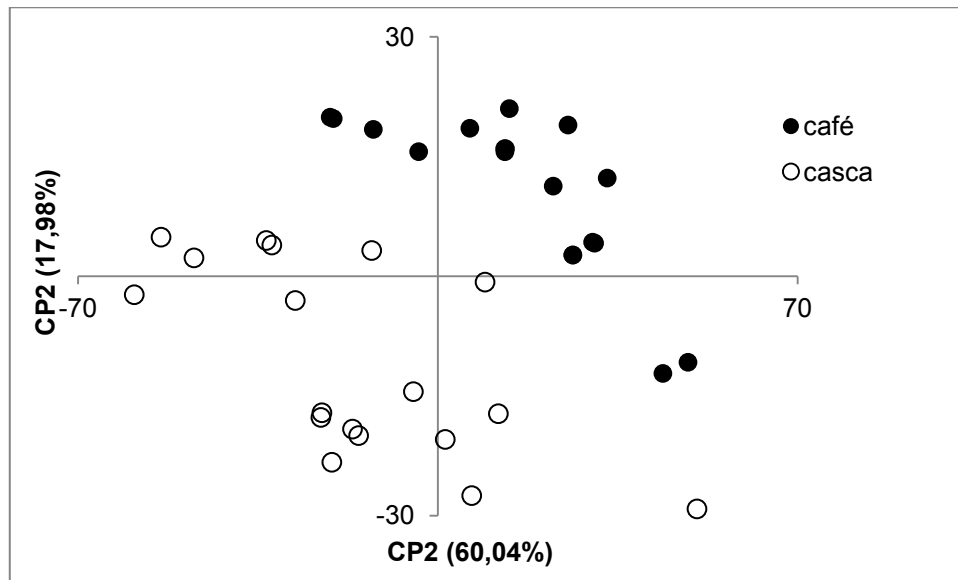


ACP dos espectros de café e de cascas de café submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por área.

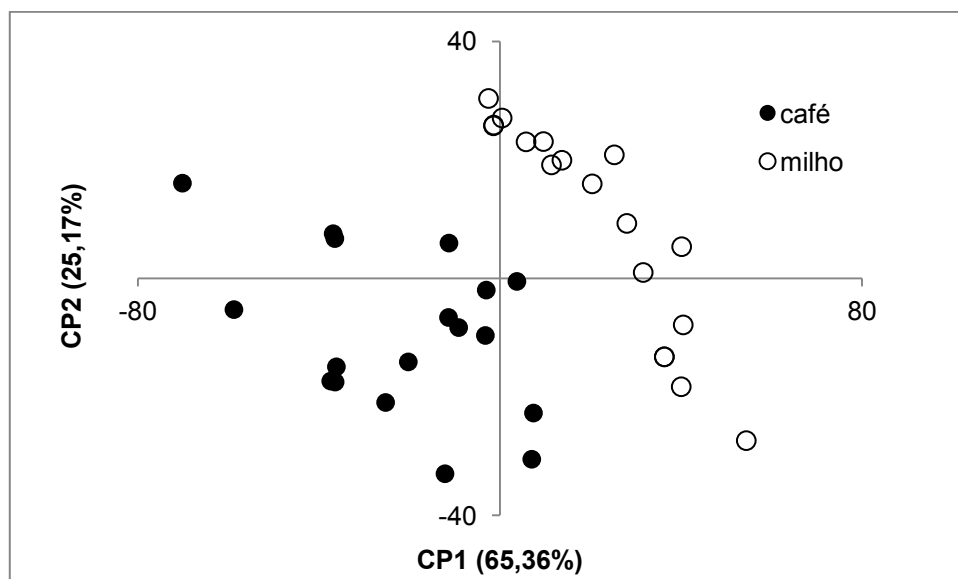


ACP dos espectros de café e de milho submetidos à correção de linha de base com 3 pontos e normalização por área.

APÊNDICE E - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRÉ-TRATAMENTOS MATEMÁTICOS NA DISCRIMINAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE CAFÉ E CASCA DE CAFÉ E DOS ESPECTROS DE CAFÉ E MILHO POR MEIO DA ACP (CONTINUAÇÃO).



ACP dos espectros de café e de cascas de café submetidos à centralização média.



ACP dos espectros de café e de milho submetidos à centralização média.

APÊNDICE F – PROPOSTA DE MANUSCRITO ENVIADO PARA PUBLICAÇÃO.