UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA AFRO-BRASILEIRA- UNILAB

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM SOCIOBIODIVERSIDADE E TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS

EMPREGO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA IDENTIFICAÇÃO DA QUALIDADE DO CAFÉ SOMBREADO PRODUZIDO NA REGIÃO DO MACIÇO DE BATURITÉ/CEARÁ

ARLINDO PEREIRA NOGUEIRA

REDENÇÃO – CEARÁ – BRASIL

2019

ARLINDO PEREIRA NOGUEIRA

EMPREGO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA IDENTIFICAÇÃO DA QUALIDADE DO CAFÉ SOMBREADO PRODUZIDO NA REGIÃO DO MACIÇO DE BATURITÉ/CEARÁ

Dissertação de mestrado proposto em curso de Mestrado Acadêmico em Sociobiodiversidade e Tecnologias Sustentáveis da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, como requisito de avaliação para o grau de mestre.

Orientadora: Dra. Lívia Paulia Dias Ribeiro

REDENÇÃO – CEARÁ – BRASIL

2019

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB
Catalogação de Publicação na Fonte.

Nogueira, Arlindo Pereira.

N778e

Emprego da Espectroscopia no Infravermelho Próximo na Identificação da Qualidade do Café Sombreado Produzido na Região do Maciço de Baturité/Ceará / Arlindo Pereira Nogueira. - Redenção, 2020.
61f: il.

Dissertação - Curso de Sociobiodiversidade e Tecnologias Sustentáveis, Mestrado Acadêmico em Sociobiodiversidade e Tecnologias Sustentáveis, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Redenção, 2020.

Orientador: Lívia Paulia Dias Ribeiro.

1. Café agroecológico. 2. Análise multivariada. 3. Espectroscopia NIR. I. . II. Título.

CE/UF/BSCA CDD 338.17373

ARLINDO PEREIRA NOGUEIRA

EMPREGO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMEHO PRÓXIMO NA IDENTIFICAÇÃO DA QUALIDADE DO CAFÉ SOMBREADO PRODUZIDO NA REGIÃO DO MACIÇO DE BATURITÉ/CEARÁ

Dissertação apresentada ao Mestrado Acadêmico em Sociobiodiversidade e Tecnologias Sustentáveis (MASTS) da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (Unilab), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Sociobiodiversidade e Tecnologias Sustentáveis.

Aprovada em 18/12/2019

BANCA EXAMINADORA

_____

LÍVIA PAULIA DIAS RIBEIRO

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro- Brasileira (UNILAB – Presidente) – ORIENTADOR (A)

_____

MARIA DO SOCORRO MOURA RUFINO

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro- Brasileira (UNILAB – Examinador (a) interno (a))

_____

AURÉLIO WILDSON TEXEIRA DE NORONHA

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro- Brasileira (UNILAB – Examinador (a) externo (a))

_____

KLÉCIA MORAIS DOS SANTOS

Instituto Federal do Rio Grande do Norte- IFRN (IFRN – Examinador (a) externo (a) Á Instituição)

EPÍGRAFE

Vivemos o nosso cotidiano sem entendermos quase nada do mundo […] poucos de nós dedicamos algum tempo a indagar por que é que a natureza é assim […] se os efeitos irão preceder as causas; ou se haverá limites definidos para o conhecimento humano […] Mas grande parte da filosofia e da ciência tem evoluído através de tais demandas. […] estamos a expandir os nossos horizontes de exploração para abrangermos tanto o infinitamente pequeno como o infinitamente grande […] Pois não deve haver limites para o esforço humano. Somos todos diferentes, por pior que a vida possa parecer, sempre há algo que possamos fazer em que podemos obter sucesso. Enquanto houver vida, haverá esperança.

(Sthepen W. Hawking)

À Deus, por sempre me ajudar

a realizar meus sonhos.

Dedico este Trabalho

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir que eu viva e ter chegado a esse sonhado momento;

À minha mãe por todo esforço realizado para eu chegar até aqui e ao meu pai (*in memoriam*) que sempre acreditou nos meus sonhos;

À minha esposa Andréia que sempre esteve do meu lado me apoiando e me dando forças para prosseguir nos momentos difíceis;

À meus filhos, Amanda e Orlando que talvez ainda não entenda, mas que daqui a algum tempo ao lerem isso saibam o quanto são importantes para mim;

Aos meus irmãos, a saber: Aurilene, Agostinho, Marilene, Madalena, Ananias e Bernardo pelo apoio recebido durante esse processo de formação;

À Profa Dra. Lívia Paulia Dias Ribeiro por ter aceitado me orientar, assim como, pelo empenho, dedicação e paciência durante as orientações;

Aos meus colegas do grupo de pesquisa: Aglauberto, Pedro, Janaina, Izaias;

Aos produtores de café que cederam as amostras para a pesquisa;

À todos os professores que fazem parte do MASTS;

A todos os professores que me ensinaram até o momento;

À todos os meus colegas de mestrado: Alysson, Josimar, Luana, Angerline, Anderson, Ariadne, Charliane, Gian, Dorinha, Maurício, Sara, Socorro e Bruna;

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologias Analiticas Avançadas (INCTAA) pelo apoio financeiro e colaboração científica.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

O café produzido no Maciço de Baturité tem ganhado mercado consumidor no setor turístico na Região Serrana do Maciço de Baturité. Seu interrese de consumo tem se estendido a todo o Estado do Ceará e até mesmo no exterior. O valor comercial do café cultivado à sombra pode chegar até 10 vezes maior que o café cultivado a pleno sol comercializados nos supermercados. Devido às facilidades de adulteração (grãos de baixa qualidade, cereais, galhos, cascas de café e pergaminho, cevada assada, milho, dentre outros), os órgãos de fiscalização e controle de qualidade têm o interesse no desenvolvimento de método rápido e seguro, que ofereça precisão e confiabilidade para o monitoramento da qualidade do café comercializado. Uma metodologia alternativa para essas análises são as técnicas analiticas não destrutivas para a avaliação de parâmetros de qualidade de alimentos, dentre elas, a espectroscopia no infravermelho próximo (sigla do inglês, NIR), que tem grande aplicação em alimentos, como o café. O presente trabalho tem por objetivo propor uma metodologia de previsão da qualidade do café sombreado do Maciço de Baturité, empregando um instrumento portátil e outro instrumento de bancada, que operem na região do infravermelho próximo (NIR), assim como avaliar a potencialidade desses modelos na previsão de futuras amostras de café. Foram utilizadas 35 amostras de café, divididas em 24 amostras para modelos de classificação usando Análises de Componentes Principais (ACP) e 11 amostras de café para validação externa. O conjunto de amostras é composto de café sombreado produzido na Região do Maciço de Baturité durante junho de 2018 a março de 2019 de diferentes qualidades: tradicional, especial (torrado em pó e em grão) e adulteradas com café comercial produzido em pleno sol. Os dados espectrais foram adquiridos utilizando um equipamento de infravermelho próximo portátil de 900 a 1.700 nm, com resolução de 16 cm^{-1} e 50 varreduras e de 800 a 2.500 nm por meio do equipamento de bancada com resolução de 8 cm^{-1} e 32 varreduras. As projeções das 11 amostras foram realizadas e teve acerto de 100%. Para corelação dos dados espectrais e os padrões de qualidade do café foram determinados os parâmetros fisico-químicos de umidade, cafeína, resíduo mineral, extrato aquoso e extrato etéreo do café seguindo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008). Os resultados adquiridos nesse estudo permite afirmar que a espectroscopia no infravemelho próximo associada a ferramentas quimiométricas de análise de componentes principais foi eficiente para previsão da qualidade do café, com classificação do padrão de qualidade. No que tange os dados espectrais obtidos pelos equipamentos portátil e de bancada, obteve-se o mesmo potencial de classificação de padrões espectrais, possibilitando, dessa forma, o uso da espectroscopia NIR como ferramenta de baixo custo, não destrutiva e não geradora de resíduo, em sistemas de controle de qualidade do café pelos produtores, que tem interesse em comercializar sempre cafés de alta qualidade (especiais), como também para órgãos de fiscalização da qualidade de cafés comercializados. Verificou-se também para o desenvolvimento de métodos quantitativos de análise do café é necessário quantitativo de amostra que contemple o maior variabilidade dos cafés produzidos na região.

Palavra-Chave: NIR; café agroecológico; análise multivariada.

ABSTRACT

Coffe produced in *Maciço de Baturité* region has gain a consumer market in tourist sector. This interest in consumption has extend from Ceará to internation countries. The comercial value can is 10 times greater than coffee common. Due to adulteration facilities (low quality grains, grains types, coffee an parchment shells, roasted barley, corn, among others), the quality inspection and control agencies are interested in developing a fast and safe method, which offers accuracy and reliability for the monitoring of the quality of commercialized coffee. Near infrared spectroscopy (NIRS) is a alternative methodology for analyzes non-destructive anlytical techniques for evaluation of food quality parameters, and have great application in food such as coffee. This work propose a methodology for predicting the coffee quality cultived in *Maciço de Baturité* region using ultra portable NIR intrument e non-portable NIR instrument, as well as evaluaing the potentiality of prediction models in future coffee samples. 35 samples coffee was divided 24 samples classification model using Principal Component Analysis (PCA) and 11 samples external validation, all samples were collected fron june 2018 to march 2019 of qualities diferente (traditional, special, rosted grain, rosted poder) and adulterated samples with comercial coffee. The spectral data were acquired NIR portable from 900 to 1700 nm (16 cm^{-1} resolution and 50 scans), and acquired NIR non-portable 800 nm to 2500 nm (8 cm^{-1} and 32 scans). The projection of 11 samples were performed and has 100% accuracy. Moisture, caffeine, mineral residue, aqueous extract and ethereal extract were determined according to the Analytical Standard of Adolfo Lutz Institute (2008) and it will corelation with prediction models results. The predicition models results based in data obtained by the ultra-portable and non-portable had same classification potential, it possible to use NIR spectroscopy as a low- cost, non-destructive and non-wasteful too in coffee qualitt control systems by producers, who are interested in always marketing high quality, such as also for quality inspection.

Key-words: NIR; Agrocology coffee; multivariete analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de deformações axiais e angulares. 20
Figura 2: Regiões espectrais da radiação eletromagnética..... 21
Figura 3: Experimento de Herschel utilizando papelão e termômetros com bulbos pretos. 22
Figura 4: Grãos de café com diferentes níveis de torra e seleção de grãos..... 29
Figura 5: Padronização da granulometria das amostras de café usando peneira nº 30, 28 mesh, com abertura de 0,6 mm..... 29
Figura 6: Moedor de Café, Marca Cadence, 150W de potência. 30
Figura 7: Equipamento portátil, modelo DLP® NIRscan™ Nano Evaluation Module, Texas Instruments. 31
Figura 8: Espectrofotômetro Perkin Elmer Frontier NIR/MID, 900 nm a 2.500 nm, com obtenção dos dados de reflectância difusa..... 31
Figura 9: Dados espectrais de reflectância difusa das 35 amostras de café sombreado, sem pré-tratamento, obtidos na faixa spectral de 800 nm a 2.500 nm. 36
Figura 10: Dados de reflectância difusa das 35 amostras de café sombreado, café comercial e café sombreado adicionado café comercial em diferentes teores, obtidos pelo espectrofotômetro portátil, 900 nm a 1700 nm. 36
Figura 11: Dados espectrais na região 800 nm a 2500 nm após pré-tratamento com correção de espalhamento de luz (MSC). 38
Figura 12: Dados espectrais na região 800 nm a 2500 nm após pré-tratamento com correção de variação padrão normal (SNV). 38
Figura 13: Dados espectrais na região 800 nm a 2500 nm com primeira derivada com algorítimo Savitzy-Golay e janelas de 5 pontos..... 39
Figura 14: Dados espectrais NIR das amostras MOSP, MOSG, FENP, FENG, DNAP e DNAG, para comparação a semelhança entre o pó e o grão do mesmo produtor. 40
Figura 15: ACP das 35 amostras de café sombreado usando dados espectrais do NIR de bancada. A) gráfico de scores e B) gráfico loadings das componentes principais 1 (57%) e 2 (22%). 43
Figura 16: ACP das 35 amostras de café sombreado usando dados espectrais do NIR portátil. A) gráfico de scores e B) gráfico loadings das componentes principais 1 (90%) e 2 (6%). 44

Figura 17: Classificação das amostras testes usando projeção com análise de componentes principais (ACP) na faixa espectral do NIR de bancada 46
Figura 18: Projeção das amostras reconhecimento de padrão com análise de componentes principais (ACP) na faixa espectral do NIR portátil 46
Figura 19: Calibração multivariada na região de 800 nm a 2500 nm para quantificação da cafeína. Calibração com pontos de cor azul e validação interna com pontos de cor vermelho. . 51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do grão de café cru (g $100g^{-1}$) 19
Tabela 2: Localização dos pontos amostrais de coleta do café, tipo de espécie e a qualidade .. 27
Tabela 3: Código e legenda das amostras de café coletadas no Maciço de Baturité 28
Tabela 4: Caracterização dos equipamentos de infravermelho próximo utilizados na pesquisa, portátil e de bancada..... 30
Tabela 5: Interpretação das bandas características de absorção dos compostos orgânicos presentes nas amostras de café obtidas pelo espectrofotómetro NIR..... 37
Tabela 6: Resultados dos parâmetros de qualidade das amostras de café sombreado do Maciço de Baturité, (media + DP, n=3) 49
Tabela 7: Resultados dos modelos de calibração multivariado usando os dados espectrais do NIR de bancada 50
Tabela 8: Resultados dos modelos de calibração multivariado usando os dados espectrais do NIR portátil 50

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO **11**
2 OBJETIVOS **13**
2.1 OBJETIVOS GERAIS 13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **14**
3.1 ASPECTOS BOTÂNICOS DAS PLANTAS DA FAMÍLIA RUBIACEAE 14
3.2 BREVE HISTÓRICOS DO CAFÉ: DO MUNDO A MACIÇO DE BATURITÉ 14
3.3 A TÉCNICA DE SOMBREAMENTO DE CAFÉ 16
3.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ 18
3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) 20
3.6.1. Breve histórico da espectrocopia NIR *21*
3.6 USO DO NIR PARA CLASSIFICAÇÃO DA QUALIDADE DO CAFÉ 24
3.7 MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS DE ANÁLISES 25
3.7.1 Análises dos Componentes Principais (ACP) *25*
4 METODOLOGIA **27**
FONTE: AUTOR, 2019 29
4.2 PADRONIZAÇÃO DA GRANULOMETRIA 29
4.3. OBTENÇÃO DOS DADOS ESPECTRAIS 30
4.5.1 Umidade *33*
4.5.2 Cinzas *33*
4.5.3 Extrato etéreo *33*
4.6.4 Extrato aquoso *34*
4.6.5 Cafeína *34*
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO **36**
5.1. DADOS ESPECTRAIS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO 36
5.1. ANÁLISE EXPLORATÓRIA DOS DADOS ESPECTRAIS 39
5.1 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS 41
5.2. PREVISÃO DAS AMOSTRAS DE VALIDAÇÃO EXTERNA 46
6 CONCLUSÕES **52**
REFERÊNCIAS **53**

1 INTRODUÇÃO

O interesse em produtos orgânicos, de excelente qualidade, produzidos com manejo diferenciado, vem contribuindo para o crescimento exponencial do mercado alternativo. O café produzido no Maciço de Baturité tem ganhado mercado consumidor no Estado do Ceará, no setor turístico na Região Serrana do Maciço de Baturité, a exemplo dos munícipios de Guaramiranga, Pacoti, Mulungu e Baturité, e até mesmo recebido prospostas de investimentos comerciais de países como Alemanha, Estados Unidos da América- EUA, Japão e Suíça. O valor comercial desse café cultivado à sombra pode chegar até 10 vezes mais que o café cultivado a pleno sol, comercializados nos supermercados.

O café sombreado é visto como uma alternativa de produção com qualidade, e isso não é somente pelo seu centro de origem, visto que se originou nas florestas tropicais africanas, mas também por incrementar rendas ao produtor através de outros produtos de interesse econômico (MANCUSO; SORATO; PERDONÁ, 2013).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café – ABIC (2016) o café está presente em 98% dos lares brasileros, havendo uma evolução de consumo no país nos últimos anos quando é consumido em sua maior parte dentro da própria casa, equivalendo 67% do total, entretanto, é notório um crescimento do consumo fora do lar.

Desde o século XIX o café já é destaque no Brasil, tornando o país o principal produtor e exportador do grão a nível mundial. Essa relação do brasileiro com o café o tornou o segundo maior consumidor de café no mundo, perdendo apenas para o EUA.

Esse alto consumo é justificado por ser uma bebida tradicional que não se submete a uma única receita permitindo um preparo conforme a preferência do usuário, que consiste na extração do sabor e aroma do grão torrado e moído através da infusão, ou seja, água quente (RIBEIRO et al., 2017).

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2015), a bebida tornou-se preferência entre os brasileiros sendo a segunda mais consumida no País, ficando atrás apenas da água.

Devido às facilidades de adulteração (grãos de baixa qualidade, cereais, galhos, cascas de café e pergaminho, cevada assada, milho, dentre outros), os órgãos de fiscalização e controle têm

o interesse no desenvolvimento de método rápido e seguro, que ofereça precisão e confiabilidade para o monitoramento da qualidade do café comercializado. Nesse contexto, surgem as técnicas analiticas não destrutivas para a avaliação de parâmetros de qualidade de alimentos, dentre elas, a de espectroscopia no infravermelho próximo (sigla do inglês, NIR). Trata-se de uma ciência que busca compreender a geração da radiação eletromagnética e da sua interação com a matéria, situada na faixa do espectro eletromagnético apresentando comprimentos de ondas entre 750 nm e 2.500 nm (PASQUINI, 2018).

Há alguns anos a ciência tem se dedicado ao desenvolvimento de técnicas analíticas, principalmente, as que têm grande aplicação em alimentos, pois os grupos funcionais presentes nos alimentos como CH, COH, NH_2, OH, ArOH, ArCH, $CONH_2$ e H_2O são detectados através da interação da radiação eletromagnética com os compostos orgânicos presentes nas amostras. Assim, há uma considerável atenção no desenvolvimento de equipamentos portáteis, de baixo custo, e fácil manuséio e geração de resíduo químico, sendo possível através destes analisar um número maior de amostras, *in loco*, obtendo um modelo com elevada reprodutibilidade. Neste contexto surge a espectroscopia no infravervemelho próximo (PEREIRA, 2017).

No entanto, a legislação nacional utiliza parâmetros físico-químicos para avaliar a qualidade do café torrado e moído, classificando-os em "Não recomendo, Tradicional, Superior e Gourmet" através de testes sensoriais. Os parâmetros químicos empregados para inferir sobre a qualidade do café são: umidade, resíduo mineral, extrato aquoso, extrato etéreo e cafeína (GOVERNO DE SÃO PAULO, 2010). Alterações do padrão desses parâmetros químicos no café sombreado podem trazer informações sobre adulterações e/ou qualidade do produto.

Diante disso, o presente trabalho propõe a identificação da qualidade do café sombreado comercializado na Região do Maciço de Baturité, no Estado do Ceará, empregando dados de absorção no espectroscopia no Infravermelho Próximo, obtidos por equipamentos ultra-portátil e de bancada, e análise multivariada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Propor uma metodologia de previsão da qualidade do café sombreado do Maciço de Baturité, empregando um instrumento portátil e um instrumento de bancada, que operem na região do infravermelho próximo (NIR), assim como avaliar a potencialidade desses modelos na previsão de futuras amostras de café da região do Maciço de Baturité.

2.2 Objetivos específicos

- Coletar a maior variabilidade de café (torrado, em grão e em pó) produzidos no Maciço de Baturité;
- Obter dados espectrais no infravermelho próximo empregando um instrumento portátil e um de bancada;
- Construir modelos de classificação e previsão da qualidade do café;
- Comparar a eficiência dos modelos na previsão da qualidade do café;
- Determinar umidade, cinzas, extrato etéreo, extrato aquoso e cafeína nas amostras;
- Verificar a relação dos resultados dos parâmetros de qualidade com os resultados dos modelos de classificação da qualidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos botânicos das plantas da família Rubiaceae

A *Rubiaceae*, também conhecida como a família do café, é a quarta maior família em números de espécies de Angiospermas com mais de 13.000 espécies e aproximadamente 650 gêneros (DELPRETE; JARDIM, 2012). As gardenias e as plantas produtoras de quinino fazem parte dessa família, no entanto, o gênero *Coffea* se destaca, em termos econômicos, com cerca de 500 gêneros e mais de 6.000 espécies (INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION, 2019).

O café, cujo *habitat* é terrestre, pode medir de 2 a 5 metros na fase adulta, tendo seu sistema radicular esbranquiçado em forma cônica e podendo chegar até 1,5 m de profundidade. Seu caule é lenhoso, reto e de casca acinzentada e rugosa, suas folhas são persistentes, onduladas nos bordos e de coloração verde-acinzentada quando jovem, e verde brilhante posteriormente. Já suas flores são brancas, hermafroditas e aglomeradas ao longo dos ramos sendo bastante aromáticas, enquanto o fruto apresenta uma forma ovóide, mudando de cores de acordo com sua maturação (INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION, 2019).

Apesar de existirem diversas espécies do gênero *Coffea*, duas se destacam pela sua importância econômica, o *Coffea arábica* (arábica) que responde por mais de 60% da produção mundial e o *Coffea canéfora* (robusta) (BARBIN *et al*., 2014). As espécies arábica e robusta apresentam características genéticas, químicas e sensoriais distintas que acarretam diferenças em relação ao preço, qualidade e aceitabilidade das bebidas produzidas. Em geral, as bebidas "arábicas" possuem um sabor mais intenso com variações mais amplas do corpo e da acidez e, as bebidas "robustas" têm um menor valor de mercado (CORREIA *et al.*, 2018; REIS *et al.*, 2014; DIAS; YERETIZIAN, 2016).

3.2 Breve históricos do café: do mundo a Maciço de Baturité

O café teve sua origem na África, especificamente, na Etiópia. Segundo a lenda de Kaldi, registrada em manuscritos do Iêmen no ano 575 d.C, a descoberta do café deu-se com a observação do pastor de cabras cujo nome era Kaldi, quando este percebeu suas cabras mais alegres e cheias de energias logo após ingerirem o fruto amarelo avermelhada dos arbustos

abundantes que tinha nos campos. Independente do registro lendário citado outrora, registros históricos preconizam que nessa época já havia a exploração de diferentes possibilidades do consumo do café (BRAZILIAN ASSOCIATION OF COFFEE INDUSTRIES, 2006).

Os árabes consumiam de diversas formas. O exemplo dos Etíopes que ingeriam o fruto, ou sua polpa doce, macerada, ou misturavam em banhas nas refeições. Também aproveitavam a folha para mastigar, fazer chá ou na produção de suco fermentado que se transformava em bebidas alcoólicas. Somente no século XIV que foi desenvolvido o processo de torrefação, passo importante para a popularização do café no mundo, quando tomou forma e gosto que conhecemos nos dias atuais. Assim, até o século XVII o café era produzido exclusivamente pelos árabes. Outros, como os alemães, franceses e italianos também procuravam uma técnica de produção de café, no entanto, foram os holandeses que conseguiram desenvolver as primeiras mudas nas estufas do jardim botânico de Amsterdã que a partir de então a bebida passou a ser uma das mais consumida do velho continente. Com o conhecimento holandês, o café passou a ser difundido não apenas para outras possessões europeias, como também para outros países africanos, quando então, através das mãos dos colonizadores europeus chegou a Suriname, São Domingos, Cuba, Porto Rico e Guianas que através das Guianas chegou ao Norte do Brasil (BRAZILIAN ASSOCIATION OF COFFEE INDUSTRIES, 2006).

No ano 1727, deu-se início a atividade cafeeira no Brasil na cidade de Belém. No entanto, as condições edafoclimáticas na região não permitiram sua adaptação. Dessa forma, procuraram-se novas áreas onde a espécie pudesse se adaptar. Foi então na cidade do Rio de Janeiro que a planta de café encontrou condições ideais para seu desenvolvimento, de tal forma, que anos mais tarde tornou-se um importante produto de exportação para o País (ALCÂNTARA, 2009).

Assim, pela extensão geográfica do Brasil com clima favorável para o cultivo do café, o país tornou-se o maior produtor, e segundo maior consumidor de café do mundo estando na quinta posição, no que tange ao setor de exportação, representando 9,8% das exportações brasileiras em 2016 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ, 2016).

No Ceará, as primeiras mudas de café foram introduzidos no século XVII. Acredita-se que em 1747 as primeiras mudas chegaram à fazenda Santa Úrsula, no Município serrano de Meruoca, chegando ao maciço de Baturité em 1822, quando Antônio Pereira de Queiroz Sobrinho trouxe sementes do Cariri para serem plantadas no Município de Guaramiranga, dando início ao plantio sombreado somente em 1862 (SOUZA *et al.*, 2010). Para Nascimento *et al.*

(2010) o histórico de ocupação da Serra de Baturité tem relação direta com o processo de ocupação territorial portuguesa no Ceará seguidos do plantio de cana-de-açúcar e café.

O cultivo a pleno sol no Maciço de Baturité teve alta produção nos primeiros anos, no entanto, tal prática trouxe consigo sérios impactos ambientais causados pela derrubada e queima da mata, assim como, a inevitável erosão causando a exaustão dos solos (JUCÁ, 2014). Dessa forma, depois de algumas tentativas fracassadas de arborização através das mangabeiras e maniçobas, introduziram leguminosas como ingazeiras (*Ingá ingoides*) bananeiras (*Musa ssp*.) e/ou camunzé (*Pithecellobium polycephalum)* garantindo a recuperação dos cafezais, mediante a recuperação do solo através da produção de húmus com as folhas caídas, além de abrigarem os inimigos naturais das pragas (SILVA, 2015). Uma característica marcante na produção de café sombreado no Maciço de Baturité é quanto a adubação que ocorre com a própria palha do café e outros resíduos orgânicos deixando o solo livre de produtos químicos e agrotóxicos, favorecendo a manutenção do ecossistema e desempenhando um importante papel na conservação da paisagem da região através dessa prática sustentável (SEBRAE, 2017).

Segundo Brasil (2015), 69,41% da produção do café no estado do Ceará é produzido no Maciço de Baturité, sendo Mulungu, Guaramiranga, Pacotí e Baturité os municípios de maior produção, tendo uma menor produção nas regiões serranas da Ibiapaba, Meruoca e Maranguape.

3.3 A técnica de sombreamento de café

O cultivo do café no Brasil acontece tanto com sombreamento quanto a pleno sol, no entanto, percebeu-se que em algumas regiões o cultivo do café a pleno sol causava a supressão da vegetação e posteriormente, a degradação do solo o que faz diminuir a produção cafeeira. Nesse contexto, surge o café sombreado que além de permitir a sombra para o plantio do café, conserva o solo, reduz as pragas invasoras e produz húmus para a plantação, garantindo, dessa forma, a recuperação da atividade cafeeira (FERNANDES, DA SILVA, PEREIRA, 2011).

A técnica de sombreamento de café é uma das práticas mais antigas do mundo, especialmente difundida na Colômbia, Costa Rica, Guatemala, El Salvador e México (EMBRAPA, 2014).

Esse sistema de produção de café pode ser classificado em tradicionais e tecnificadas. Tradicionais quando plantados sob árvores da floresta nativa, algumas vezes com leguminosas, frutíferas e produtoras de madeiras; tecnificadas, quando as árvores sombreadas são de uma única

espécie manejada com poda extensiva (EMBRAPA, 2004).

Segundo Embrapa (2004), o cultivo do café sombreado se dar através das seguintes etapas:

I- Pré-colheita:

Momento que acontece o plantio, cultivo e colheita. Nessa etapa há o preparo do solo, preparo das mudas, arborização, manejo de adubo verde e controle alternativo de pragas.

Silva (2016) ratifica que o plantio de novas mudas sempre é feito em áreas mais abertas, exatamente onde as antigas plantas de café morrem, não havendo necessidade de comprar novas mudas onde as substitutas dos cafeeiros mortos, são oriundas das sementes que nascem espontaneamente.

No que se refere a arborização, encontra-se na literatura as mais diversas espécies de árvores para essa técnica, isso depende muito da região onde ocorre. Assim, pode ser encontrado sob ingazeiras (*Ingá ssp.*) bananeiras, (*Musa ssp*.), Camunzé (*Pithecellobium polycephalum*), goiabeira, (*Psidium guajava*) jaqueira, *(Artocarpus heterophyllus)*, feijão (*Phaseolus ssp*.), mandioca (*Manihot ssp.*), grevílea (*Grevillea Robusta*), seringueira (*Hevea brasiliensis*) entre outros (SILVA, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2017). O uso dessas árvores na cafeicultura exerce um papel sustentável muito importante, pois sequestra o carbono e reduz adubação nitrogenada, o que tem um enorme potencial para a mitigação do aquecimento global (MONTAGNINI; NAIR, 2004), e ainda fertiliza o solo tendo utilidade como lenha na fornalha, forrageira, protege a planta do sol e ainda abrigam os inimigos naturais das pragas.

No processo de adubação, não se utiliza produtos químicos, mas somente palha do café, esterco de animais e outros detritos orgânicos decorrentes das árvores utilizadas para sombreamento destas, enquanto a colheita se faz manualmente através de balaios (ALCÂNTARA, 2009; SOUSA, 2016).

II- Pós-colheita:

Nerta etapa ocorre a limpeza, lavagem, separação da cereja, armazenamento em tulhas, transporte, separação, secagem em terreiro e ensacamento.

A secagem do café ocorre no espaço conhecido por “faxina” (Região do Maciço de Baturité) ou “terreiro” (regiões Sul e Sudeste). Logo que colhido, o café é enleirado e revirado

diariamente até que atinja o teor de umidade ideal, o que geralmente ocorre, em períodos não chuvosos, por volta de trinta dias (SEBRAE, 2017). Depois da secagem, é feita a pilagem quando os grãos atingem o teor de umidade recomendados que é de 12% a 13% (SILVA, 2016).

Dessa forma, pondera-se que essa técnica é uma alternativa interessante e viável, tanto pela sua origem (florestas tropicais africanas) quanto pela possibilidade de produção de um café com melhor qualidade, pois proporciona uma lenta maturação dos grãos, o que torna essa produção especial, pois o mercado nacional e mundial tem valorizado esses produtos ofertando um melhor financiamento aos produtores que se dedicam a esse tipo de produção (MANCUSO; SORATO; PERDONÁ, 2013). Isso se torna notório ao citar o exemplo da *Arábica typica*, espécie chamada de "a grife da cafeicultura" podendo ser encontrada no Brasil apenas em Taquaritinga, no Norte pernambucano e na Região do Maciço de Baturité por ser adaptável apenas a regiões de altitude elevada e clima ameno, e por possuir sabor adocicado e perfume forte tem atraído compradores como EUA, Japão, Alemanha e outras partes do mundo (REVISTA CAFEICULTURA, 2008).

Ao comparar a técnica de sombreamento do café ao cultivo a pleno sol percebe-se resultados diferentes em diversas proporções. No sombreado, como a produção de internódios são mais longos há uma redução do número de folhas, por exemplo, obtenção de cafés com bebida mais suave, pois a maturação é mais lenta, dentre outras (MANCUSO; SORATO; PERDONÁ, 2013).

Para Barbin *et al.* (2014), a qualidade do café é um aspecto importante que deve ser considerado, pois é isso que a indústria moderna requer, porque um produto de alta qualidade é a base para o sucesso no mercado particularmente competitivo de hoje. Dessa forma, as características do café diferenciam-se em termos de qualidade, variando de espécie à espécie, sendo os feijões árabes os mais valorizados pelo comércio atual e considerados os que possuem um sabor mais refinado.

3.5 Composição química do café

O café possui uma grande quantidade de compostos químicos, apresentados na Tabela 1. Esses compostos reagem e interagem durante o processo de torra. Dessa forma, do ponto de vista químico, o café é uma das bebidas mais complexas que existem. No processo de torra, há consideráveis alterações em sua composição química, a exemplo das substâncias lábeis que são degradadas, enquanto outras interagem para formar substâncias complexas, sendo assim, um dos

alimentos que mais sofre alterações durante seu processamento (ROSA, 2010).

Nesse sentido, Kitzberger *et al.* (2013) ponderam que o perfil químico dos componentes que precede o aroma e sabor do café, a saber: carboidratos, lipídeos, ácidos carboxílicos, nitrogenados e compostos fenólicos, pode variar conforme parâmetros diferentes, como por exemplo, os fatores edafoclimáticos e tratos culturais, maturidade e sanidade dos grãos e processamento pós-colheita.

A etapa da torra do café é fundamental para que sua qualidade se mantenha, uma vez que, durante a torra pode ocorrer à queima dos lipídios e proteínas, assim perdendo fortemente parte dos compostos orgânicos presentes no café antes de ser torrado.

A composição dos compostos químicos do café cru, grãos de arábica e de robusta, está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do grão de café cru (g $100g^{-1}$)

Componentes	Café Arábica	Café Robusta
Cafeína	1,2	2,2
Trigonelina	1,0	0,7
Cinzas (41% corresponde a K)	4,2	4,4
Ácidos:		
Clorogênico total	6,5	10,0
Alifáticos	1,0	1,0
Quínico	0,4	0,4
Açúcares:		
Sacarose	8,0	4,0
Redutores	0,1	0,4
Polissacarídeos	44,0	48,0
Lignina	3,0	3,0
Pectina	2,0	2,0
Proteína	11,0	11,0
Aminoácidos livres	0,5	0,8
Lipídeos	16,0	10,0

Fonte: MONTEIRO; TRUGO, 2005.

3.6 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

O infravermelho próximo (*Near-Infrared* - NIR) é a região do espectro eletromagnético cujo intervalo de comprimento de onda encontra-se entre 780 a 2500 nm.

Através da visão humana conseguimos enxergar na faixa espectral entre 400 a 700 nm. Desse modo, para obter mais informações sobre a estrutura molecular de um determinado composto, torna-se necessário observar seus espectros vibracionais, pois o comprimento de onda nessa faixa só torna possível observar transições eletrônicas dos átomos.

Os átomos de compostos orgânicos estão ligados por meio de ligações químicas covalentes, os quais estão ligados pelo compartilhamento de elétrons. Esse tipo de ligação sofre alguma deformação quando interage com a radiação infravermelha (BRUICE, 2006). As deformações podem ser axial ou angular conforme Figura 1.

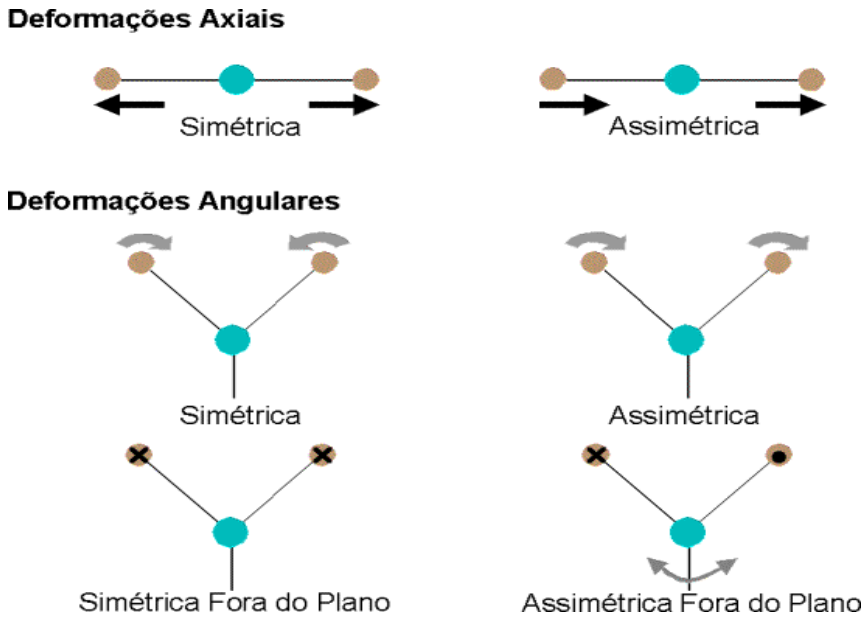


Figura 1: Tipos de deformações axiais e angulares.
Fonte: Unesp, 2019.

No entanto, através da espectroscopia no infravermelho é possível ir mais além, o espectro do infravermelho (780 nm a 100.000 nm) permite observar fenômenos químicos de absorção molecular. Essa região divide-se em três partes: próximo, médio e afastado (PASQUINI, 2003; PASQUINI, 2018). Na Figura 2 pode-se observar as faixas espectrais da radiação eletromagnética.

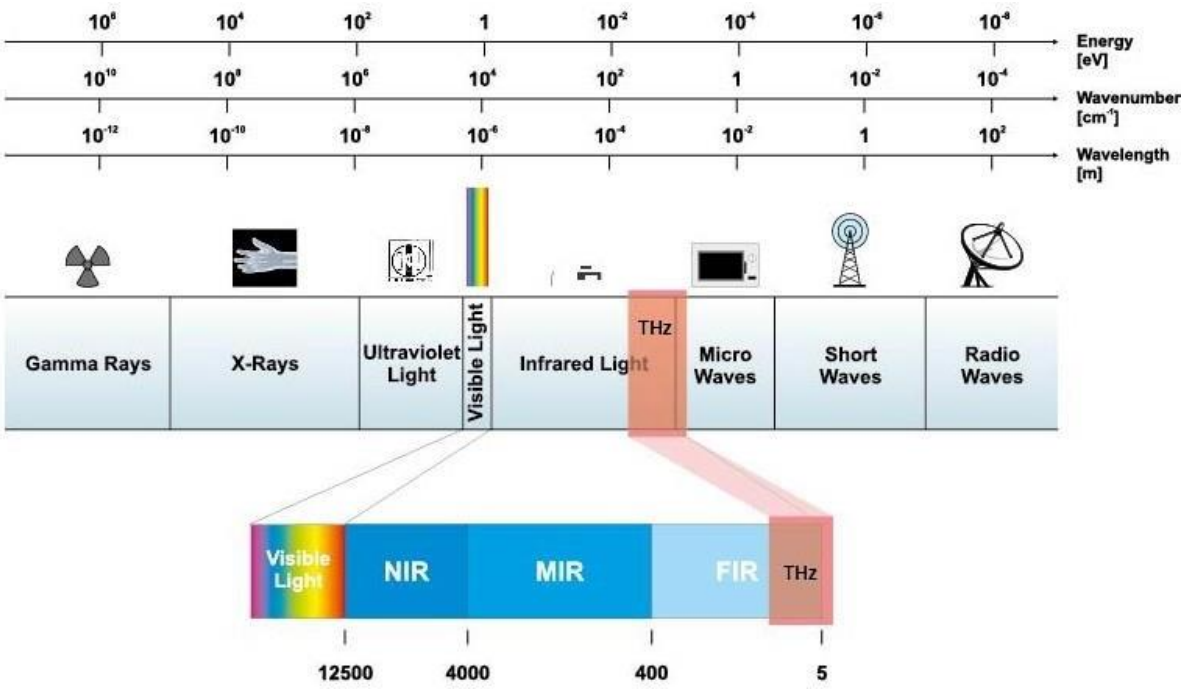


Figura 2: Regiões espectrais da radiação eletromagnética

Fonte: BRUKER, 2019

O uso da espectroscopia NIR, como método analítico, foi possível após o amadurecimento de ferramentas de tratamento de dados aplicados aos dados analíticos, conhecidas como ferramentas quimiométricas, e o avanço instrumental para medidas de absorção com menor tratamento da amostra.

O uso das ferramentas quimiométricas associado ao infravermelho próximo permite desenvolver métodos qualitativos e quantitativos de controle de qualidade de produtos alimentícios, farmacêuticos e de combustíveis com boa precisão, com menor tratamento da amostra e sem resíduos químicos (PASQUINI, 2018b; CORREIA *et al*., 2018; DENG *et al*., 2018; WESTAD, *et al*., 2008; SABIN *et al*., 2004; BUENO, 2004).

3.6.1. Breve histórico da espectrocopia NIR

A região do infravermelho próximo (*Near infrared* – NIR) foi descoberta no ano 1800 pelo astrônomo e músico inglês, Frederick William Herschel ao realizar um experimento utilizando papelão e termômetros com bulbos pretos (Figura 3). Seu objetivo era medir as temperaturas relacionadas às diferentes cores do prisma. Herschel observou que à medida que

movimentava o termômetro do violeta para o vermelho havia um aumento na temperatura no espectro criado pela luz do sol atravessando o prisma. No entanto, ele teve a brilhante ideia de continuar medindo a temperatura além da luz vermelha visível onde observou um incremento na temperatura, região que anos depois passou a ser chamada de infravermelho próximo (CIENFUGOS, 2003).

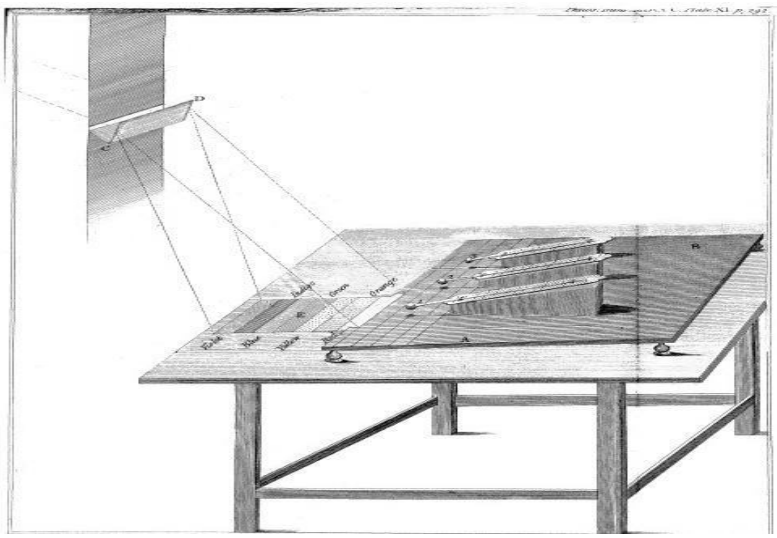


Figura 3: Experimento de Herschel utilizando papelão e termômetros com bulbos pretos.

Fonte: Herschel, 1800.

Mesmo com a descoberta de Herschel em 1800, a espectroscopia NIR não se tornou tema de pesquisas durante décadas, passando a ser utilizada, principalmente pelos químicos, apenas em 1950 com o avanço da tecnologia. Isso ocorreu devido a grande dificuldade em extrair informações relevantes, pois as bandas de absorção da região NIR são resultados de sobretons e da combinação de bandas fundamentais de vibrações. No Brasil, o NIR passou a ser utilizado apenas em 1991 (PASQUINI, 2003).

Embora haja alguns registros na literatura de trabalhos anteriores que fizeram uso da espectroscopia NIR, foram os trabalhos desenvolvidos por Karl Norris, nos Estados Unidos, que de fato lançaram os princípios da técnica analítica iniciando, dessa forma, sua disseminação no meio acadêmico. Thomas Hirschfeld, espectroscopista renomado nas décadas de 1970 e 1980, desenvolveu trabalhos de grande relevância sobre aspectos fundamentais da espectroscopia NIR e sua instrumentalização possibilitando um conhecimento mais elevado sobre essa região espectral até então negligenciada (PASQUINI, 2018a).

A Espectroscopia NIR chegou à indústria por meio de Phil Williams atráves do método de determinação de proteínas baseados na espectroscopia NIR (WILLIAMS, 2015). Os trabalhos de Williams despertou interesse das companhias fabricantes de instrumentos. Isso os incentivou a investir em especificações para operar na faixa espectral do NIR, pois o uso prático dessa nova tecnologia analítica rápida e limpa, sobressaia ao método via úmido que necessitava de horas para realizar uma única análise, sem contar o uso de reagentes e de difícil descarte. Assim, a tecnologia NIR atingiu um grau de desenvolvimento tão elevado que as revisões atuais são dirigidas às suas áreas específicas de aplicação (PASQUINI, 2018a).

3.6.2 NIR portátil - a instrumentalização a favor da sustentabilidade

A revolução tecnológica tem sido um dos principais causadores de problemas ambientais nas últimas décadas. Sendo desenvolvida a passos largos, facilita o desenvolvimento de um contexto de consumismo supérfluo marcado por desperdícios e agressão ao meio ambiente (DOLCI; LUNARDI, 2013). No entanto, ao longo desse periodo tem-se intensificado estudos relacionados à sustentabilidade ambiental utilizando-se tecnologia limpa.

Nesse contexto, surge o NIR com pequenas dimensões mais conhecido como MicroNIR, um equipamento capaz de obter informações de absorção referente às vibrações de moléculas orgânicas após interagir com radiação infravermelha. Ele apresenta excelentes vantagens, visto que, trata-se de uma metodologia limpa, de baixo custo, não se utiliza de agentes químicos ou derivados, não há destruição da amostra, é de rápida operação, e acima da de tudo, é um equipamento portátil.

Segundo Braga e Magalhães (2019), o número de trabalhos publicados utlizando espectrômetros NIR portáteis tem sido crescente nas últimas décadas, sendo muitos desses trabalhos dedicados a quantificação de nutrients, gordura, determinação de teor de umidade, classificação da qualidades de grãos, contaminação e deterioração.

Assim, espectroscopia NIR tem tido um desenvolvimento extraordinário nos últimos tempos tendo suas aplicações nas diferentes áreas do conhecimento (BUENO, 2004). Essa técnica apresenta diversas vantagens como a possibilidade de ensaio sem preparação da amostra, rapidez para obtenção dos espetros, dos cálculos e apresentação dos resultados; é um método não destrutivo, ou seja, é possível reutilizar a amostra em outros ensaios; permite análise remota, separando o analisador do ponto de amostragem através do uso de fibras óticas - especialmente

importante quando se trata de análise de materiais tóxicos ou perigosos, como na indústria petroquímica; é capaz de multiplexação, ou seja, um mesmo analisador pode monitorar produtos de diferentes correntes do processo, através de uma rede de fibras óticas, diminuindo expressivamente o custo das aplicações; tem baixa necessidade de manutenção de um analisador NIR, podendo ser usados em ambientes hostis, por fim, é uma técnica limpa que não gera resíduos perigosos de difícil descarte ou tratamento. (BUENO, 2004 *apud* SIESLER *et al*., 2002; SACORAGUE, 2004). Dessa forma, a espectroscopia NIR apresenta características que a torna adequada para estudos voltados para sustentabilidade.

Muitos estudos estão sendo realizados no intuito de comparar a eficiência de modelos quimiométricos empregando equipamentos portáteis e equipamentos de bancada. Barthes *et al.* (2019) publicaram, recentemente, um estudo de comparação da performance entre os dois tipos de equipamento (micro-NIR e NIR de bancada) na caracterização do solo na terminação de nitrogênio e carbono total.

3.6 Uso do NIR para classificação da qualidade do café

A qualidade do café pode ser resultado de diversos fatores como o sitema de produção, aspecto e composição química do grão verde ou torrado, ou até mesmo as características finais da bebida (RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011).

Para Morgano *et al.*, (2007) a espectroscopia NIR combinada com o método de calibração multivariada (PLS) é uma técnica fácil e rápida quando se pretende trabalhar em amostras de café cru.

Dessa forma, as espectroscopias de absorção no infravermelho próximo estão sendo avaliadas como técnicas promissoras no controle de qualidade do café com uso para distinção entre espécies (CORREIA *et al*., 2018), distinção entre cultivares da *Coffea arábica* (MOREIRA; SCARMINIO, 2013), detecção de defeitos de grãos (DIAS *et al*., 2018), identificação de adulterações (EBRAHIMI-NAJAFABADI *et al*., 2012; REIS *et al*., 2014; REIS *et al*., 2013) e até mesmo distinção do cultivo orgânico e não orgânico (GODILLO-DELGADO *et al*., 2012).

No entanto, essa técnica tem sido bastante utilizada substituindo as análises tradicionais na determinação de constituintes de alimentos, ou seja, da composição química de grãos de milho submetidos à secagem e armazenados (GUTKOSKI et al., 2009), determinação de organismos geneticamente modificados em alimentos contendo soja (CONCEIÇÃO; MOREIRA;

BINSFELD, 2006) detecção de óleo em milho (MITTELMANN *et al.*, 2006), na seleção de genótipos de interesse comercial, como em aveia (SILVA *et al.*, 2008), na seleção de populações de milho com maior teor de óleo (MITTELMANN *et al.*, 2006).

3.7 Métodos Quimiométricos de Análises

Podemos definir quimiometria como uma ciência que utiliza técnicas estatísticas, matemáticas e informáticas, cuja finalidade é extrair informações químicas substanciais.

A quimiometria tem sido aplicada em diversas áreas de estudo envolvendo a espectroscopia NIR, podendo ser considerada nos dias atuais como uma das ferramentas mais poderosas que os pesquisadores têm a sua disposição (RIBESSI, 2017). A calibração multivariada tem ganhado ênfase para tratamento de dados espectrais. Burns e Ciurczak (2008) apontam a análise por componentes principais (ACP) e quadrados mínimos parciais (QMP) entre as principais técnicas de análise multivariada para elaboração de modelos, sendo que esse último trouxe grandes avanços na aplicação da quimiometria, por possibilitar determinações quantitativas de parâmetros químicos.

3.7.1 Análises dos Componentes Principais (ACP)

A Análise de Componentes Principais (ACP) é uma ferramenta capaz de sumarizar uma matriz de dados com n número de amostras (amostras de estudo) com p número de variáveis (comprimento de onda) em um novo conjunto de eixos não correlacionados, chamados de componentes principais (CP), e que são combinações lineares das p variáveis. Às primeiras componentes parciais trazem as maiores quantidades de variações possíveis dos dados.

As variáveis que apresentam grande redundância entre si são colineares e a alta colinearidade é uma forte indicação de que é possível encontrar-se novas bases que melhor representem as informações presentes nos dados que àquela definida pelas medidas. A alta colinearidade entre as variáveis também implica em que os dados residem em um subespaço do espaço total definido pelas medidas. Na construção de um novo conjunto de vetores de base, cria-se um conjunto de novas variáveis linearmente independentes para descrever estes dados (PEREIRA, 2013).

A ACP resulta em um gráfico das componentes principais em par ordenado com posição ortogonal entre eles. A ferramenta agrupa as amostras de acordo com a variação nas componentes

principais calculadas, sendo representada no gráfico de escores (*scores*), onde as amostras que possuem semelhança de variabilidade dos dados das variáveis serão posicionadas em forma de grupos (também conhecidos como classes ou padrões) em torno das novas componentes principais. As variáveis que mais influenciam na composição da componente principal são apresentadas em um gráfico dos pesos (*loadings*).

Uma forma de avaliação da potencialidade do uso ACP para reconhecimento de classes é a validação do modelo por projeção de novas amostras testes. Um modelo de ACP é considerado robusto se tiver a menor quantidade de erros de projeção das amostras nas classes.

Inicialmente é construído o modelo de ACP usando amostras de classes conhecidas (chamadas de amostras de calibração). Verifica-se se as classes foram identificadas no modelo ACP, e em caso positivo, um grupo de amostras de previsão (chamado de amostras de validação externa) é utilizado para projetar suas posições nas classes construídas. As amostras de previsão serão projetadas no gráfico dos escores nas aproximidades das amostras de calibração que foram construídas as classes.

3.7.2 Quadrados mínimos Parciais (QMP)

Trata-se de uma ferramenta utilizada para resolver problemas de regressão, nos quais as variáveis preditoras, ou covariáveis, apresentam um alto nível de colineariedade. Esse método é semelhante ao de Regressão de Componentes Principais, entretanto, enquanto esse método depende apenas da matriz de covariáveis X, o PLS depende também do vetor de dados Y (SILVEIRA, 2014). Esse método é muito útil para contrução de equações de predições quando se tem um grande número de variáveis explicativas e poucos dados amostrais (SILVEIRA, 2014).

3.7.3 Multiplicative Scatter Correction (MSC)

A correção do espalhamento de luz é uma ferramenta de pré- tratamento de dados, também conhecido como MSC (*Multiplicative Scatter Correction*), que utliliza equações matemáticas para ajustar a linha de base de forma em que não se altera a mesma, apenas eliminando ruídos oriundos da reflexão da luz, comum em amostras que não apresentam uniformidade em sua superfície. Já que, segundo Sabin (2004), o caminho percorrido pela luz no

interior de uma amostra pode ser considerado aleatório, devido a reflexões que ocorrem em partículas presente na amostra.

3.7.4 Primeira derivada

A primeira derivada é uma ferrmanta que permite a correção de deslocamentos provenientes de erros de amostragem ou experimentais. Ela corrige alinha de base que restaura valores constantes positivos ou negativos em relação ao eixo das ordenadas (eixo Y) não alterando picos característicos do espectro, pois os detalhes espectrais não são alterados, já que a derivada quando a inclinação da reta tangente é máxima, a derivada é igual zero (FERREIRA, 2015).

4 METODOLOGIA

4.1. Conjunto amostral

O conjunto de 24 amostras foi coletado no período de junho de 2018 a março de 2019, nas formas de pó e grão torrados, do tipo normal e especial, em quatro cidades produtoras de café sombreado no Maciço de Baturité, conforme discriminado na Tabela 2 e codificadas na Tabela 3. As referidas amostras foram da safra 2018 sendo torradas nesse mesmo período e adquidas entre junho de 2018 a março de 2019.

Tabela 2: Localização dos pontos amostrais de coleta do café, tipo de espécie e a qualidade

Sítio/Fazenda	Município	Espécie	Qualidade
Caridade (Mosteiro)	Baturité	Coffea Arábica typica	Especial
Fênix	Baturité	Coffea Arábica typica	Tradicional
Águas Finas (Typica, Iapar, Catuaí vermelho e Catuaí amarelo)	Guaramiranga	Coffea Arábica typica/Catucaí amarelo/ Catuaí vermelho/ Iapar	Especial
Florestal (Ejoia)	Guaramiranga	Coffea Arábica typica	Tradicional
Floresta Gameleira (Dnas)	Guaramiranga	Coffea Arábica typical	Tradicional
Bem-te-vi (Meu Café/Elane)	Mulungu	Coffea Arábica typical	Tradicional/Especial
São Roque	Mulungu	Coffea Arábica typical	Especial
São Luis	Pacoti	Coffea Arábica typical	Tradicional
Floresta (Café Pacoti)	Pacoti	Coffea Arábica typica	Tradicional

Fonte: Autor, 2019.

Tabela 3: Código e legenda das amostras de café coletadas no Maciço de Baturité

CÓDIGO	AMOSTRA
AFTG	Sítio Águas Finas, variedade Typica, amostra em grão
AFTP	Sítio Águas Finas, variedade Typica, amostra em pó
ALFG	Sítio São Roque, marca Alfredo, variedade Typica, amostras em grão
ALFP	Sítio São Roque, marca Alfredo, variedade Typica, amostras em pó
AMEP	Sítio São Roque, marca Ana Mélia, variedade Typica, amostra em pó
CAG	Sítio Águas Finas, variedade Catucaí Amarelo, amostra em grão
CAP	Sítio Águas Finas, variedade Catucaí Amarelo, amostra em pó
COMERCAL	Mix de 10 marcas de café comercializado do mercado, amostras em pó
CPP	Marca Café Pacotí,variedade Typica, amostras em pó
CVG	Sítio Águas Finas, variedade Catuaí Vermelho, amostra em grão
CVP	Sítio Águas Finas, variedade Catuaí Vermelho, amostra em pó
DNAG	Marca Dnas, variedade Typica, amostra em grão
DNAP	Marca Dnas, variedade Typica, amostra em pó
EJOG	Marca EJóia, variedade Typica, amostra em grão
EJOP	Marca EJóia, variedade Typica, amostra em pó
ELAG	Marca Elane, variedade Typica, amostra em grão
ELAP	Marca Elane, variedade Typica, amostra em pó
FENG	Sítio Fenix, variedade Typica, amostra em grão
FENP	Sítio Fenix, variedade Typica, amostra em pó
IAG	Sítio Águas Finas, variedade Iapar, amostra em grão
IAP	Sítio Águas Finas, variedade Iapar, amostra em pó
MCP	Marca Meu Café, variedade Typica, amostra em pó
MOSG	Sítio Mosteiro, variedade Typica, amostra em grão
MOSP	Sítio Mosteiro, variedade Typica, amostra em pó
SLP	Sítio São Luis, variedade Typica, amostra em pó

Fonte: Autor, 2019.

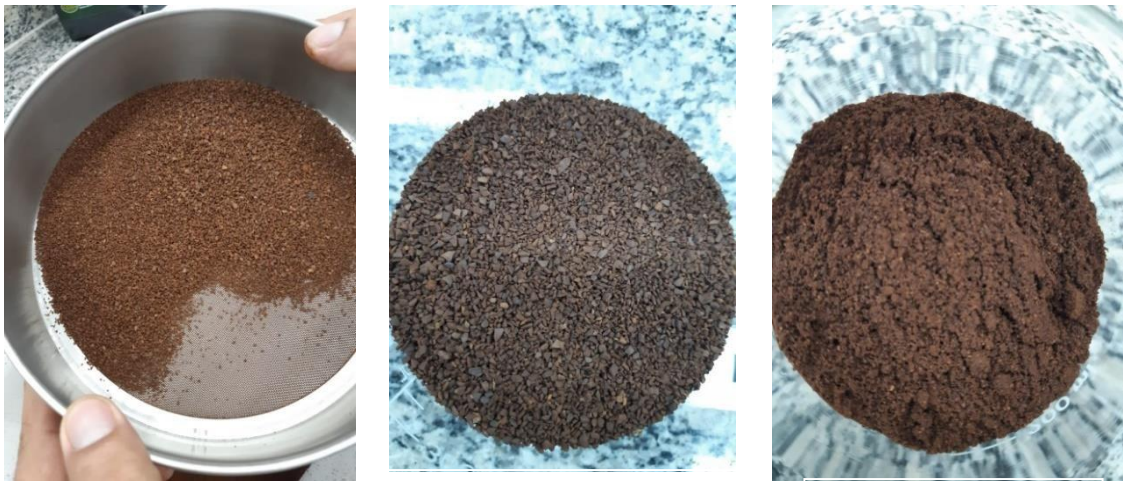
A Figura 4 apresenta exemplos dos tipos de grãos em diferentes qualidades, tradicional e especial e níveis de torra. É possível verificar visualmente as diferenças entre os níveis de torra e a homegeniedade da torra entre os grãos do café.

Café Sítio São Roque/ Especial | Café do Sítio Água Finas/Especial | Café Sítio Fênix/Tradicional

Figura 4: Grãos de café com diferentes níveis de torra e seleção de grãos.
Fonte: Autor, 2019

4.2 Tratamento da amostra

As amostras em grão e pó foram padronizadas em sua granulometria usando peneira n°30, 28 mesh, com abertura de 0,60 mm, cujo objetivo é manter uma homogeneidade entre os grãos (Figura 5). As amostras em grão foram previamente moídas, moedor de café marca Cadence (Figura 6) no laboratório de química analítica da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (Unilab- CE).



Grãos retidos> 0,60 mm | Amostra < 0,60

Figura 5: Padronização da granulometria das amostras de café usando peneira nº 30, 28 mesh, com abertura de 0,6 mm.

Figura 6: Moedor de Café, Marca Cadence, 150W de potência.

Fonte: Autor, 2019.

4.3. Obtenção dos dados espectrais

A obtenção dos espectros deu-se por meio de equipamentos que operam na região do infravermelho próximo, portátil e de bancada, caracterizados na Tabela 4. Nos dois equipamentos é verificado a facilidade de obtenção dos dados espectrais, sem uso de acessório adicional, e sem tratamento da amostra, visto que o equipamento obtém dados espectrais por reflectância difusa. As Figura 7 e Figura 8 são fotografias dos equipamentos utilizados na pesquisa, sendo o equipamento portátil e de bancada respectivamente.

Tabela 4: Descriçao dos equipamentos de infravermelho próximo utilizados na pesquisa, portátil e de bancada e as condições de obtenção dos dados espectrais

EQUIPAMENTO	MODELO	CONDIÇÕES DAS MEDIÇÕES
Portátil	DLP® NIRscan™ Nano Evaluation Module, Texas Instruments	900 a 1.700 nm, com resolução 16 cm^{-1} e 50 varreduras
Bancada	Perkin Elmer Frontier NIR/MID	800 nm a 2.500 nm, com resolução 8 cm^{-1}, 32 varreduras

Fonte: Autor, 2019.

As amostras foram organizadas em triplicatas e previamente secas à estufa por 2 horas ininterrúpitas, com objetivo de diminuir a influência da umidade relativa das amostras.

Figura 7: Equipamento portátil, modelo DLP® NIRscan™ Nano Evaluation Module, Texas Instruments.
Fonte: Texas Instruments, 2019.

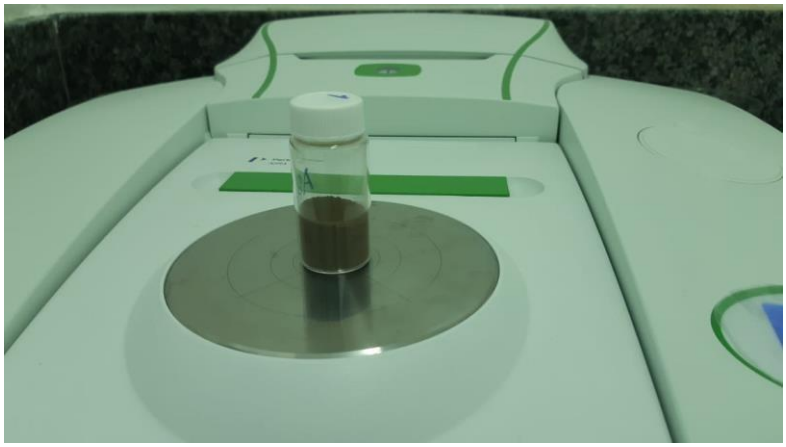


Figura 8: Espectrofotômetro Perkin Elmer Frontier NIR/MID, 900 nm a 2.500 nm, com obtenção dos dados de reflectância difusa.
Fonte: Autor, 2019

O programa The Unscrambler 10.4X foi utilizado para pré-tratamento dos dados espectrais, empregando correção multiplicativa de espalhamento (do inglês, multiplicative scatter correction – MSC), variação de padrão normal (do inglês, Standard Normal Variate – SNV) e primeira derivada por algorítimo Savtizy-Golay.

4.4 Método de classificação da qualidade do café sombreado e de quantificação dos parâmetros de qualidade

O método ACP foi utilizado para averiguar e analisar a formação de padrões, em especial amostras puras de cafés sombreado, e os níveis de adulterações das amostras adquiridas.

O banco de dados deste estudo foi construdo pelas 24 amostras de café sombreado coletados e mais 11 amostras confeccionadas pelo autor, sendo 1 composta de um mix de 10 marcas de cafés comercial obtidas nos supermercados em Fortaleza, e as demais por misturas do café sombreado com o mix dos cafés comerciais, em diferentes níveis de misturação.

Assim, podemos dividir o conjunto de amostras utilizadas para as modelagens da seguinte forma:

- Calibração: 24 amostras coletadas diretamente dos produtores nos sítios na região do Maciço Baturité (cidades Baturité, Guaramiranga, Mulungu e Pacoti) codificadas na Tabela 3**:** Código e legenda das amostras de café coletadas no Maciço de Baturité;
- Validação externa: 11 amostras: 2 réplicas de café sombreado IAP e CAP (por serem amostras de safras diferentes), + 1 mix dos café comerciais + 8 amostras de cafés adulteradas com o mix dos cafeis comerciaia em diferentes concentrações (10%, 20%, 40%, 50% e 70% g/g).

Projeção de Análise de Componentes Principais (ACP) foi avaliada como ferramenta de classificação da qualidade do café sombreado. O conjunto de dados foi dividido em dois grupos, 24 amostras para construção do modelo ACP e 11 amostras para teste de reconhecimento de padrão.

O modelo de classificação foi validado com amostras externas e sua pontecialidade foi avaliada pelo maior número de acertos na previsão do padrão de qualidado dos cafés.

4.5 Determinações de parâmetros fisico-químicos

As determinações dos parâmetros fisico-químicos (umidade, cafeína, resíduo mineral, extrato aquoso e extrato etéreo) do café estão sendo realizadas no laboratório de química analítica da Unilab, seguindo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008).

4.5.1 Umidade

Método:

Pesar 5 g da amostra em cápsula de porcelana ou de metal, previamente tarada. Aquecer durante 3 horas. Deixar resfriar em dessecador até a temperatura ambiente, em seguida pesar. Repetir a operação de aquecimento e resfriamento até peso constante.

Cálculo:

$$Umidade\ \%\ (\mathrm{g}100g^{-1}, 105º\ \mathrm{C}) = \frac{100\ x\ perda\ de\ massa}{\text{massa da amostra}}$$

4.5.2 Cinzas

Método:

Pesar 5 g da amostra em uma cápsula, previamente aquecida em mufla a 550°C, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada. Levar a amostra para incinerar em mufla a 550ºC, até eliminação completa do carvão. As cinzas devem ficar brancas ou ligeiramente acinzentadas, caso contrário, esfriar, adicionar 0,5 mL de água, secar e incinerar novamente. Resfriar em dessecador até a temperatura ambiente e pesar. Repetir as operações de aquecimento e resfriamento até peso constante.

Cálculo:

$$Cinzas\ \%\ (\ g\ 100g^{-1}) = \frac{100\ x\ massas\ das\ cinzas}{\text{massa da amostra}}$$

4.5.3 Extrato etéreo

Método**:**

Pesar 3g da amostra em cartucho de Soxhlet ou em papel de filtro e amarrar com fio de lã previamente desengordurado e colocar para secar em estufa a 105°C por uma hora. Transferir o cartucho ou o papel de filtro amarrado para o aparelho extrator tipo Soxhlet. Acoplar o extrator ao balão de fundo chato previamente tarado a 105°C. Adicionar éter em quantidade suficiente para um Soxhlet e meio. Adapá-lo a um refrigerador de bolas. Manter, sob aquecimento em chapa elétrica, à extração contínua por 8 (quatro a cinco gotas por segundo) ou 16 horas (duas a três gotas por segundo). Retirar o cartucho ou o papel de

filtro amarrado, destilar o éter e transferir o balão com o resíduo extraído para uma estufa a 105°C, mantendo por cerca de um hora. Resfriar em dessecador até a temperatura ambiente. Pesar e repetir as operações de aquecimento por 30 minutos na estufa e resfriamento até peso constante (no máximo 2 h).

Cálculo:

$$Extrato\ etéreo\ \%(\ g\ 100g^{-1}) = \frac{100\ x\ massa\ de\ lipídeos}{massa\ da\ amostra}$$

4.6.4 Extrato aquoso

Método:

Pesar 2 g da amostra em béquer de 50 mL. Transferir para um frasco Erlenmeyer de 500 mL com junta esmerilhada com auxilio de 200 mL de água quente. Adaptar o refrigerador de refluxo ao frasco e deixar em ebulição por uma hora. Transferir a solução ainda quente para um balão volumétrico de 500 mL. Lavar o frasco com 100 mL de água quente e transferir a água para o balão. Deixar resfriar o balão e completar o volume com água. Filtrar para um frasco Erlenmeyer de 500 mL. Pipetar 50 mL do filtrado e transferir para um béquer de 100 mL, previamente tarado em estufa a 105°C. Deixar evaporar em banho-maria até a secagem. Aquecer em estufa a 105°C por uma hora, resfriar em dessecador e pesar em seguida.

Cálculo:

$$Extrato\ aquoso\ \%(\ g\ 100g^{-1}) = \frac{100\ x\ massas\ de\ extrato\ aquoso}{massa\ da\ amostra}$$

4.6.5 Cafeína

A etapa precedente à quantificação é realizada por extração ácida, por carbonização seletiva da matéria orgânica da amostra com ácido sulfúrico para a liberação da cafeína, seguida de sua extração com clorofórmio e levado a leitura no espectrofotómetro a 274 nm.

Método:

Pesar 1 g de amostra em béquer de 100 mL. Adicionar cuidadosamente, evitando a formação de grumos, com auxilio de um bastão de vidro, 4 mL de ácido sulfúrico. Homogeneízar a mistura. Aquecer em banho-maria por 15 minutos, agitando ocasionalmente. Adicionar

cuidadosamente 50 mL de água quente. Aqueça em banho-maria por mais 15 minutos. Filtrar a quente para um funil de separação de 500 mL através de papel de filtro umedecido com água. Lavar o béquer e o filtro com 3 porções de 10 mL de água quente acidulada com o ácido sulfúrico. Coletar o filtrado e as águas de lavagem no funil de separação. Deixar o filtrado esfriar. Adicionar 30 mL de clorofórmio e agite por dois minutos. Espere separar as camadas. Decantar a camada do clorofórmio (inferior) através de papel de filtro umedecido com clorofórmio, para um balão de fundo chato de 300 mL. Repetir a extração com mais três porções de 30 mL de clorofórmio. Evaporar o extrato de clorofórmio obtido, em rotavapor. Dissolver o resíduo com água quente, filtrando para um balão volumétrico de 200 mL. Deixar esfriar. Completar o volume com água e homogeneízar. Medir a absorbância a 274 nm, em espectrofotômetro. Determinar a quantidade de cafeína correspondente usando curva-padrão previamente estabelecida.

Curva-padrão:

Secar cafeína em estufa a 105°C durante uma hora. Resfriar em dessecador. Preparar uma solução-estoque de cafeína com 10 mg 100 mL^{-1} de água. Com auxílio de bureta de 10 mL, transferir alíquotas de 2, 3, 5, 7, 8, 10 e 15 mL para balões volumétricos de 100 mL. Completar o volume com água e homogeneízar. Medir absorbância a 274 nm, usando um branco de água para calibração do espectrofotômetro. Com os valores obtidos, construir a curva-padrão por regressão linear dos valores de absorbância obtidos (eixo y) e das concentrações de cafeína (eixo x) expressa em mg 100 mL^{-1}. Utilizar nos cálculos os valores dos coeficientes linear e angular da reta (absortividade considerando o caminho óptico da cubeta de 1 cm).

Cálculo para determinação do teor de cafeína:

$$Cafeína\ \%(\ mg\ 100mL^{-1}) = \frac{(Absorbância\ da\ amostra - b)x200}{a\ x\ massa\ da\ amostra\ x\ 100}$$

Onde a = coeficiente angular da reta obtida na curva-padrão e b = coeficiente linear da reta obtida na curva-padrão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Dados espectrais de absorção no Infravermelho Próximo

Os dados de absorção obtidos por reflexão difusa na região do Infravermelhor Próximo (NIR) estão apresentados nas Figura 9 e Figura 10, adiquiridos nos equipamentos de bancada e NIR portátil respectivamente.

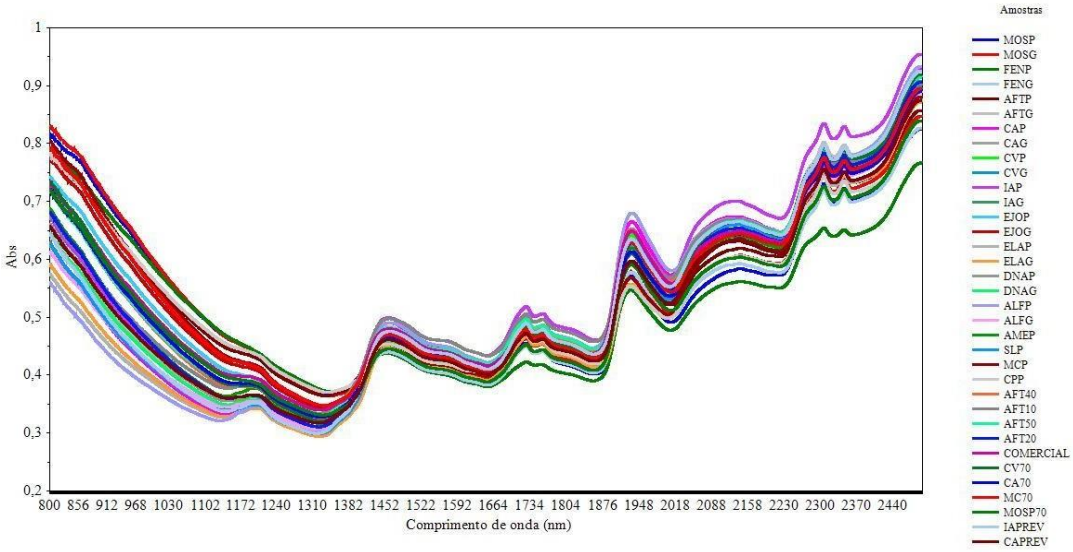


Figura 9: Dados espectrais de reflectância difusa das 35 amostras de café sombreado, sem pré-tratamento, obtidos na faixa spectral de 800 nm a 2.500 nm.

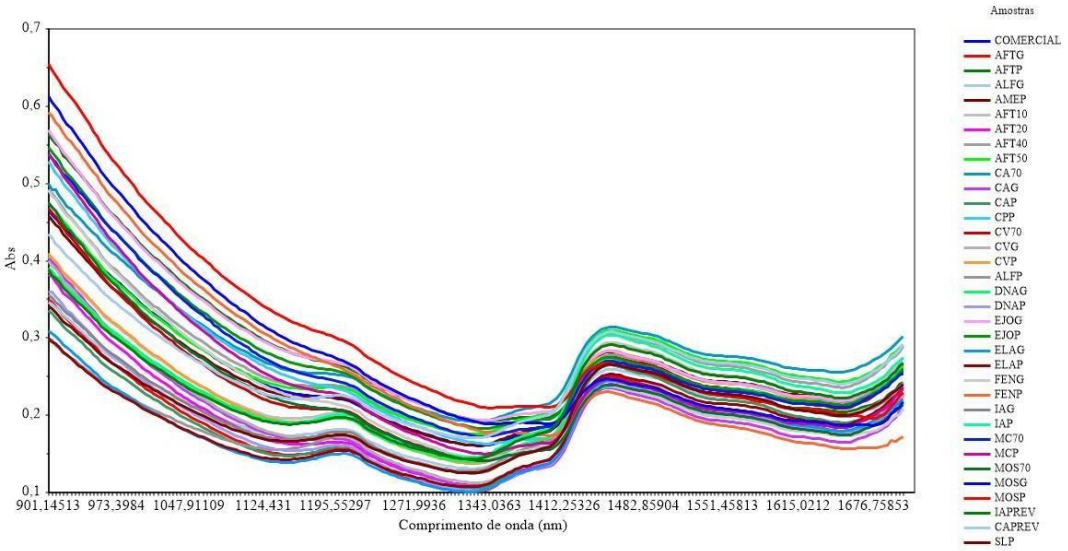


Figura 10: Dados de reflectância difusa das 35 amostras de café sombreado, café comercial e café sombreado adicionado café comercial em diferentes teores, obtidos pelo espectrofotômetro portátil, 900 nm a 1700 nm.

A interpretação das bandas de absorção das ligações químicas, obtidos na faixa espectral completa do NIR, está na Tabela 5. Destacam-se as absorções nos comprimentos de onda 1206 nm, 1367 nm, 1450 nm, 1452 nm, 1577 nm, faixa 1719 – 1760 nm, 1930 nm e faixa 2000 – 2200 nm por possuirem bandas mais definidas.

É possível verificar que o espectro obtido pelo NIR portátil corresponde à porção à esquerda do espectro do NIR de bancada (Figura 10).

Tabela 5: Interpretação das bandas características de absorção dos compostos orgânicos presentes nas amostras de café obtidas pelo espectrofotómetro NIR

Comprimento de onda (nm)	Tipo de ligação	Grupos correspondentes
1206	CH,CH_2,CH_3	Terceiro sobretom da ligações de Hidrocarbonetos
1367	ArOH,ROH	Fenóis e álcoois primários
1450	OH	Segundo sobretom de Água
1452	CONHR	Segundo sobretom de Amidas
1577	RNH_2	Segundo sobretom de Aminas primárias
1719 - 1760	CH,CH_2,CH_3	Primeiro sobretom da banda de combinação de Hidrocarbonetos
1930	OH	Água
2000 - 2200	$CONH_2$, RNH_2	Primeiro sobretom de Aminas
2310 - 2350	CH,CH_2,CH_3	Bandas de combinação de Hidrocarbonetos

Fonte: WORKMAN JUNIOR; WEYER, 2012.

Os pré-tratamentos MSC, SNV e derivadas foram utilizados para o estudo e avaliação dos modelos de identificação da qualidade do café, apresentados nas Figura 11, Figura 12 e Figura 13. Os resultados dos tratamentos dos dados espectrais do NIR portátil resultaram no mesmo comportamento espectral, por esse motivo não serão apresentados.

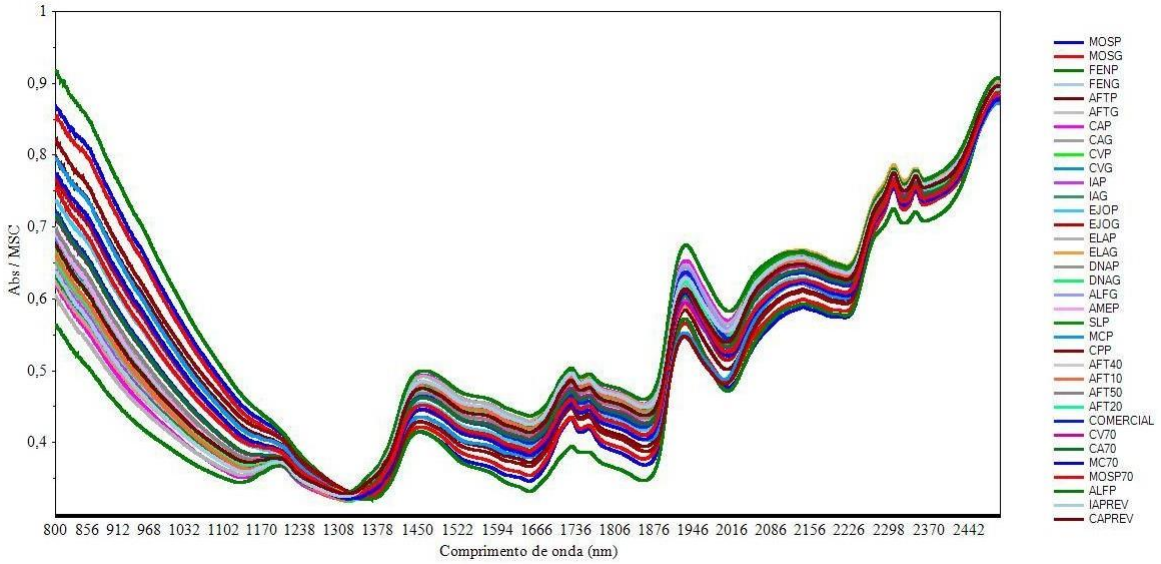


Figura 11: Dados espectrais na região 800 nm a 2500 nm após pré-tratamento com correção de espalhamento de luz (MSC).

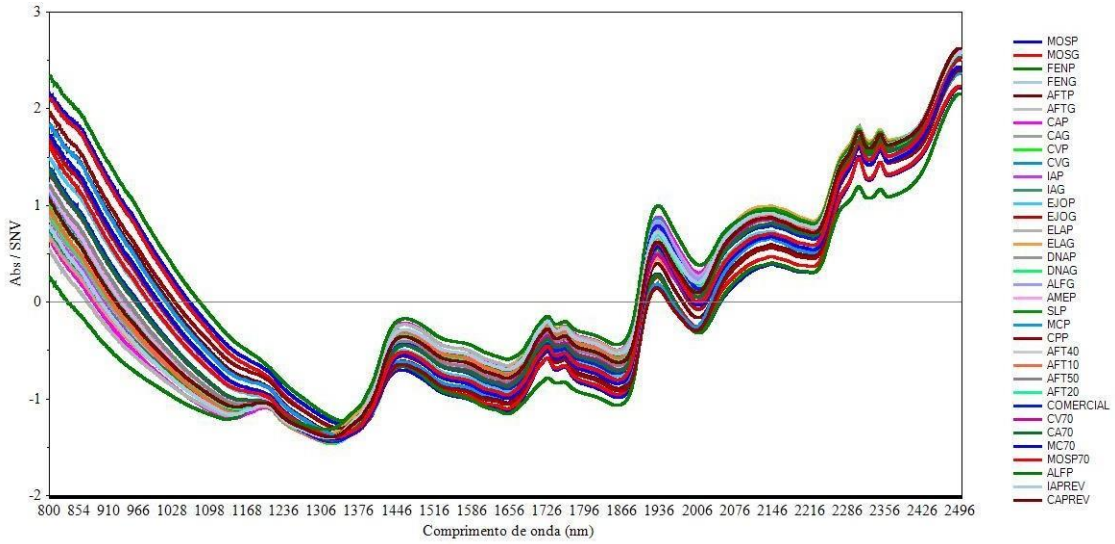


Figura 12: Dados espectrais na região 800 nm a 2500 nm após pré-tratamento com correção de variação padrão normal (SNV).

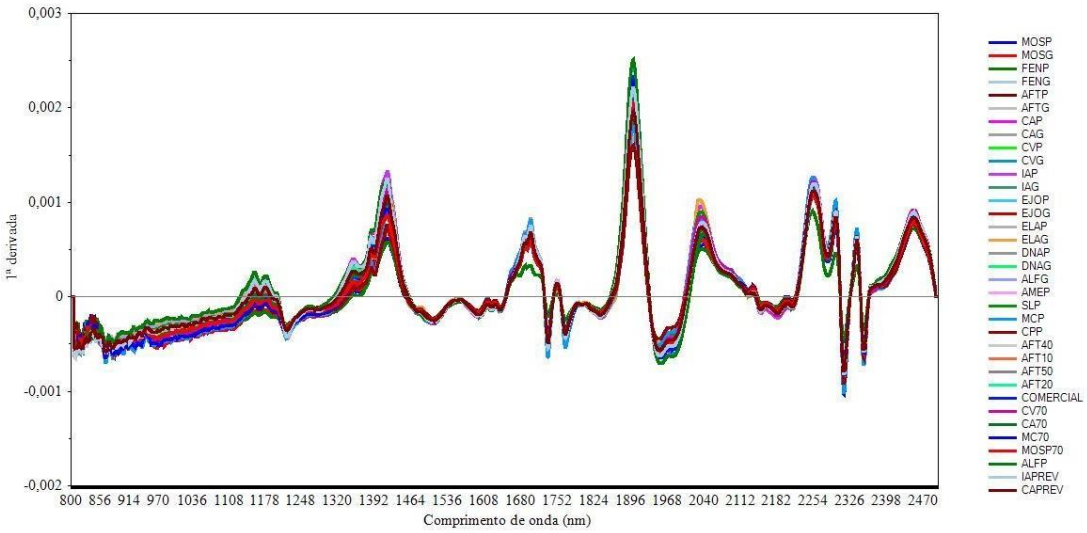


Figura 13: Dados espectrais na região 800 nm a 2500 nm com primeira derivada com algorítimo Savitzy-Golay e janelas de 5 pontos.

Os pré-tratamentos MSC e SNV possuem semelhança na correção espectral para diminuir a imfluência da flutuação dos dados em decorrência da reflecão difusa da luz, porém possuem pequenas diferenças nos resultados.

É possível verificar a diferença do resultado avaliando o comportamento da amostra FENP (verde escuro, primeiro espectro de baixo para cima), na comparação das Figura 9, Figura 11 e Figura 12 na faixa de 2000 nm a 2500 nm. Na situação onde os dados estão sem nenhum tratamento, a amostra FENP está posicionada mais para baixo, quando aplica-se o pré-tratamento MSC diminuiu a distância dela em relação ao conjunto das outras amostras, porém aumentou a distância na região em 1700 nm, e quando usa-se o pré-tratamento SNV teve menor diminuição da distânica com o conjunto das na regiao de 2000 nm, porém não houve influência na região de 1700 nm.

Por motivo de diferença nos resultados, a avaliação do melhor pré-tratamento spectral é fundamental para definição do melhor modelo de previsão usando dados de infravermelho próximo.

5.1. Análise exploratória dos dados espectrais

Inicialmente foi feito um estudo exploratório do comportamento espectral de amostras do mesmo fornecedor, nas formas de grão e em pó, com objetivo de identificação de amostras que possam estar sendo comercializas na forma de pó do café torrado e moído com qualidade diferente do café em grãos não moído.

A Figura 14 apresenta as bandas de absorção das amostras DNAG, DNAP, FENG, FENP, MOSG e MOSP (nos formatos em grão e em pó). É possível verificar que as amostras de DNAP/DNAG e MOSP/MOSG possuem o mesmo perfil espectral tanto na forma de grão como na forma em pó. O mesmo ocorre para a amostra FENP/FENG. Esse resultado é bem interessante, pois se verifica que existem produtores que comercializam café com qualidade diferente entre o grão torrado e café torrado e moído.

Na mesma Figura 14 verifica-se a diferença entre as amostras DNA com as amostras de MOS e FEN na região de 1200 nm. As amostras MOS e FEN praticamente possuem as bandas de absorção do terceiro sobreton C-H extinta, diferentemente das amostras de DNA, que possuem a banda bem intensa e definida. Provavelmente, os grãos do café das marcas MOS e FEN estão sendo fortemente torrados, diminuindo muito o teor de matéria orgânica do grão/pó do café produzido.

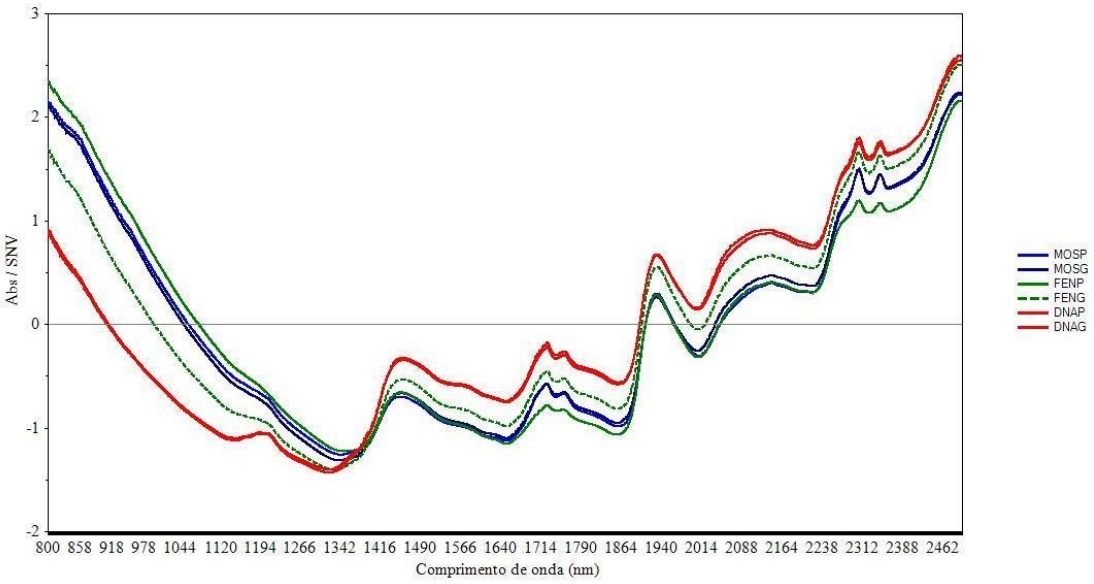


Figura 14: Dados espectrais NIR das amostras MOSP, MOSG, FENP, FENG, DNAP e DNAG, para comparação a semelhança entre o pó e o grão do mesmo produtor.

Os dados espectrais coincidentes da mesma marca em grão e pó (DNAG/DNAP e MOSP/MOSG) permite afirmar que são amostras sem indícios de adulteração e tratam de amostras puras, ou seja, não há diferença entre a forma de venda do café (grão e pó). Esse resultado é importante tendo em vista que é possível uma amostra possuir baixa absorção das bandas, porém isso não ser correspondente à adulteração, mas relacionado ao controle da torra e

perda de material orgânico.

É possível verificar diferença da qualidade do café entre os produtores. Comercialmente as duas marcas são vendidas como especial, no entanto, verificou-se que a classificação não deveria ser a mesma. Reforçarmos que a baixa sintensidade das bandas não permitem inferir que houve adulteração, visto que os dados espectrais do pó e do grão são coincidentes, no entanto é possível inferir que possuem qualidades distintas por possuírem perfis espectrais bem diferentes.

5.1 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi realizada em ambos banco de dados obtidos pelos equipamentos NIR, nas faixas 800 nm - 2500 nm e 900 nm - 1700 nm. Os melhores resultados foram realizadas utilizando o pré-tratamentos de correção de espalhamento de luz e 1ª derivada por algorítimo Savitzky-Golay com 5 pontos.

Os melhores resultados foram obtidos com pré-tratamento espectral de primeira derivada algorítimo Savitzky-Golay. As ACP apresentados nas Figura 15 e Figura 16 para os dois equipamentos de infravernelho. Na comparação dos gráficos dos *scores* e *loadings* é possível observar a semelhança dos resultados dos dois equipamentos, mesmo com os posicionamentos das amostras em quadrantes diferentes.

Na Figura 15A, o gráfico dos *scores* apresenta a análise de componentes principais das 35 amostras de calibração utlizando o equipamento NIR de bancada (800 nm a 2500 nm), com 57% da variabilidade dos dados explicados pela primeira componente principal (CP1) e 22% pela segunda componente principal (CP2), resultando 79% da variabilidade dos dados. A Figura 15B trata do gráfico dos pesos (*loadings*) apresenta os valores positivos e negativos das influências dos comprimentos de onda para compor as duas primeiras componentes principais.

A Figura 16A , o gráfico dos *scores* apresenta a análise de componentes principais das 35 amostras de calibração utlizando o equipamento NIR portátil (900 nm a 1700 nm), com 90% da variabilidade dos dados explicados pela primeira componente principal (CP1) e 6% pela segunda componente principal (CP2), resultando 96% da variabilidade dos dados. O Figura 16B trata do gráfico dos pesos (*loadings*) apresenta os valores positivos e negativos das influências dos comprimentos de onda para compor as duas primeiras componentes principais.

Em ambos as ACP os gráficos dos pesos possuem maior influência dos comprimentos de onda na faixa de 900 nm a 1450 nm para o sentido negativo da primeira componente principal, o

que corresponde que as amostras posicionadas nesse sentido possuem bandas de absorção mais intensas nesses comprimetos de onda, e as amostras que possuem bandas de absorção de menor intensidade estão posicionadas no sentido positivo da primeira componente.

Assim, verifica-se que as amostras declaradas como especial estão predominalmente no sentido negativo da CP1 e as amostras declaradas como tradicional estão predominalmente no sentido positivo da CP1. As excessões foram identificadas para aquelas amostras que apesar dos produtores terem declarado uma qualidade, os resultados apontatam outra qualidade. Como, as amostras SLP e DNA, elas tiveram comportamento de amostra de café especial, porém os produtores classificaram como tradicional. E as amostras MOS tiveram comportamento de café tradicional, porém o produtor declarou como café especial.

A segunda componente principal (CP2) das ACP representam outros comprimentos de onda influenciados, tendo em vista que a faixa espectral do NIR portátil vai até 1700 nm e o NIR de bancada até 2500 nm. Pelo gráfico de pesos das duas ACP possuem diferentes influeciadores, a CP2 do NIR de bancada correpospondeu a faixa espectral 2100 nm a 2200 nm e a CP2 do NIR portátil correspondeu a faixa 1690 nm 1700 nm. Assim, as amostras que possuiram bandas de absorção em maior intensidade nesses comprimentos de onda foram posicionadas no sentido do lado para cima do gráfico dos *scores*. Como as CP2 das duas ACP correspondem à comprimetos de onda diferentes, os gráficos de *scores* no sentido vertical possuem amostras em posicionamentos diferentes.

Outro verificação é em relação as amostras MOSG, FENG e EJOG que foram projetadas em posições muito próximas das suas amostras na forma de pó, MOSP, FENP e EJOP. Esse resultado é muito importante na precisão do modelo, pois mostra sua potencialidade na reprodutibilidade de classificação de amostras com qualidade muito semelhante.

Quanto as amostras de validação, é possível verificar que as 11 amostras estão posivionadas na região central dos gráficos de scores, destacam-se as amostras Comercial e as amostras adulteradas com niveis de 50% e 70%. Assim, amostras puras que ficaram distante do ponto central quando adulteradas com a mistura dos cafés comerciais, em nível elevados, tem sua posição no gráfico de *scores* deslocado com tendência para se posicionar o mais próximo da amostra comercial pura.

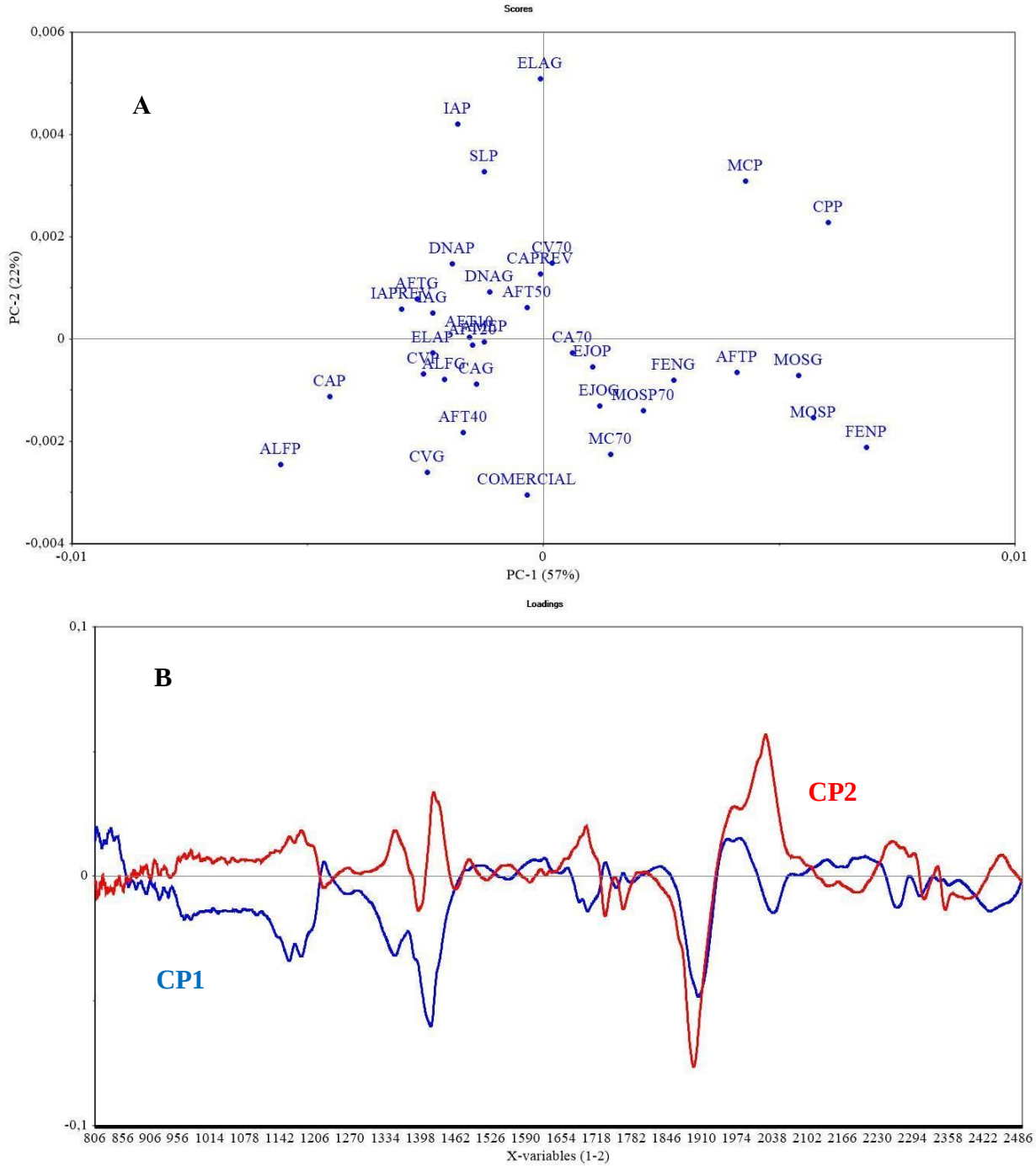


Figura 15: ACP das 35 amostras de café sombreado usando dados espectrais do NIR de bancada. A) gráfico de scores e B) gráfico loadings das componentes principais 1 (57%) e 2 (22%).

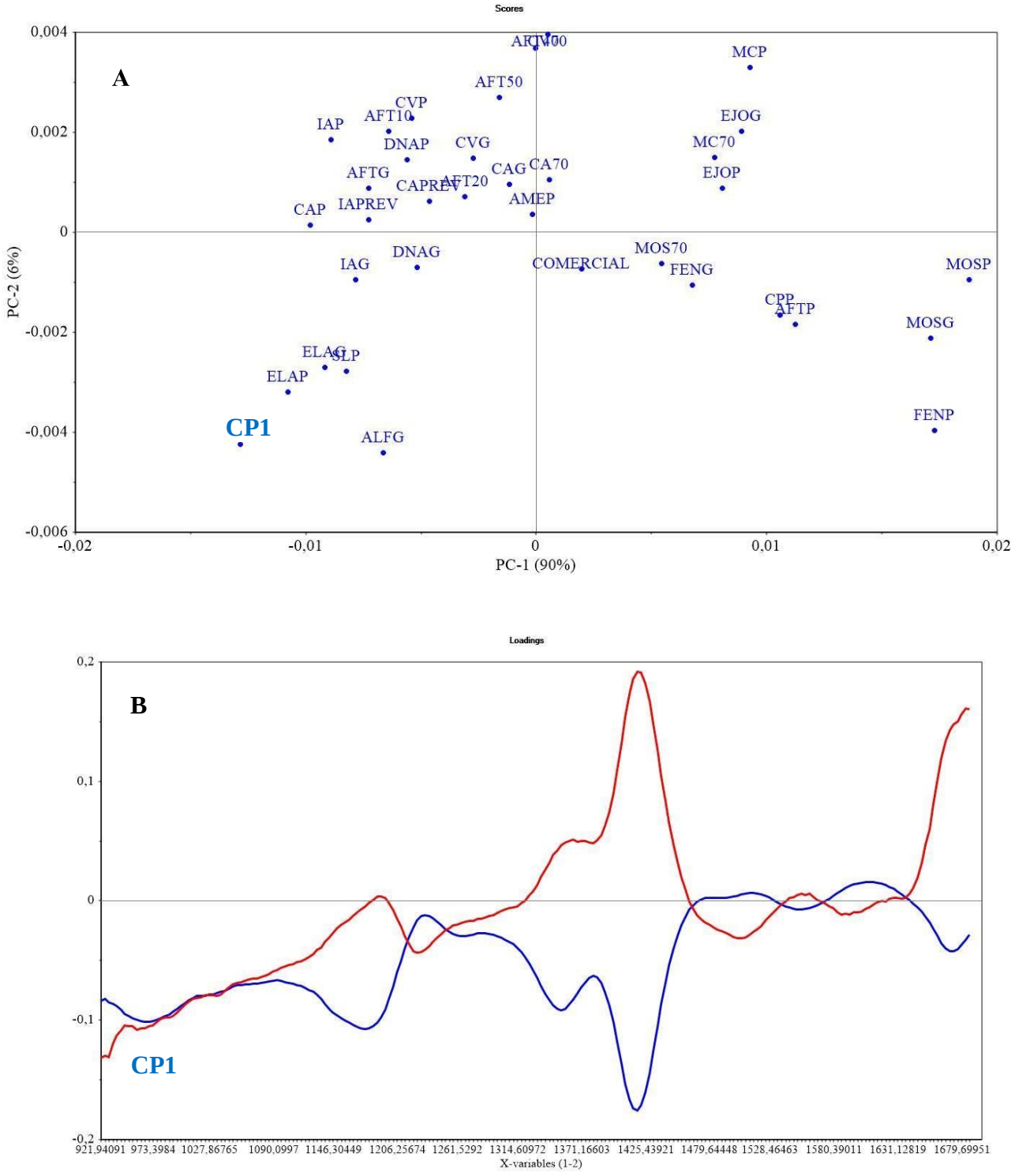


Figura 16: ACP das 35 amostras de café sombreado usando dados espectrais do NIR portátil. A) gráfico de scores e B) gráfico loadings das componentes principais 1 (90%) e 2 (6%).

5.2. Previsão das amostras de validação externa

As Figuras 17 e 18 apresentam os gráficos de *scores* para as projeções das 11 amostras de validação externa (amostras de cor verde), no modelo confeccionado de ACP com as 24 amostras de café (amostras de cor azul), usando os dois equipamentos NIR.

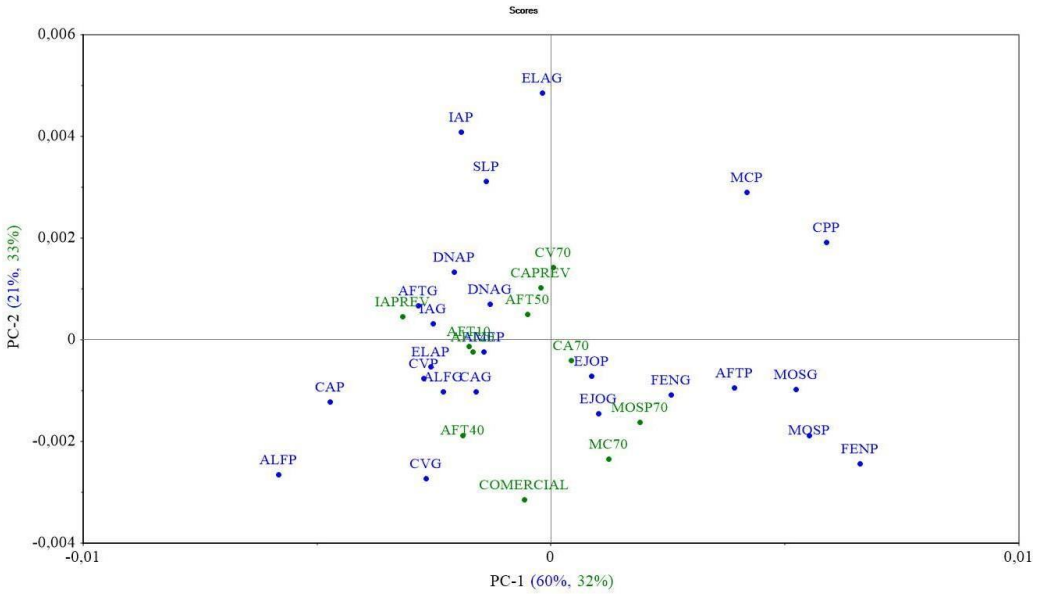


Figura 17: Classificação das amostras testes usando projeção com análise de componentes principais (ACP) na faixa espectral do NIR de bancada.

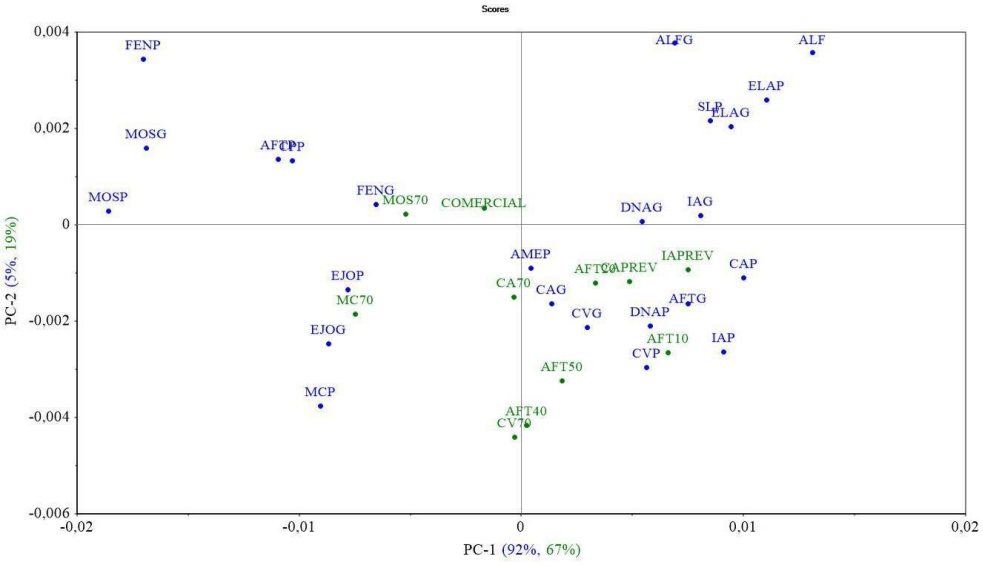


Figura 18: Projeção das amostras reconhecimento de padrão com análise de componentes principais (ACP) na faixa espectral do NIR portátil.

As projeções das 11 amostras foram realizadas e teve acerto de 100%, com destaque nas amostras adulteradas com café comercial que tiveram seu comportamento alterado aproximando do ponto que o café comercial está na ACP, o que permite afirmar que o modelo pode ser sensível a influência do nível de adulteração, verificado na comparação das amostras AFTP, AFT10, AFT20, AFT40, AFT50, MOSP, MOSP70.

O uso das amostras de validação externa para previsão da qualidade das amostras de café é importante para verificar se o modelo é capaz de fazer as previsões da qualidade de forma precisa apenas utilizando o comportamento dos dados espectrais.

Os dois equipamentos tiveram resultados semelhantes na previsão da qualidade do café quanto a similiaridades das amostras. Esse resultado é muito interessante no aspecto que o NIR portátil pode ser inserido em controle de qualidade do café e isso ser um benefício ao produtor ou órgãos de fiscalizaçãoe controle.

5.4. Determinação quantitativa dos parâmetros de qualidado do café torrado e moído

Os resultados dos parâmetros de qualidade do café, descritos no ítem 4.5, também foram utilizados para construção de modelos de calibração multivariados para verificar se esses parâmetros podem ser quantificados nas amostras de café de forma não destrutiva e com menor erro de determinação.

Os modelos de calibração multivariados foram confeccionados usando a ferramenta Quadrados mínimos Parciais (sigla do inglês, *Partial Least Squares* PLS), com validação interna cruzada total, com as 24 amostras que tiveram os parâmetros de qualidade determinados pelos métodos de referências.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos parâmetros de qualidade, umidade (%, g $100g^{-1}$), cinzas (%, g $100g^{-1}$), extrato etéreo (%, g $100g^{-1}$), extrato aquoso (%, g $100g^{-1}$), cafeína (%, mg $100mL^{-1}$) das amostras de café sombrado estudadas, as quais foram obtidas em triplicatas.

A correlação entre os valores dos parâmetros de qualidade obtidos pelos métodos e os valores preditos pelos métodos de calibração usando os dados espectrais NIR, determinado pelo R^2 e os erros do modelo na etapa de calibração e na etapa de validação interna, determinados por RMSEC e RMSECV, respectivamente, estão dispostos nas Tabelas 7 e 8.

Para a avaliação da qualidade dos modelos foi usado a ASTM E1655, que possui as práticas padrões das análises quantitativas por espectroscopia no infravermelho. Essa norma faz abordagem dos critérios de avaliação dos modelos multivariados quando usado dados espectrais obtidos pela espectroscopia no infravermelho.

Tabela 6: Resultados dos parâmetros de qualidade das amostras de café sombreado do Maciço de Baturité, (media + DP, n=3)

Amostras	Umidade (%)	Cinzas (%)	Extrato Etéreo (%)	Extrato Aquoso (%)	Cafeína (%)
1 AFTG	5,07 ± 0,04	4,69 ± 0,01	18,68 ± 1,22	28,48 ± 2,37	1,50 ± 0,19
2 AFTP	4,46 ± 0,19	4,08 ± 0,03	19,88 ± 0,72	28,31 ± 0,45	1,66 ± 0,04
3 ALFG	2,80 ± 0,14	5,12 ± 0,67	20,70 ± 0,67	25,58 ± 1,95	1,57 ± 0,22
4 AMEG	3,10 ± 0,13	5,45 ± 0,02	16,37 ± 0,77	25,79 ± 0,95	1,38 ± 0,09
5 AMEP	0,92 ± 0,06	5,72 ± 0,31	18,43 ± 1,97	24,59 ± 0,69	1,39 ± 0,13
6 CAG	2,14 ± 0,19	4,54 ± 0,03	18,79 ± 0,22	20,29 + 0,42	1,22 ± 0,03
7 CAP	4,20 ± 0,47	4,40 ± 0,47	18,74 ± 0,95	22,23 ± 2,22	1,49 ± 0,07
8 CPP	2,64 ± 0,31	5,79 ± 0,07	19,61 ± 0,63	29,88 ± 2,03	2,07 ± 0,28
9 CVG	2,88 ± 0,07	4,11 ± 0,06	19,21 ± 0,31	25,76 ± 1,49	1,37 ± 0,02
10 CVP	4,31 ± 0,16	3,84 ± 0,02	18,25 ± 1,96	24,17 ± 1,22	1,49 ± 0,07
11 DNAG	2,01 ± 0,20	4,71 ± 0,15	20,93 ± 0,64	20,59 ± 0,68	1,48 ± 0,04
12 DNAP	2,88 ± 0,07	4,67 ± 0,19	20,10 ± 0,60	16,75 ± 0,24	0,93 ± 0,11
13 EJOG	2,20 ± 0,12	5,84 ± 0,05	21,50 ± 0,55	22,13 ± 0,97	1,71 ± 0,12
14 EJOP	2,72 ± 0,12	5,56 ± 0,08	19,30 ± 0,93	21,93 ± 0,31	1,56 ± 0,20
15 ELAG	2,93 ± 0,35	4,19 ± 0,03	19,07 ± 0,39	21,49 ± 0,72	1,76 ± 0,21
16 ELAP	3,20 ± 0,16	4,95 ± 0,03	20,22 ± 0,08	27,97 ± 0,57	1,66 ± 0,09
17 FENG	2,41 ± 0,20	4,69 ± 0,07	20,84 ± 0,37	40,09 ± 0,33	1,49 ± 0,33
18 FENP	2,58 ± 0,06	5,86 ± 0,02	13,61 ± 0,15	36,96 ± 1,27	2,69 ± 0,34
19 IAG	3,59 ± 0,16	4,21 ± 0,04	18,61 ± 0,63	24,25 ± 1,24	1,48 ± 0,14
20 IAP	5,39 ± 0,06	3,88 ± 0,03	19,39 ± 0,39	41,81 ± 1,01	1,41 ± 0,16
21 MCP	2,91 ± 0,19	5,02 ± 0,04	18,57 ± 0,17	27,97 ± 0,57	1,88 ± 0,17
22 MOSG	1,17 ± 0,12	6,38 ± 0,08	17,98 ± 0,74	34,27 ± 1,22	1,73 ± 0,13
23 MOSP	2,21 ± 0,18	5,63 ± 0,13	22, 85 ± 0,36	33,62 ± 0,35	1,55 ± 0,14
24 SLP	3,72 ± 0,12	4,33 ± 0,04	20,20 ± 1,32	23,25 ± 0,53	1,37 ± 0,04
25 COMERCIAL	6,10 ± 0,21	4,03 ± 0,10	19,10 ± 0,92	22,59 ± 0,56	1,64 ± 0,12

Tabela 7: Resultados dos modelos de calibração multivariados usando os dados espectrais do NIR de bancada

	Faixa	Calibração		Validação interna	
	N = 24	R^2	RMSEC	R^2	RMSECV
Umidade (%)	0,92 – 6,10	0,75	0,61	0,03	1,45
Cinzas (%)	3,84 – 6,38	0,69	0,40	0,21	0,69
Extrato etéreo (%)	17,98 – 22,85	0,81	0,72	0,00	1,95
Extrato Aquoso (%)	16,75 – 41,81	0,51	4,38	0,05	6,89
Cafeína (%)	0,93 – 2,69	0,82	0,13	0,57	0,21

Tabela 8: Resultados dos modelos de calibração multivariados usando os dados espectrais do NIR portátil

	Faixa	Calibração		Validação interna	
	N = 24	R^2	RMSEC	R^2	RMSECV
Umidade (%)	0,92 – 6,10	0,48	0,88	0,14	1,23
Cinzas (%)	3,84 – 6,38	0,64	0,43	0,28	0,65
Extrato etéreo (%)	17,98 – 22,85	0,59	2,62	0,17	4,20
Extrato Aquoso (%)	16,75 – 41,81	0,78	2,84	0,00	12,67
Cafeína (%)	0,93 – 2,69	0,68	0,18	0,30	0,27

Os resultados dos modelos de quantificação dos parâmetros de qualidade não apresentaram boa eficiência. As melhores correlações foram verificadas nos modelos obtidos pelos dados espectrais no equipamento de bancada, o que era previsto, pois os dados espectrais possuem mais informações de bandas de absorção do que os dados espectrais do equipamento portátil. Nenhum modelo foi validado com eficiência, todos apresentaram baixa correlação e erro de quantificação elevado.

A correlação menor que 0,9 é comum quando as amostras de calibração são amostras naturais, não produzidas em laboratório com controle de composição, porém a etapa de validação interna possue valores próximos à etapa de calibração. Esse comportamento não foi observado nos modelos de quantificação, o que é sugestivo que os modelos produzidos por este estudo precisam elevar o quantitativo de amostras, para que possa incluir o máximo de variabilidade das amostras de café e com alargar da faixa de valores dos parâmetros para que a regressão possa sofrer menos com os erros experimentais das medições.

Dos modelos confeccionados, o modelo de quantificação da caféína usando os dados

espectrais do equipamento de bancada possuiu os melhores resultados. Na Figura 19 é apresentado a regressão multivariada de calibração e validação internada das amostras na modelagem da cafeína.

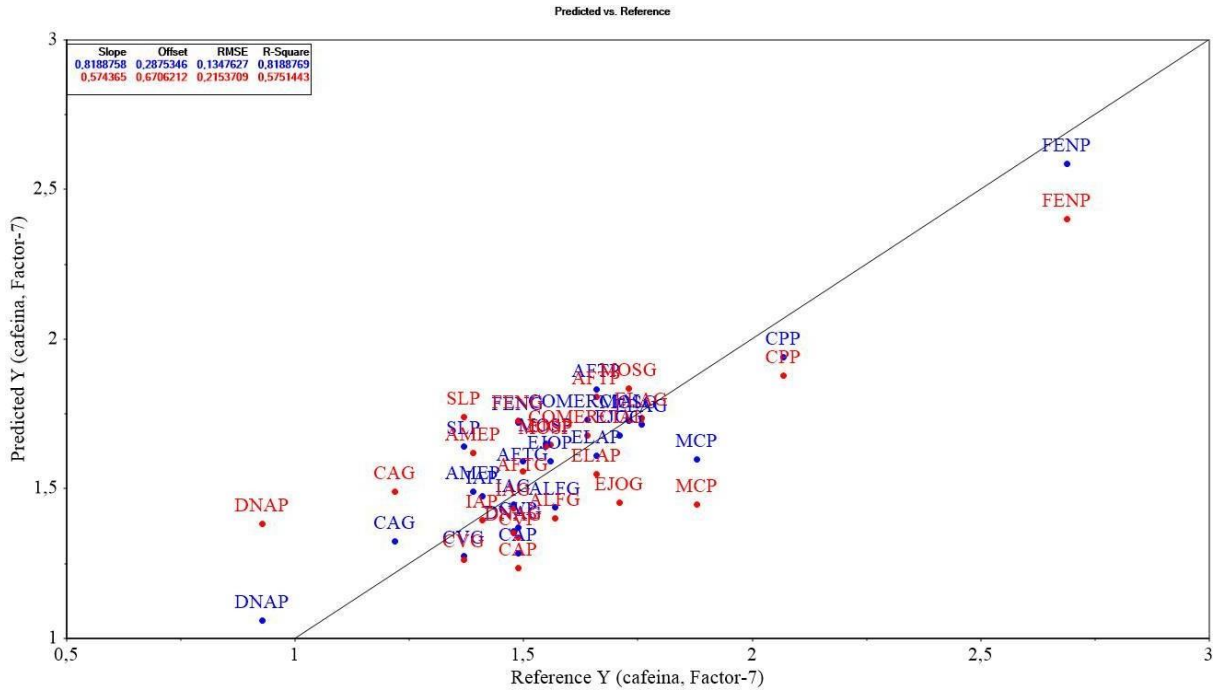


Figura 19: Calibração multivariada na região de 800 nm a 2500 nm para quantificação da cafeína. Calibração com pontos de cor azul e validação interna com pontos de cor vermelho.

É possível verificar que o modelo previu que as amostras DNAP e CAG possuem os menores valores de concentração de cafeína (0,93 $\pm$ 0,11 % e 1,22 $\pm$ 0,03%) e as amostras FENP, CPP e CAG possuem os maiores valores de concentração (2,69 $\pm$ 0,34%, 2,07 $\pm$ 0,28 % e 1,88 $\pm$ 0,17), concordante com o método de referência.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permite afirmar que a espectroscopia no infravermelho próximo associada a ferramentas quimiométricas de análise de componentes principais foi eficiente para previsão da qualidade do café, com classificação do padrão de qualidade com acerto de 100%.

Os dados espectrais obtidos pelo equipamento portátil apresentou o mesmo potencial de classificação de padrões espectrais que os dados obtidos pelo equipamento de bancada, sugerindo o uso da espectroscopia NIR como ferramenta de baixo custo, não destrutiva e não geradora de resíduo, em sistemas de controle de qualidade do café pelos produtores, como também pelos órgãos de fiscalização da qualidade de cafés comercializados.

Os modelos de calibração multivada não apresentaram boa eficiência, sugerindo que o conjunto amostral seja aumentado consideravelmente para aumentar a variabilidade das amostras de cafés produzidos na região, como também aumentar a faixa de valores dos teores dos parâmetros de qualidade.

REFERÊNCIAS

ABIC (Brazilian Association of Coffee Industries). Norma de qualidade recomendável e boas práticas de fabricação de cafés torrados em grãos e cafés torrados e moídos, 2006. URL http://www.abic.com.br/publique/media/NMQ_LEGISLAcaO_NORMAQUALIDADE.pdf. Acessado em 04.02.2019.

ALCÂNTARA, S.M.P. **Sol e sombra: o café do maciço de Baturité numa perspectiva ecológica e Socioeconômica**. 2009. 159p. Dissertação. (Mestrado) – Desenvolvolvimento e Meio Ambiente. Universade Federal do Ceará- UFC.

ARAÚJO, A.M. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrometria de infravermelho próximo**. 2007. 89p. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracajú, 2007. Disponível em: htttp//www.unit.br/mestrado/engenharia/arquivos/teses/Augusto%20Maynard%20Araujo.pdf>. Acesso em: 19/02/2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ - ABIC Disponível: http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=161&sid=81. Acesso em: 10 jun. 2016.

ARAÚJO, A.M. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrometria de infravermelho próximo**. 2007. 89p. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracajú, 2007. Disponível em: htttp//www.unit.br/mestrado/engenharia/arquivos/teses/Augusto%20Maynard%20Araujo.pdf>. Acesso em: 19/02/2019.

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

BARTHES, B. G.; KOUAKUA, E.; CLAIROTTE, M.; LALLEMAND, J.; CHAPUIS-LARDY, L.; RABENARIVO, M.; ROUSSEL, S. Performance comparison between a miniaturized and a conventional near infrared reflectance (NIR) spectrometer for characterizing soil carbon and nitrogen. **Georderma**, 338 (15), 422-429, **2019.**

BRAGA, J. W. B.; MAGALHÃES, J. O. Equipamentos Portáteis de Espectroscopia no Infravermelho Próximo. In:_____**Espectroscopia no Infravermelho Próximo para Avaliar Indicadores de Qualidade Tecnológica e Contaminante em Grãos**. 1ª ed. Brasilia: Embrapa, v. Vol. 28, 2018. Cap. 9, p. 18. ISBN 978-85-7035-839-4.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. **Informações sobre culturas permanentes**. (2015). Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?c=1613&z=p&o=30>. Acesso em: 04/02/2019.

BRUICE, Paula Yurkanis. Química orgânica. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v.2

BUENO, A.F. **Caracterização de Petróleo por Espectroscopia no Infravermelho Próximo.** Dissertação (mestrado) Universidade de Campinas- UNICAMP. 122p. 2004.

BURNS, D.A; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3 ed. Boca Raton: CRC, 2008.8008p.

CIENFUGOS, F. Analise instrumental: conceitos e avanços da análise do infravermelho. **Revista Química e Derivados.** São Paulo. V.38,n.413,p 40-46.mar.2003.

_____©COPYRIGHT BRUKER 2019. Espectroscopia Terahertz. Disponível em: **https://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/terahertz.html**. Acesso em: 11/11/2019.

CORREIA, R. M; FLAVIA, T; ELOILSON, D; RAYZA, R.T.R; LUIZ, F.M.A; PAULO, R.F.S; VALDEMAR, L; WANDERSON, R. Portable near infrared spectroscopy applied to quality control of Brazilian coffee. *Talanta*, 176, 56 – 68, **2018.**

CONCEIÇÃO, F. R.; MOREIRA, A. N.; BINSFELD, P. C. Detecção e quantificação de organismos geneticamente modificados em alimentos e ingredientes alimentares. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 1, p. 315-324, 2006.

DELPRETE, P.G; JARDIM, J.G. Systematics, taxonomy and floristics of Brazilian Rubiaceae: an overview about the current status and challenges. Rodriguésia. 63(1): 101-128. 2012.

DENG, Y.; WANG, Y.; ZHONG, G.; YU, G. Simultaneous quantitative analysis of protein, carbohydrate and fat in nutritionlally complete formulas af medical foods by near-infrared spectroscopy. *Infrared Physics & Technology*, 93, 124 – 129, **2018**.

DIAS, R.C.E; VALDERRAMA, P; MARÇO, P.H; SCHOLZ, M.B.M.S; EDELMANN, M; YERETZIAN, C. Quantitative assessment of specific defects in roasted ground coffe via infrared-photoacoustic spectroscopy. *Food Chemistry*, 255, 132 – 138, **2018**.

DIAS, R.C.E; YERETZIAN, C. Investigatig Coffe Samples by Raman Spectrocopy for Quality Control – Preliminary Study. *Internacional Journal of Experimental Spectroscopic Techniques*, 1 (2), 1 – 5, **2016**.

DOLCI, D; LUNARDI, G. Adoção de práticas de TI Verde nas organizações: um estudo baseado em minicasos. **Anais do Encontro de Administração da Informação (Enadi),** Bento Gonçalves, RS, Brasil, 4.

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

_____, **EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA.** Adequação de sistema de produção de café sombreado em Rondônia e Acre**. (2014). Disponível em: < www.embrapa.br/busca-de-projetos/-/projeto/205970/adequacao-de-sistema-de-producao-de-cafe-sombreado-em-rondonia-e-acre >. Acesso em: 04/02/2019.**

_____, EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2015). Disponível em: https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2574254/cafe-e-a-segunda-bebida-mais-consumida-no-brasil. Acesso em: 26/06/ 2019.

_____, EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA.

Ministério da Agricultura, Cultivo do Café Orgânico. **Cultivo de café orgânico**. 2004.

FERNANDES, A; DA SILVA, V. E.; PEREIRA, R. C. M. Fitogeografia do maciço de Baturité: uma visão sistêmica e ecológica. In: BASTOS, F. H. (org) **Serra de Baturité: uma visão integrada das questões ambientais**. Expressão gráfica e editora. Fortaleza, 2011.

FERREIRA, M. M.C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. 2015.

GORDILLO-DELGADO F; MARIN E; CORTÉS-HERNÁNDEZ D M; MEJIA-MORALES C; HERSCHEL, W. F. Investigation of the powers of the prismatic colours to heat and illuminate objects; with remarks, that prove the different refrangibility of radiant heat. To which is added, an inquiry into the method of viewing the sun advantageously, with telescopes of large apertures and high magnifying powers. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 90, p. 255-283, 1800. Disponível em: <http://rstl.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstl.1800.0014>. Acesso em: 26/06/2019.

GUTKOSKI, L. C. et al. Avaliação da composição química de milho seco e armazenado em silo tipo alambrado com ar natural forçado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 4, p. 879-885, out./dez. 2009.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos fisico-químicos para análise de alimentos**. Editção IV, 1ª edição digital, São Paulo, **2008.**

_____, INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. **Aspectos botâncios**. Disponível em: <http://www.ico.org/pt/botanical_p.asp >. Acesso em: 21/02/2018.

JUCÁ, L. **Pacoti** – história e memória. Fortaleza: Premius, 2014.

KITZBERGER, C. S.G et al. **Composição química de cafés árabica de cultivares tradicionais e modernas.** Pesq. agropec. bras., Brasília, v.48, n.11, p.1498-1506, nov. 2013. DOI: 10.1590/S0100-204X2013001100011.

MANCUSO, M.A.C; SORATTO, R.P; PERDONÁ.M.J; **Produção de café sombreado.** Colloquium Agrariae, v. 9, n.1 Jan-Jun. 2013, p. 31-44. DOI: 10.5747/ca.2013.v09.n1.a087.

MITTELMANN, A. et al. Análise dialélica do teor de óleo em milho. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 12, n. 2, p. 139-143, abr./jun. 2006.

MOREIRA I; SCARMINIO I S. Chemometric discrimination of genetically modified Coffea arabica cultivars using spectroscopic and chromatographic fingerprints. *Talanta*, 107, 416 – 422, **2013**.

MONTAGNINI, F; NAIR, P.K. Carbon sequestration: An underexploited environmental benefit of agroforestry systems. Agroforestry Systems. 61-62. 281-295. 10.1023/B:AGFO.0000029005.92691.79. (2004).

MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Quim. Nova**, Rio de Janeiro, Vol. 28, p. 5, 13 Abril 2005. ISSN 637- 641.

MORGANO, M. A. F.; C.G. FERRÃO, M. F.; FERREIRA, M. M. C. Determinação de açúcar total em café cru por espectroscopia no infravermelho próximo e regressão por mínimos quadrados parciais. **Química nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 5, Mar./Apr 2007. ISSN 346-350.

NASCIMENTO, F. R. do; SOUZA, M. J. N. de; CRUZ, M. L. B. da. *Diagnóstico Socioeconômico da Área de Proteção Ambiental da Serra de Baturité – Ceará.* Revista RA´E GA, Curitiba, n. 20, Editora UFPR, p. 19-33, 2010.

PASQUINI, C. Near Infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analyctical applications. Journal of the Brasilian Chemical Society, São Paulo, v.14, n.2,p.198-219,2003.

PASQUINI, C. Princípios da Espectroscopia no Infravermelho Próximo. *In:* PASQUINI, C. Espectroscopia no Infravermelho Próximo para Avaliar Indicadores de Qualidade Tecnológica e Contaminantes em Grãos. Brasilia, Embrapa, 13 – 30, 2018a.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives – A review. Analytica Chimica Acta, 1026, 8 – 36, 2018b.

PEREIRA, L.F.S. Espectroscopia no *NIR* e processamento de imagens digitais para classificação de mamão papaia (*carica papaya l.*) *golden.* Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP, 80p.2017.

POVIA, G.S. Determinação dos Parâmetros de Qualidade de Detergentes em Pó Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Próximo. Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP, 84p.2007.

REIS, N; FANCA, A.S.F; OLIVEIRA, L.S. Performance of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and chemometrics for detection of multiple adulterants in roasted and ground coffee. *LWT – Food Science and Technology*, 53, 395 – 401, **2013**.

REIS, N; FANCA, A.S.F; OLIVEIRA, L.S. Quantitative evaluation of multiple adulterants in roasted coffe by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) and chemometrics. *Talanta*, 115, 563 – 568, **2014**.

REVISTA CAFEICULTURA: **Taquaritinga do Norte PE, Maior produtora de café orgânico do Agreste** (2009). Disponível em: http://revistacafeicultura.com.br/?mat=40384. Acesso: 01/072019.

RIBEIRO, J. S.; FERREIRA, M. M. C.; SALVA, T. J. G. Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica. **Talanta**, n. 83, p. 7, November 2011. ISSN 1352–1358.

RIBEIRO, S. R. P; FILHO, F.D.R; RUFINO, M.S.M. O café orgânico e agroflorestal na serra de baturité-ceará. uma análise das dimensões sustentáveis, econômicas e socioambientais. R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 6, n. 3, p. 424-442, out./dez. 2017.

RIBESSI, R.L.; **Espectroscopia terahertz e infravermelho próximo: estudo comparativo entre técnicas e instrumentos aplicados à quantificação de espécies gasosas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP. 86p.2017.

ROSA, G.M. Análise química e atividade antioxidante de quarto amostras de café *(Coffea arabica)* comerciais. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Uberlândia, 116p.2010.

RESOLUÇÃO Nº 19, 05/04/2010. **Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo**. Encontrado em http://abic.com.br/src/uploads/2017/07/CONS_leg_resolucaosaa19.pdf. Acessado em

03/07/2019.

SACORAGUE, L.A. **Avaliação de Diferentes Regiões do Espectro do Infravermelho Próximo na Determinação de Parâmetros de Qualidade deCombustíveis Empregando Ferramentas Quimiométricas.** 2004. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SABIN, J.; FERRÃO, M.; FURTADO, J. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (ACP) e o método de classificação SIMCA. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 40, n. 3, p. 387-396, 1 set. 2004.

_____. SEBRAE, **Rota do café verde**. Disponível em: http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/ufs/ce/sebraeaz/rota-verde-do-cafe,75f678e27c28c510VgnVCM1000004c00210aRCRD. (2017). Acesso em: 01/07/2019.

SILVA, C. F. L. e et al. Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to assess protein and lipid contents in Avenal sativa L. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, [S.l.], v. 8, p. 127- 133, Feb. 2008.

SILVA, J.W.N. Descrição do sistema de cultivo do Café sombreado no Maciço de Baturité: um estudo de caso do Sitio São Roque, Mulungu-CE. **2016. 57 f. TCC (Graduação) - Curso de Agronomia, Instituto de Desenvolvimento Rural, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-brasileira, Redenção-Ceara, 2016.**

SILVA, F.E.S. Conservação da biodiversidade da serra de Baturité na perspectiva das unidades de conservação. Tese de doutorado-Universidade Estadual do Ceará-UECE. 221p. 2015.

SILVEIRA, F. G. Abordagem geométrica do método dos quadrados mínimos parciais com uma aplicação a dados de seleção genômica. Tese de doutorado- Universidade Federal de Lavras.178p. 2014.

SOUZA, André Marcelo de et al. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. Química Nova, 2012.

SOUZA, N. C. de; CAMPOS, R. T. **Análise de rentabilidade do café ecológico (*Coffea arabica*. L) da Apa de Baturité, Ceará**. 48ª SOBER, 2010.

_____, UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA- UNESP. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IRS). Disponível em: http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm. Acesso em: 25/06/2019.

VARELA, M. Granulometria. Disponível em: <https://docente.ifrn.edu.br/marciovarela/disciplinas/materiais-de-construcao/granulometria-1/granulometria> Acessado em: 16/02/2019.

WESTAD, F.; SCHMIDT, A.; KERMIT, M. Incorporating chemical band-assinment in near infrared spectroscopy regression models. *Journal Near Infrared Spectroscopy,* 16, 265-273, **2008**.

WILLIAMS, P. How it all began. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEAR INFRARED SPECTROSCOPY, 17., 2015, Foz do Iguassu. **Proceedings**… Campinas: International Council for Near Infrared Spectroscopy, 2015. p. 128-132. Disponível em: <https://proceedings.galoa.com.br/NIR/papers/how-it-all-began>. Acesso em: 26 ago. 2019.

WORKMAN JUNIOR, J. WEYER, L. **Practical Guide and spectral Atlas for Interpretive Near- Infrared Spectrospy.** Second Edition. 2012.