



KATIANY MANSUR TAVARES

**DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM CAFÉ
TORRADO E MOÍDO POR
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
E ANÁLISE SENSORIAL**

LAVRAS - MG

2012

KATIANY MANSUR TAVARES

**DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM CAFÉ RIADO TORRADO E
MOÍDO POR ESPECTROSCÓPIA NO INFRAVERMELHO E ANÁLISE
SENSORIAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Rosemary Gualberto Fonseca Alvarenga Pereira

LAVRAS - MG

2012

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Tavares, Katiany Mansur.

Detecção de adulteração em café riado torrado e moído por
espectroscopia no infravermelho e análise sensorial / Katiany Mansur
Tavares. – Lavras : UFLA, 2012.

109 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.

Orientador: Rosemary Gualberto F. A. Pereira.

Bibliografia.

1. *Coffea arabica* L. 2. Fraude. 3. Método de detecção. 4. Bebida. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 663.93028

KATIANY MANSUR TAVARES

**DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM CAFÉ RIADO TORRADO E
MOÍDO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E ANÁLISE
SENSORIAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 27 de fevereiro de 2012.

Dra. Ana Carla Marques Pinheiro UFLA

Dr. Cleiton Antônio Nunes UFLA

Dra. Mírian Pereira Rodarte UFJF

Orientadora

Dra. Rosemary Gualberto Fonseca Alvarenga Pereira

Coorientadores

Dra. Ana Carla Marques Pinheiro

Dr. Cleiton Antônio Nunes

LAVRAS – MG

2012

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder saúde e força para alcançar esta conquista.

À Universidade Federal de Lavras, pela formação e aprendizado.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

À professora Rosemary Gualberto F. A. Pereira, pela oportunidade de desenvolver este trabalho e pelos valiosos ensinamentos.

À professora Ana Carla Marques Pinheiro, pela contribuição para a realização e interpretação da análise sensorial.

Ao professor Cleiton Antônio Nunes, pela colaboração para a realização e interpretação das análises no infravermelho.

À professora Mírian Pereira Rodarte, pelos ensinamentos e pela colaboração na minha formação profissional.

Ao professor Mário César Guerreiro, pela contribuição para a realização deste trabalho.

Aos amigos do Pólo de Tecnologia em Qualidade do Café, em especial Vanderley, Miriam, Adriene, Fernanda, Bruno, Emanuelle, Jordana e Edson, pela amizade e pelo trabalho em equipe!

Às laboratoristas Tina, Flávia e Cidinha, que me auxiliaram na realização das análises.

Às amigas Cris, Sandra, Emilene, Gislaine e Ariana, que sempre estiveram ao meu lado.

À minha família, em especial meus pais, Pedro e Sandra; tia Alzira e ao Ednaldo, pelo carinho, companheirismo e compreensão.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho!

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a viabilidade da utilização de espectroscopia na região do infravermelho médio para identificar adulterações no café torrado e moído (*Coffea arabica* L.) classificado como riado e determinar o limiar de detecção (threshold) da adição de diferentes adulterantes (palha melosa, milho e casca) na bebida de café. As amostras de café classificado como riado e adulterantes foram torradas separadamente no ponto de torração médio escuro. Depois de moídas, foram adulteradas com palha melosa, casca ou milho, sendo estes adulterantes utilizados em diferentes concentrações. Para as análises espectroscópicas, as amostras de café foram adulteradas com 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% e 50% de cada adulterante (casca, milho e palha melosa) e as amostras puras também foram analisadas para efeito de comparação dos espectros. As amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho médio, associada aos métodos quimiométricos de PCA e PLS-DA, no intuito de discriminar as amostras adulteradas, e por PLS para a construção de um modelo para prever o percentual de adulterante presente nas amostras. Os modelos construídos para a discriminação das amostras adulteradas pela adição de milho foram os que apresentaram os melhores resultados. Para a análise sensorial, as amostras foram adulteradas com 0%, 1%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% dos adulterantes. Os testes sensoriais foram realizados com 22 provadores selecionados por meio de testes triangulares e análise sequencial de Wald, no Laboratório de Análise Sensorial, em várias sessões, seguindo o delineamento completo balanceado. Os provadores avaliaram cada amostra de café adulterado em contraste com o café puro, em três repetições. Os dados foram analisados por meio de análise de regressão. O *threshold* para a casca foi de 13,41%; para a palha melosa, 25,12% e para o milho, 10,46%, sendo, portanto, estas as quantidades mínimas de cada adulterante capazes de provocar um estímulo de percepção nos provadores selecionados. Os principais atributos sensoriais citados pelos provadores que discriminaram as amostras de café adulteradas foram o sabor, o aroma e a cor.

Palavras-chave: Café. Adulterante. Análise Sensorial. Espectroscopia no infravermelho.

ABSTRACT

This study was developed for the purpose of evaluating the viability of the use of spectroscopy in the mid-infrared region to identify adulterations in roasted and ground coffee (*Coffea arabica* L.), classified as “riado”, and determine the detection threshold upon addition of different adulterating substances (sticky husk, corn and hulls) in the coffee beverage. Coffee samples classified as “riado” and adulterating substances were roasted separately to the point of medium dark roast. After roasting, the coffee samples were adulterated with sticky husk, hulls or corn, with these substances being used at different concentrations. For the spectroscopic analyses, the coffee samples were adulterated with 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 and 50 % of each adulterating substance (hulls, corn and sticky husk), and the pure samples were also analyzed for the purpose of comparison of the spectra. The samples were analyzed by mid-infrared spectroscopy in association with the chemometric methods of PCA and PLS-DA for the purpose of differentiating the adulterated samples, and by PLS for creating a model to predict the percentage of adulterating substance in the samples. The models constructed for differentiation of the samples adulterated by the addition of corn were those that exhibited the best results. For sensorial analysis, the samples were adulterated with 0, 1, 10, 20, 30, 40 and 50% of adulterating substances. Sensorial tests were performed with 22 coffee tasters selected by means of triangular tests and Wald Sequential Analysis in the Sensorial Analysis Laboratory in various sessions according to fully balanced design. The coffee tasters evaluated each adulterated coffee sample in contrast with pure coffee in 3 replications. Data were analyzed by means of regression analysis. The threshold for hulls was 13.41%, for sticky husk 25.12% and for corn 10.46%; these were thus the minimum quantities of each adulterating substance capable of provoking a stimulus of perception in the coffee tasters selected. The main sensorial attributes cited by the coffee tasters that differentiated the adulterated coffee samples were flavor, aroma and color.

Keywords: Coffee. Adulterating. Sensorial Analysis. Infrared Spectroscopy.

LISTA DE GRÁFICOS

CAPÍTULO 2

Gráfico 1	Espectros no infravermelho de amostras de café e adulterantes puros, antes do processo de torração.....	64
Gráfico 2	Espectros no infravermelho das amostras de café e adulterantes puros, após o processo de torração.....	65
Gráfico 3	Gráfico de escores das amostras de café puras e adulteradas com diferentes percentuais de cascas do fruto do cafeeiro	67
Gráfico 4	Gráfico de escores das amostras de café puras e adulteradas com diferentes percentuais de milho	68
Gráfico 5	Gráfico de escores das amostras de café puras e adulteradas com diferentes percentuais de palha melosa	69
Gráfico 6	Gráfico de escores das amostras de café puras e adulteradas com diferentes percentuais dos adulterantes (casca, milho e palha melosa)	70
Gráfico 7	Correlação entre as classes reais e previstas pelo modelo PLS-DA, para as amostras de calibração	73
Gráfico 8	Correlação entre os percentuais de casca adicionados e previstos pelo modelo PLS, para as amostras de café adulteradas	77
Gráfico 9	Correlação entre os percentuais de milho adicionados e previstos pelo modelo PLS, para as amostras de café adulteradas	78
Gráfico 10	Correlação entre os percentuais de palha melosa adicionados e previstos pelo modelo PLS, para as amostras de café adulteradas	79

CAPÍTULO 3

Gráfico 1	Resultado da análise sensorial de café adulterado com diferentes percentuais de casca, milho e palha melosa, segundo a metodologia proposta por Salo (1970). As equações da reta são $(0,0211x - 0,0002x^2)$ para a casca, $(0,0271x - 0,0003x^2)$ para o milho e $(0,0117x - 0,0001x^2)$ para a palha melosa; o valor do R^2 ajustado foi de 0,9625	95
Gráfico 2	Análise de componentes principais (PCA) dos atributos sensoriais utilizados na discriminação das amostras de café adulteradas com diferentes percentuais de cascas de café.....	98
Gráfico 3	Análise de componentes principais (PCA) dos atributos sensoriais utilizados na discriminação das amostras de café adulteradas com diferentes percentuais de milho.....	100

Gráfico 4 Análise de componentes principais (PCA) dos atributos sensoriais utilizados na discriminação das amostras de café adulteradas com diferentes percentuais de palha melosa 101

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estrutura do fruto do cafeeiro	20
----------	--------------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1	Teores (%) de alguns constituintes de grãos crus e torrados do café arábica.....	22
Tabela 2	Composição química da casca do fruto do cafeeiro	27

CAPÍTULO 2

Tabela 1	Monitoramento do processo de torração das amostras	60
Tabela 2	Parâmetros de desempenho do modelo pls-da para a casca, palha melosa e milho	72
Tabela 3	Parâmetros de desempenho do modelo pls para casca, palha melosa e milho, para estimativa do percentual de adulterante nas amostras	75

CAPÍTULO 3

Tabela 1	Monitoramento do processo de torração das amostras	89
----------	--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria do Café
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional da Vigilância Sanitária
COEP	Comitê de Ética em Pesquisas com Seres Humanos
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ICS	Sociedade Internacional de Quimiometria
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
OIC	Organização Internacional do Café
PCA	Análise de Componentes Principais
PLS	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais
PLS-DA	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1	14
1	INTRODUÇÃO GERAL	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Importância econômica do café	17
2.2	Qualidade do café	18
2.2.1	Composição química do café	20
2.2.2	Processo de torração	22
2.3	Fraudes no café torrado e moído	24
2.4	Principais adulterantes utilizados na adulteração de café torrado e moído	26
2.4.1	Resíduos sólidos do beneficiamento do café natural	26
2.4.2	Milho	27
2.5	Métodos para detecção de fraudes no café torrado e moído	29
2.5.1	Espectroscopia no infravermelho	33
2.6	Quimiometria	36
2.6.1	Análise por componentes principais (PCA)	37
2.6.2	Análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)	39
2.6.3	Análise de regressão por mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA)	40
2.7	Análise sensorial	41
2.7.1	Teste triangular	43
2.7.2	Threshold	43
	REFERÊNCIAS	45
	CAPÍTULO 2 Espectroscopia no infravermelho médio para a detecção de adulteração em café torrado pela adição de cascas, palha melosa e milho	55
1	INTRODUÇÃO	57
2	MATERIAL E MÉTODOS	60
2.1	Obtenção e preparo das amostras	60
2.2	Análise por espectroscopia no infravermelho com reflectância total atenuada (ATR)	61
2.2.1	Adulteração das amostras	61
2.2.2	Realização das análises	61
2.3	Organização dos dados espectrais	61
2.4	Análise das componentes principais (PCA)	62

2.5	Regressão por mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA).....	62
2.6	Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).....	62
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.1	Discriminação das amostras adulteradas por PCA	66
3.2	Discriminação entre amostras de café puro e adulteradas por PLS-DA	71
3.3	Estimativa do percentual de adulteração por PLS	74
4	CONCLUSÃO	80
	REFERÊNCIAS	81
	CAPÍTULO 3 Análise sensorial e determinação do <i>threshold</i> para a detecção de adulteração do café	84
1	INTRODUÇÃO	86
2	MATERIAL E MÉTODOS	89
2.1	Obtenção e preparo das amostras	89
2.2	Seleção dos provadores.....	90
2.3	Adulteração das amostras	90
2.4	Preparo da bebida	91
2.5	Análise sensorial	91
2.6	Determinação do <i>threshold</i>	91
2.7	Delineamento experimental e análise estatística	92
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
3.1	Determinação do <i>threshold</i>	94
3.2	Atributos sensoriais que contribuíram para discriminação das amostras adulteradas.....	98
4	CONCLUSÃO	103
	REFERÊNCIAS	104

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

A descoberta de adulteração de produtos alimentícios aconteceu no século XVIII, desencadeando a demanda por estudos para o desenvolvimento de ferramentas analíticas para a identificação e a quantificação dessas adulterações.

As fraudes no setor alimentício ocorrem, principalmente, em produtos com alto valor agregado e com características físicas que favoreçam as adulterações (CORDELLA et al., 2002; FUGEL; CARLER; SCHIEBER, 2005; OLIVEIRA et al., 2009; PAULI; VALDERI; NIXDORF, 2011). A detecção da adulteração fraudulenta ou acidental de alimentos é de grande interesse para a indústria e as autoridades reguladoras, que exigem métodos laboratoriais adequados para o monitoramento da qualidade e da segurança alimentar dos produtos (BRIANDET; KEMSLEY; WILSON, 1996a).

O café é um dos produtos de maior comercialização no mercado nacional e internacional, e sua bebida é apreciada por diversas classes de consumidores devido ao seu sabor e aroma peculiares. Seu consumo também tem sido associado aos efeitos fisiológicos benéficos à saúde, como, por exemplo, o efeito estimulante e a atividade antioxidante (ABRAHÃO et al., 2008; RODARTE et al., 2009). O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café e seu cultivo e industrialização geram um grande número de empregos e divisas para o país. O consumo de café tem aumentado nos últimos anos, sendo este aumento relacionado aos avanços na busca por um produto de melhor qualidade (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ - ABIC, 2011a).

O café apresenta alto valor econômico, tornando-o atrativo para práticas fraudulentas pela adição de outras substâncias (PAULI; VALDERI; NIXDORF, 2011). Normalmente, os materiais utilizados para adulterar o café são de baixo

custo, disponíveis em grande quantidade e semelhantes ao café após a torração e moagem. No Brasil, as substâncias encontradas com maior frequência no café torrado e moído são os resíduos do beneficiamento dos frutos do cafeeiro (cascas e palhas), além de milho, soja, centeio, cevada e açúcar caramelizado, entre outras (ASSAD et al., 2002).

A adulteração do café prejudica sua qualidade sensorial, causando danos ao consumidor, sejam eles de ordem econômica ou, até mesmo, de saúde. Somente no período de julho a outubro de 2011, a Associação Brasileira da Indústria de Café, a ABIC, coletou 521 amostras de café torrado e moído para verificação da pureza e foram detectadas adulterações em 108 amostras, com percentuais de até 10% de milho, 11,75% de cascas e paus e 18,29% de adulteração (14,29% de milho e 4% de cascas e paus), adicionadas ao produto (ABIC, 2011e).

Um dos principais problemas encontrados na detecção de fraudes no café refere-se aos métodos analíticos empregados, pois, geralmente, são demorados, subjetivos e apresentam resultados discordantes. O método utilizado para a detecção de impurezas no café torrado e moído baseia-se em técnicas de microscopia ótica, após tratamento da amostra com solvente orgânico, secagem e tamização (processo de separação de sólidos), sendo, portanto um método subjetivo e que exige bastante experiência do analista (ASSAD et al., 2002).

Diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de otimizar métodos para a detecção de impurezas no café torrado e moído, porém, os mesmos ainda apresentam problemas, como subjetividade, alto custo da análise, demanda de profissional experiente para a realização da análise ou grande tempo para a preparação das amostras.

A classificação oficial da bebida do café é realizada após a degustação da amostra por provadores treinados que podem enquadrá-la em classes superiores, como estritamente mole, mole e apenas mole, classe intermediária,

como bebida dura ou classes inferiores, como bebida riada, rio e rio zona (BRASIL, 2003).

As indústrias que adotam as práticas fraudulentas utilizam como matéria-prima cafés de pior qualidade que, pelo baixo valor econômico, são adquiridos por grande parcela da população. Essas práticas causam danos econômicos ao consumidor e comprometem a qualidade sensorial do café. A análise sensorial é uma ferramenta importante na determinação do grau de aceitação ou rejeição dos alimentos em diversas etapas do seu processamento (MININ, 2006). São utilizados testes de sensibilidade ou *thresholds* para medir a capacidade dos provadores em determinar o ponto no qual concentrações de ingredientes podem ser detectadas e avaliar a qualidade sensorial do alimento (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 2007).

A espectroscopia na região do infravermelho próximo e médio tem sido amplamente utilizada como ferramenta analítica rápida e precisa na determinação de diversos constituintes em alimentos (ALESSANDRINI et al., 2008; MORGANO et al., 2007; PILLONEL et al., 2003).

O desenvolvimento e a aplicação de métodos rápidos e precisos para a detecção e a quantificação dos adulterantes contribuiriam de forma relevante para a minimização ou, mesmo, a eliminação das fraudes em café.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a viabilidade da utilização da espectroscopia no infravermelho médio, associada a métodos quimiométricos, para a detecção de adulterantes em café e avaliar o efeito da adição de três adulterantes (casca, milho e palha melosa) nas características sensoriais do café riado.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Importância econômica do café

O Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo responsável por cerca de 30% do mercado internacional, volume equivalente à soma dos outros seis maiores produtores. O país se destaca como o segundo maior consumidor, precedido apenas pelos Estados Unidos (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2011).

Estima-se que a produção de café no país, em 2011, foi de 43 milhões de sacas. A produção de café arábica representa 74% da produção nacional, que tem como maior produtor o estado de Minas Gerais, com 68% do total, ou seja, 21,88 milhões de sacas beneficiadas (CONAB, 2011).

As principais regiões produtoras de café estão concentradas no centro-sul do país, sendo os estados de Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo e Paraná os que mais se destacam. A produção de café arábica se concentra nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Bahia e parte do Espírito Santo. Já a produção de café robusta está concentrada, principalmente, no Espírito Santo e em Rondônia (ABIC, 2011b).

O café (*Coffea arabica* L.) tem se destacado como um importante produto de exportação brasileira, pois está incluído no hábito alimentar da população de diversos países. Sua produção vem passando por transformações tecnológicas que têm como objetivo agregar valores qualitativos ao produto destinado tanto ao mercado interno como externo.

O café robusta também é exportado, porém, em menor quantidade, quando comparado ao café arábica. No ano de 2011, a exportação do café arábica foi de 2.375.588 sacas de 60 kg, enquanto a exportação de robusta foi de

48.838 sacas de 60 kg de café (ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ - OIC, 2012).

A exportação do café e de produtos alimentícios deve se adequar aos programas de qualidade estabelecidos por acordos políticos internacionais (SANTOS; CHALFOUN; PIMENTA, 2009). Em particular, a garantia da qualidade de cafés torrados tem chamado a atenção como um dos meios de controlar e prevenir adulterações.

2.2 Qualidade do café

A qualidade do café pode ser definida como um conjunto de atributos físicos, químicos, sensoriais e higiênico-sanitários que proporcionam aos seus consumidores prazer e segurança ao degustá-lo. O sabor e o aroma do café são os critérios mais importantes para avaliar sua qualidade e são influenciados por diversos fatores envolvidos no cultivo, na pós-colheita e na industrialização (MENDONÇA; FRANÇA; OLIVEIRA, 2009).

O fato de sua bebida ser apreciada por milhões de consumidores em todo o mundo está diretamente ligado à qualidade dos grãos de café, pois ela afeta as características sensoriais (aroma e sabor) do produto. O café de boa qualidade requer cuidados especiais durante as fases da pré-colheita, colheita e pós-colheita, pois diversos fatores podem ocasionar alterações que influenciam a qualidade do produto final. Existem inúmeras pesquisas dos processos produtivos e industriais visando à obtenção de cafés de melhor qualidade, porém, o café torrado no Brasil tem sido considerado de baixa qualidade, devido à presença de grãos defeituosos, entre outras substâncias que depreciam a qualidade de sua bebida (MENDONÇA et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009).

A Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC) foi criada em 1973 com o objetivo de coordenar e reivindicar os interesses da indústria cafeeira e

dos sindicatos do setor. Desde a sua criação enfrenta o desafio de oferecer para o consumidor brasileiro melhor qualidade e garantia da pureza, ocasionando aumento de consumo e preço justo para o café (ABIC, 2011f).

Em agosto de 1989, foi lançado o Programa Permanente de Controle de Pureza de Café, com o objetivo de resgatar a credibilidade do produto e desenvolver um programa, junto ao consumidor, despertando-o para uma nova mentalidade baseada na qualidade dos produtos. O “selo de pureza ABIC” tem como principal objetivo garantir a qualidade higiênico-sanitária do produto que está sendo comercializado. O controle permanente de utilização do selo é exercido mediante coleta de amostras do fabricante nos pontos de comercialização, para análise e verificação das condições técnicas de fabricação e de qualidade do produto. A coleta de amostras de café para a verificação das normas de pureza do produto é feita periodicamente. A mistura de elementos estranhos ao café, tais como milho, açúcar, centeio, soja, cevada e cascas, entre outros, é considerada infração gravíssima e a penalidade correspondente é o cancelamento do uso do “Selo de Pureza ABIC” (ABIC, 2011f).

A garantia da qualidade de cafés torrados tem chamado a atenção como um dos meios de controlar e prevenir a adulteração do café e também dada a grande diferença no preço de venda final, que depende de uma gama extensiva de fatores, inclusive a variedade do café e a origem geográfica. As duas variedades de significação econômica no comércio mundial de café são o arábica (*Coffea arabica* L.) e o robusta (*Coffea canephora* Pierre). O arábica é considerado de qualidade superior e contribui com mais de 70% da produção de café do mundo. Assim, é vendido a um de duas a três vezes o do robusta, devido ao seu sabor diferenciado e à melhor qualidade da bebida (PIZARRO et al., 2007; SPANIOLAS et al., 2006).

No Brasil, a qualidade do café é avaliada de acordo com a classificação por tipo ou a quantidade de defeitos, as características de qualidade do produto e

o tipo de bebida (COMO..., 2008). A classificação oficial da bebida do café é realizada por provadores treinados e credenciados pelo Ministério da Agricultura que degustam a amostra e, de acordo com seus atributos sensoriais, podem enquadrá-la em classes superiores, como estritamente mole, mole e apenas mole, classe intermediária como a bebida dura, ou classes inferiores, como bebida riada, rio e rio zona (BRASIL, 2003).

2.2.1 Composição química do café

O fruto do cafeeiro é constituído de casca (exocarpo), polpa mais mucilagem ou goma (mesocarpo), pergaminho (endocarpo), película prateada (perisperma) e semente (endosperma), que constitui o grão propriamente dito (CLARKE; MACRAE, 1985).

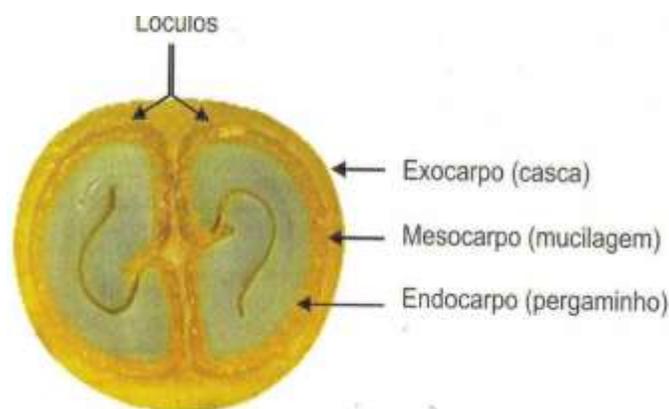


Figura 1 Estrutura do fruto do cafeeiro

Fonte: Borém et al. (2008, p. 23)

A composição química do grão é influenciada por diversos fatores genéticos, ambientais e culturais, e também pelos métodos de colheita,

processamento, armazenamento, torração e moagem, que podem afetar diretamente a qualidade da bebida. O café tem uma grande variedade de minerais, como potássio (K), magnésio (Mg), zinco (Zn), e ferro (Fe), aminoácidos (alanina, arginina, asparagina, cisteína, ácido glutâmico, glicina, histidina, isoleucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, tirosina e valina), lipídeos (triglicerídeos e ácidos graxos livres) e açúcares (sacarose, glicose, frutose e polissacarídeos). Possui também a niacina (vitamina do complexo B), a cafeína e os ácidos clorogênicos. Dentre esses compostos, apenas a cafeína é termoestável, ou seja, não é destruída com a torração excessiva. As demais substâncias, como aminoácidos, açúcares, lipídeos, niacina e os ácidos clorogênicos, são preservadas, formadas ou destruídas durante o processo de torração (ABIC, 2011c).

O grão verde é composto, principalmente, de carboidratos e proteínas. Possui, portanto, um potencial significativo para a ocorrência de reações de Maillard (essencialmente entre açúcares redutores já presentes ou derivados da inversão parcial da sacarose e aminoácidos). Açúcares redutores são, aparentemente, formados primeiro e reagem rapidamente, de forma que a quantidade total de açúcares decresce à medida que a torração atinge o seu fim. As reações dos açúcares, desidratação e polimerização, formam compostos de alto peso molecular, solúveis e insolúveis em água. A formação de CO₂ e de outras substâncias voláteis, bem como a perda de água, é responsável por 2% a 5% da perda de peso seco na torração (FRANÇA et al., 2005).

A composição química do café (Tabela 1) varia de acordo com a espécie e com o grau de torração, contribuindo para que os grãos crus, quando submetidos aos tratamentos térmicos, forneçam bebidas com características sensoriais diferenciadas (CLARKE, 2003).

Tabela 1 Teores (%) de alguns constituintes de grãos crus e torrados do café arábica

Constituintes	Composição média (%)	
	Grão cru	Grão torrado
Cafeína	0,9-1,2	1,0-1,3
Trigonelina	1,0-1,2	0,5-1,0
Cinzas	3,0-4,2	3,0-4,5
Ácidos clorogênicos	5,5-8,0	2,5-4,5
Outros ácidos	1,5-2,0	1,0-2,4
Sacarose	6,0-8,0	0,0
Açúcares redutores	0,1-1,0	0,2-0,3
Polissacarídeos	44,0-55,0	24,0-39,0
Proteínas	11,0-13,0	7,8-10,4
Aminoácidos	0,5	0,0
Lipídeos	14,0-16,0	14,0-20,0
Sólidos solúveis	23,8-27,3	26,8-30,1

*Fonte: Adaptado de Illye Viani(1995)

Os açúcares também estão relacionados com a qualidade da bebida e as quantidades desses componentes dependem, principalmente, da espécie e do local de cultivo do cafeeiro, além do estágio de maturação dos frutos (BORÉM et al., 2008).

Os ácidos clorogênicos contribuem para a formação do sabor e do aroma do café, além de terem propriedades fisiológicas e farmacológicas relacionadas à saúde humana, como a atividade antioxidante (ABRAHÃO et al., 2008). Esses ácidos sofrem intensa degradação térmica durante o processamento dos grãos, gerando uma série de compostos voláteis, importantes para o "flavor" da bebida, como, por exemplo, os compostos fenólicos.

2.2.2 Processo de torração

A torração é uma das etapas mais importantes na produção e na industrialização do café, pois será responsável pela cor, aroma e sabor característicos do produto (ILLY; VIANI, 2005).

Este processo pode ser dividido em três etapas: secagem, em que a umidade do grão é eliminada; a fase da torração, na qual ocorrem várias reações pirolíticas, originando compostos responsáveis pelo sabor e arrefecimento, em que, depois de concluída a torração, o café é colocado na temperatura ambiente (ILLY; VIANI, 2005).

O ponto de torração pode ser determinado de várias maneiras, como tempo, temperatura final do grão, colorimetria e por discos com padrões de coloração, mas a mais conhecida é a utilização dos discos de Agrtron (MELO, 2004).

Segundo Borges et al. (2004), os grãos de café sofrem alterações físicas durante a torração. Entre estas mudanças, as mais evidentes são a modificação da cor dos grãos, variando de marrom-claro para torração suave até quase preto para torração forte e o aumento de volume dos grãos, com perda de massa simultânea, resultando em um decréscimo significativo na densidade dos grãos. Com base nesses fatores, na prática industrial de torração de café, o grau de torração é comumente medido pela cor ou pela perda de massa que ocorre durante o processo. A redução da massa é consequência da perda de umidade e de uma fração de material orgânico volatilizado durante o processo pirolítico.

Os mecanismos que ocorrem durante a torração do café são extremamente complexos. Eles envolvem as reações de *Maillard* ou não enzimáticas; degradação de aminoácidos sulfurosos, hidroxiaminoácidos e prolina; degradação da trigonelina, de açúcares, de ácidos fenólicos, de lipídeos e interação de produtos intermediários (MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999).

Algumas torrefadoras, com a intenção de encobrir a fraude ou uso de cafés de qualidade inferior, torram excessivamente o café; outras utilizam a torração excessiva, alegando preferência do mercado consumidor. Desde que estejam no mesmo grau de torração do café, estas substâncias são mascaradas pela absorção do óleo e aderência das partículas mais finas de café torrado e

moído à sua superfície, tornando difícil seu reconhecimento sem o auxílio de métodos analíticos especiais (ASSAD et al., 2002).

2.3 Fraudes no café torrado e moído

A detecção de adulteração fraudulenta ou acidental em alimentos é uma difícil tarefa das autoridades reguladoras, visando o controle de qualidade e a segurança alimentar em todo país. Métodos de laboratório satisfatórios para este propósito são requeridos pela indústria de alimentos para monitorar a qualidade de seus produtos, como também por agências de governo que desejam inspecionar a complacência legal desses produtos (BRIANDET; KEMSLEY; WILSON, 1996b; WANG et al., 2009).

Considera-se como adulteração a mistura intencional ou não de substâncias “estranhas” ao café, ou seja, qualquer material que não seja café em quantidade superior a 1%. A adição de cereais como o milho e a cevada ao café deve ser considerada uma adulteração (ASSAD et al., 2002).

A adulteração com intenção de enganar, normalmente, é realizada com a adição de produtos mais baratos e materiais que são normalmente difíceis de serem descobertos pelos consumidores e por meio de rotina simples de técnicas analíticas (OLIVEIRA et al., 2009).

No Brasil, os principais materiais utilizados para fraudar o café são o milho, a cevada, o centeio e o trigo (AMBONI; FRANCISCO; TEIXEIRA, 1999), além de cascas e paus provenientes do beneficiamento do café, devido ao seu baixo valor econômico, grande disponibilidade e certa similaridade ao café (ARETHA, 2009; ASSAD et al., 2002; SANTOS, 2005).

A presença de outras substâncias adicionadas ao café altera sua qualidade, acarretando em danos ao consumidor, tanto de ordem econômica ou, até mesmo, a sua saúde (AMBONI; FRANCISCO; TEIXEIRA, 1999). A

adulteração do café pode ocorrer nas diversas etapas da cadeia produtiva, desde a colheita até a xícara e, para garantir sua pureza e qualidade aos consumidores, os órgãos de fiscalização precisam ser mais rigorosos.

A ABIC considera a adulteração um dos mais sérios problemas que afetam qualidade de café brasileiro. A adulteração de café pela adição de cereais é uma prática aparentemente difundida no Brasil e o milho é considerado o adulterante mais utilizado, provavelmente devido ao seu baixo custo comparado ao café. Isso se deve à falta de métodos rápidos e seguros para a detecção de contaminação em café comercial (JHAM et al., 2007).

O selo de pureza criado pela ABIC, em 1989, não garante ao consumidor a qualidade quanto aos aspectos sensoriais da bebida. Assim, posteriormente, a ABIC criou, em 2004, o Programa de Qualidade do Café (PQC), cuja finalidade é informar ao consumidor a qualidade do café que está sendo vendido, além do tipo de grão que está sendo utilizado por todas as marcas (ABIC, 2011d).

Apesar do trabalho realizado pela ABIC, as adulterações no café não deixaram de ocorrer e outros órgãos, como a Agência Nacional da Vigilância Sanitária (ANVISA), têm estabelecido normas para a garantia de qualidade do café torrado e moído. A legislação da ANVISA, do Ministério da Saúde, por meio da Portaria 377, de 26 de abril de 1999, que vigorou até 2005, admitia um teor máximo de 1% de cascas e paus como impureza. Porém, essa Portaria foi revogada pela Resolução nº 277 de 2005 e não determina mais nenhum limite para impurezas (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA, 2005).

Para minimizar o problema das fraudes em café, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabeleceu a Instrução Normativa nº 16, de 24 de maio de 2010, que visa à garantia de qualidade para o café torrado em grão e café torrado e moído. Segundo esta Instrução Normativa,

o percentual máximo em conjunto de impurezas (cascas e paus), sedimentos (pedras, torrões e areias) e matérias estranhas (milho, centeio, açúcar, cevada, sementes de açaí, etc.) permitido no café torrado em grão e torrado e moído é de 1%. Isoladamente, o percentual de substâncias estranhas permitido no café é de 0,1%. Quando forem detectados níveis de impurezas acima de 1%, o café será considerado “fora de tipo” e, se o conjunto de impurezas for igual ou superior a 1,3%, o café será desclassificado (BRASIL, 2010).

2.4 Principais adulterantes utilizados na adulteração de café torrado e moído

2.4.1 Resíduos sólidos do beneficiamento do café natural

O beneficiamento do café por via seca (natural) gera um grande número de resíduos, podendo chegar a aproximadamente 50% do peso do café em coco, cujo destino e utilização tem sido alvo de diversos estudos. No Brasil, a forma de preparo do café mais utilizada é o natural, em que o fruto de café é seco ao sol, ou em pré-secadores ou, ainda, em secadores artificiais, resultando em resíduos formados por cascas e pergaminho (VILELA et al., 2001).

As cascas são fragmentos da palha melosa, de diversos tamanhos, provenientes da má regulagem da máquina de beneficiamento do grão, sendo ambas provenientes do processamento natural do café (BRASIL, 2003).

A principal característica da palha melosa de café em relação à casca seca é a ausência do pergaminho, um componente fibroso, o que torna os nutrientes melhor aproveitados na alimentação de suínos, embora apresente altos teores de fibra e fatores antinutricionais (polifenóis, taninos e cafeína) que podem limitar sua utilização em função da baixa digestibilidade dos seus nutrientes. É composta por mesocarpo (mucilagem) e epicarpo (casca), sendo

obtida pelo beneficiamento do café oriundo do processamento natural (OLIVEIRA, 2001).

Na composição da casca (seca) do café predominam os carboidratos insolúveis destacando a celulose e a hemicelulose que, juntamente com outros compostos, como ceras e ligninas, formam uma barreira protetora contra injúrias e dificultam a saída de água durante a etapa de secagem (CARVALHO, 1998). A composição química da casca do café com pergaminho encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 Composição química da casca do fruto do cafeeiro

Constituintes químicos*	Percentuais
Matéria seca	87,7-89,7
Proteína bruta	10,3-11,4
Fibra detergente neutro	48,4-51,7
Fibra detergente ácido	33,0-42,0
Extrato etéreo	1,8-1,9
Cálcio	0,21-0,43
Fósforo	0,09- ,12

*Composição química da casca do fruto do cafeeiro segundo trabalhos de Barcelos, Andrade e Tiesenhausen (1997a, 1997b)

A casca e a palha melosa têm sido muito utilizadas para adulterar o café devido à grande semelhança com o café, após torradas e moídas e também por estarem disponíveis em grande quantidade. Muitos estudos têm sido realizados no intuito de agregar valor a este resíduo e evitar seu uso inadequado como no caso das adulterações (ARETHA, 2009; PARRA et al., 2008; VEGRO; CARVALHO, 1994).

2.4.2 Milho

O milho, *Zea mays*, é um dos principais cereais cultivados no mundo inteiro (desde o norte do Canadá ao Sul da Argentina e nas mais variadas altitudes). É largamente utilizado na nutrição humana e animal devido ao seu

valor nutritivo e ao seu potencial de produção, o que lhe atribui um relevante papel na economia e na sociedade. O milho é um produto básico para centenas de produtos em vários segmentos desde a indústria alimentícia até a indústria de plásticos ou combustíveis. No entanto, é como matéria-prima de rações que é mais utilizado, devido ao seu valor energético (DOURADO NETO; FRANCELLI, 2000).

O Brasil é um dos maiores produtores de milho do mundo, ocupando a terceira posição em área colhida, com 14 milhões de ha, sendo superado apenas por Estados Unidos e China, com 30 e 26 milhões de hectares, respectivamente. Apesar de o Brasil se encontrar entre os três maiores produtores, não se destaca entre os países com maior nível de produtividade, devido ao grande número de pequenos produtores que cultivam esse cereal (CONAB, 2011).

O milho tem sua importância econômica caracterizada pelas diversas formas de utilização, que vão desde a alimentação animal até a indústria de alta tecnologia. O uso do milho em grão como alimentação animal representa a maior parte do consumo desse cereal, isto é, cerca de 70% no mundo. Nos Estados Unidos, cerca de 50% destina-se a esse fim, enquanto, no Brasil, pode variar de 60% a 80%, dependendo da fonte da estimativa (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2011).

Apesar de o milho não ter uma participação muito grande na alimentação humana, o uso deste cereal constitui um fator nutritivo importante em regiões com baixa renda. Em algumas regiões, o milho constitui a ração diária de alimentação. Por exemplo, no nordeste do Brasil, o milho é a fonte de energia para muitas pessoas que vivem no semiárido. Outro exemplo está na população mexicana, que tem no milho o ingrediente básico para sua culinária (EMBRAPA, 2011).

Geralmente, os grãos de milho são amarelos ou brancos, e podem ser considerados os maiores grãos entre os demais cereais. O peso individual do

grão varia, em média, de 250 a 300 mg e sua composição em base seca é de 61% a 78% de amido, 6% a 12% de proteínas, 2% a 4% de fibras (a maioria resíduo detergente neutro), 3% a 6% de óleo e 1% a 4% de minerais, distribuídos de forma heterogênea nas quatro principais estruturas físicas que formam o grão: endosperma, gérmen, pericarpo (casca) e ponta. No endosperma estão presentes as substâncias lipídicas e os carotenoides que conferem a cor aos grãos de milho. Os principais carotenoides presentes nos grãos de milho são zeaxantina, luteína, betacriptoxantina, alfa e beta-carotenos. O gérmen representa 11% do grão de milho e concentra quase a totalidade dos lipídeos (óleo) e vitamina E (83%) e dos minerais (78%) do grão, além de conter quantidades importantes de proteínas (26%) e açúcares (70%) (PAES, 2011).

O milho tem sido muito utilizado para adulterar o café torrado e moído por possuir grande semelhança física com o café após a torração e por apresentar preço muito inferior ao café (menos que 10% do valor da saca de café riado).

2.5 Métodos para detecção de fraudes no café torrado e moído

Segundo Assad et al. (2002), um dos principais problemas encontrados na detecção de fraudes no café refere-se aos métodos analíticos empregados, pois são demorados, subjetivos e, muitas vezes, apresentam resultados discordantes. Os métodos clássicos de análise para detecção de fraudes no café torrado e moído se baseiam em técnicas de microscopia ótica, após tratamento da amostra com solvente orgânico, secagem e tamização (processo de separação de sólidos).

Lopez (1983) desenvolveu um método quantitativo para a determinação dos principais contaminantes do café, como açúcar, cevada e milho. Esse método fornece a quantidade aproximada do contaminante, no intuito de identificação e de se ter uma ideia geral da magnitude da fraude. A amostra de

café é homogeneizada, desengordurada por tratamento com clorofórmio (solvente orgânico) e seca em estufa. As fraudes podem ser verificadas por um exame à lupa e confirmadas após reações químicas ou outros exames. A determinação quantitativa da cevada e do milho pode ser realizada analisando-se o extrato aquoso do café torrado e moído. Caso a quantidade do extrato aquoso obtida seja elevada (acima de 30%), então, o café está contaminado por alguma substância. Esse método não fornece informações suficientes sobre o contaminante, tornando-se bastante impreciso.

Amboni et al. (1999) propuseram um método de determinação de fraudes utilizando-se microscopia eletrônica, que aumenta o contraste entre contaminante e café, facilitando a detecção, mas que ainda depende de extrema atenção e experiência do analista.

Para reduzir a subjetividade das análises, Assad, Sano e Cunha (2000) desenvolveram um método de análise baseado na refletibilidade dos materiais. Nele, uma câmera capta imagens da amostra nas bandas espectrais do visível (RGB: *red*, *green* e *blue*) que são enviadas a um “software” processador de imagens digitais. Nesse programa, obtém-se a classificação espectral dos componentes da amostra. A área visualizada no “software” é, então, convertida ao peso do componente na amostra por meio de uma curva de calibração.

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

Jham et al. (2007) utilizaram a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para a determinação de tocoferol para descobrir adulteração de café pela adição de milho. Porcentagens de α -, β -, γ -, e δ -tocoferol foram determinadas em seis variedades de café. Foram analisadas também seis marcas de café comerciais. As porcentagens de α -, γ -, e δ -tocoferol em seis amostras de milho eram 3. 6, 91. 3, e 5. 1, respectivamente. Estas diferenças poderiam ser aplicadas para identificar milho em uma amostra pura de café contaminado com milho, sendo o melhor resultado obtido com γ -tocoferol. Uma amostra de café comercial foi intencionalmente adulterada com 8,9% de milho e a metodologia apresentou grande potencial como marcador para descobrir a adulteração de café pela inclusão de milho.

Em outro estudo, Jham et al. (2008) avaliaram o potencial dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) como potenciais marcadores para a detecção de adulteração em cafés (*Coffea arabica* L.) das variedades Catuaí, Catucaí, Bourbon, Mundo Novo, Rubi e Topázio. Foi determinada, pela primeira vez, a porcentagem de área média dos seguintes ácidos das seis variedades: palmítico (38,2%), esteárico (8,3%), oleico (8,7%), linoleico (38,5%), linolênico (1,6%) e araquidônico (3,6%). Foram utilizadas seis amostras de milho, seis marcas de cafés comerciais e uma amostra de café comercial intencionalmente adulterada com três quantidades de milho. Apesar de as razões ácido linoleico/ácido esteárico encontradas nos EMAGs do café e do milho serem significativamente diferentes, não foi possível utilizar esse marcador para detectar adulteração por milho em cafés comerciais. Isso porque a razão ácido linoleico/ácido esteárico não foi maior no café adulterado do que no puro, sendo as menores proporções encontradas em amostras comerciais relacionadas ao processamento, armazenamento, etc.

Oliveira et al. (2009) utilizaram a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-MS), associada a métodos quimiométricos, para

avaliar a viabilidade de descoberta de adulteração de café torrado com cevada, por uma análise comparativa dos perfis voláteis de café e de cevada, puros e misturados e em vários graus de torração. A metodologia foi baseada em uma análise de CG-MS dos voláteis por *headspace* de várias amostras café torrado e de cevada. A extração dos *headspaces* foi executada por meio de microextração de fase sólida (SPME). A separação das amostras não adulteradas das adulteradas foi realizada por aplicação de análise de componente principal (PCA) para os dados cromatográficos obtidos. Os autores observaram que as amostras adulteradas em grau de torração mais alto eram detectadas mais facilmente, permitindo a detecção de adulterações com níveis de cevada tão baixos como 1% (m/m). Portanto, a técnica de cromatografia gasosa associada ao espectrômetro de massas pode ser utilizada para a detecção de adulteração de café pela adição de cevada.

Outras técnicas analíticas têm sido empregadas para a detecção de produtos indesejáveis em amostras de café, como a espectrometria de massas com ionização por eletrospray, utilizada por Mendonça et al. (2008). Entretanto, essas técnicas apresentam um custo relativamente alto de análise e equipamentos, apesar de terem produzidos resultados interessantes.

A década de 1990 foi marcada pela utilização da espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (*diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*, ou DRIFTS) na análise qualitativa e quantitativa de alimentos (WILSON, 1990). Os métodos utilizados em espectroscopia no infravermelho são considerados simples, de custo benefício favorável, rápidos e não destrutivos, e ainda poderiam servir como uma ferramenta para a detecção de adulteração (SANTOS, 2005).

A maioria das técnicas analíticas para a discriminação de cafés arábica e robusta surge da área de química de analítica instrumental. Em particular, alguns analitos, como indicativos como aminoácidos livres totais, trigonelina,

triglicerídeos, ácidos graxos, esteróis e perfil de proteína, foram usados para a caracterização de variedades puras. Spaniolas et al. (2006) utilizaram a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em combinação com análise de componentes principais (PCA) e análise de discriminação clássica (CDA), para a descoberta quantitativa dessas misturas e obtiveram bons resultados.

Briandet, Kemsley e Wilson (1996a) desenvolveram um método para a detecção de materiais desconhecidos (chicória, amido e glicose) em café solúvel por meio da espectroscopia no infravermelho, equipado com sistemas DRIFT (reflectância difusa) e ATR (reflectância total atenuada). O processamento dos dados foi realizado usando análise multivariada, como *linear discriminant analysis* (LDA), *partial least squares* (PLS) e *artificial neural network* (ANN). Estes mesmos autores desenvolveram também um trabalho para a detecção de misturas de café arábica e robusta, utilizando essas técnicas de análise (BRIANDET; KEMSLEY; WILSON, 1996b).

Tavares et al. (2012) utilizaram a espectroscopia no infravermelho médio associada aos métodos quimiométricos para a discriminação e a quantificação de adulteração pela adição de cascas do fruto do cafeeiro em amostras de café classificado como bebida dura. Os resultados da PCA mostraram que as amostras de café adulteradas com 0,5% de cascas foram discriminadas das amostras de café puro.

2.5.1 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia estuda a interação entre a matéria e a radiação eletromagnética. Dependendo da energia de radiação incidente, um ou mais dos seguintes processos podem ocorrer: reflexão, espalhamento, fluorescência,

fosforescência, reação fotoquímica ou absorção (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999).

A região do infravermelho pode ser dividida em três sub-regiões: o infravermelho distante (FIR), com comprimento de onda entre 10 e 400 cm^{-1} ; o infravermelho médio (MIR), cujo comprimento de onda varia de 400 a 4.000 cm^{-1} e o infravermelho próximo (NIR), com comprimento de onda variando de 4.000 a 12.000 cm^{-1} (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

As técnicas de espectroscopia no infravermelho próximo e médio têm sido muito utilizadas como uma ferramenta analítica para a determinação de constituintes de alimentos (MORGANO et al., 2007).

A espectrometria na região do infravermelho (IV) é uma ferramenta versátil que é aplicada à determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de vários tipos. A região mais amplamente utilizada é o IV médio, que investiga estruturas de compostos, particularmente os compostos orgânicos. O IV próximo também encontra uso considerável para determinações quantitativas de rotina de certas espécies, como água, dióxido de carbono, hidrocarbonetos de baixa massa molecular, nitrogênio amínico e muitos outros compostos simples que são de interesse da indústria e da agricultura (MESSERSCHIMIDT, 1999).

No infravermelho médio ocorrem as transições fundamentais que são chamadas assim porque a molécula passa do estado fundamental para o estado excitado. Isso torna a técnica excelente na caracterização de compostos orgânicos, pois cada ligação característica de um grupo funcional apresenta uma banda de vibração em uma frequência específica (SANTOS, 2005).

A reflectância total atenuada é uma técnica muito utilizada para análise de superfícies, em que se utiliza um cristal com um índice de refração muito elevado (superior ao da amostra) e baixa absorção na região do infravermelho para a obtenção de espectros IV que, normalmente, requer uma mínima

preparação da amostra para uma análise rápida e de fácil obtenção dos espectros (COLEMAN, 1993). Existem múltiplos elementos de ATR e uma grande variedade de acessórios é desenvolvida para obter espectros, em geral de materiais líquidos, sólidos e viscosos para a larga faixa de tipos de amostras, incluindo filmes, resíduos, papel, pós, tintas, tecidos, espumas, minerais, vidros, etc. (MIRABELA, 1985 citado por SANTOS (2005)). Um dos materiais mais utilizados para ATR é o seleneto de zinco (ZnSe), cujo índice de refração é 2,4 e é insolúvel em água, mas não pode ser considerado um material universal para a análise (COLEMAN, 1993).

Fontes et al. (2006) classificaram bebidas alcoólicas destiladas (uísque, rum, vodka e brandy) e verificaram adulterações nas amostras pela combinação de espectrometria do infravermelho e técnicas quimiométricas, como a análise de componentes principais (PCA). Amostras com concentrações conhecidas de substâncias como água, etanol e metanol, utilizadas para adulterar as bebidas alcoólicas, foram utilizadas para a verificação do modelo estatístico proposto. Este método foi adequado para a detecção de produtos adulterados e tornou-se um estudo interessante para a triagem de produtos suspeitos que, apresentando resultados positivos para adulterações, podem ser enviados para análises mais detalhadas.

A espectroscopia no infravermelho em associação com a quimiometria foi explorada por Briandet, Kemsley e Wilson (1996a), como um método alternativo aos métodos químicos úmidos para discriminação e quantificação do conteúdo dos cafés arábica e robusta em misturas de café instantâneo secas por liofilização. Os espectros foram obtidos por meio de duas técnicas: por reflexão difusa e por reflexão total atenuada. A análise do PCA foi aplicada sobre esses espectros, permitindo a discriminação entre as espécies de café arábica e robusta. Os autores concluíram que essa discriminação foi baseada, principalmente, nos conteúdos diferentes de cafeína e ácido clorogênico em cada

espécie. A cafeína foi responsável pelas bandas na região entre 1.550-1.750 cm^{-1} e o ácido clorogênico apresentou suas principais bandas na região entre 1.150-1.300 cm^{-1} .

A espectroscopia no infravermelho é extensamente utilizada para a determinação de componentes orgânicos em alimentos e produtos farmacêuticos. Algumas vantagens de se utilizar os métodos de espectroscopia no infravermelho são: rápidos, baratos, não destrutivos, além de possuir aplicação para a autenticação e identificação de vários produtos como carne, mel, café e suco de fruta (MORGANO et al., 2007; PILLONEL et al., 2003). Entretanto, quantificações só foram viabilizadas com a utilização de técnicas quimiométricas (SANTOS, 2005).

2.6 Quimiometria

Para a Sociedade Internacional de Quimiometria (*International Chemometrics Society*, ICS), a quimiometria é a ciência relacionada a medidas realizadas em um sistema ou processo químico, obtendo informações sobre o estado do sistema por meio da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos.

A quimiometria faz uso de ferramentas matemáticas valiosas e estatísticas multivariadas que, em combinação com diferentes métodos químicos, possibilita a análise de um grande número de variáveis em uma única amostra. Com o interfaceamento de instrumentos aos computadores, houve um crescente interesse pela aplicação da análise multivariada, que é um método que permite a análise simultânea de duas ou mais variáveis, solucionando, assim, problemas decorrentes do grande número de dados gerados na multianálise de analitos (MARIA; MOREIRA, 2007). A quimiometria consolidou-se nos últimos anos, tornando possível a resolução de problemas antes considerados insolúveis (SENA et al., 2001).

No caso de espectrometria aplicada e quantificações, nos métodos clássicos de análise univariada, somente a absorvância de uma frequência é associada à concentração, enquanto métodos que usam simultaneamente duas ou mais frequências são conhecidos como métodos multivariados. A precisão dos métodos univariados é dependente da capacidade para identificar uma única banda isolada para cada componente. Os métodos multivariados, entretanto, podem ser utilizados igualmente quando estão sobrepostas informações espectrais de vários componentes por meio de várias regiões espectrais selecionadas (HELFER et al., 2006).

Para análises quantitativas pode-se utilizar a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e, para análises qualitativas, podem-se utilizar a análise de componentes principais (PCA) e a regressão por mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA), entre outras.

2.6.1 Análise por componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA, do inglês *principal component analysis*) é uma técnica multivariada que consiste em transformar um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de mesma dimensão, denominado componentes principais. É realizada sobre uma matriz de dados que relaciona um conjunto de variáveis e amostras e, geralmente, esta matriz de dados X pré-processada é, então, decomposta no produto de três matrizes (BROWN, 1995).

Utiliza-se a PCA no intuito de reduzir a dimensionalidade dos dados originais por meio da geração de novas variáveis, denominadas componentes principais, preservando o maior número possível de informação contida nas variáveis originais (MATOS et al., 2003).

Como resultados da análise de componentes principais, são gerados dois conjuntos de dados chamados de escores e pesos, os quais trazem informações

sobre as amostras e variáveis, respectivamente (CORREIA; FERREIRA, 2007; MATOS et al., 2003).

Portanto, a PCA é um tratamento matemático que identifica no hiperespaço das variáveis a direção na qual está contida a maior parte das informações. Assim, por meio da projeção dos resultados analíticos de cada amostra no espaço formado pelas novas componentes principais, é possível demonstrar diferenças entre as várias amostras, ou grupos de amostras (gráfico de pontuação), determinando, ao mesmo tempo, quais variáveis principais estão envolvidas (BRUNS; FAIGLE, 1985; LAVINE, 2000; LAVINE; WORKMAN, 2006).

Choi et al. (2010) utilizaram as informações obtidas pelas técnicas de cromatografia líquida, cromatografia gasosa e espectrometria de massas associadas à análise de componentes principais (PCA) para determinar as origens de amostras de cafés provenientes das regiões da Ásia, América do Sul e África, com resultados promissores, possibilitando a separação das amostras de café de acordo com suas regiões de origem, considerando que o local de cultivo pode influenciar as características químicas, físicas, genéticas e físico-químicas. Os autores consideraram estes resultados apenas como um estudo de viabilidade da utilização dessas técnicas, pois o número de amostras de café utilizadas foi relativamente pequeno para generalização. Segundo os autores, baseadas na viabilidade de determinação de origem de planta, estas técnicas podem ser aplicadas a várias áreas, inclusive alimentos, agricultura e ciências farmacêuticas.

Arruda et al. (2011) utilizaram a PCA para discriminar amostras de café torrado e moído produzido de grãos com diferentes estádios de maturação (verde, cereja e boia) e processamento (natural, despulpado e desmucilado), quanto à sua composição de voláteis, obtida por microextração em fase sólida (MEFS), associada à técnica de CG-MS. Os autores concluíram que a PCA

permitiu a diferenciação dos cafés tanto pelo grau de amadurecimento quanto pelo tipo de processamento.

2.6.2 Análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

Esta técnica foi desenvolvida na década de 1970, por Herman Wold. Foi usada, primeiramente, em associação à espectroscopia na região do infravermelho próximo, em que é difícil designar bandas para componentes particulares. No modelo PLS, as informações espectrais (matriz X) e as informações das concentrações (matriz Y) são correlacionadas, a fim de se obter uma relação linear na fase de calibração. A regressão por mínimos quadrados parciais, para a construção do modelo, retira informações do conjunto de dados da matriz espectral (matriz X) para correlacionar com as informações retiradas do conjunto de dados de referência (matriz Y) e obter o número de variáveis latentes necessárias para fazer correlação entre os espectros e as concentrações (HOPKE, 2003; MILLER; MILLER, 2000). A variável latente descreve a direção de máxima variância que também se correlaciona com a concentração. Portanto, as variáveis latentes são, na realidade, combinações lineares das componentes principais calculadas pelo método PCA (FERREIRA et al., 1999). Para a construção do modelo de calibração, é utilizado um número de variáveis latentes que proporcione o menor erro possível de previsão. A espectroscopia no infravermelho tem sido amplamente utilizada em associação ao método PLS apresentando resultados satisfatórios.

Maria e Moreira (2007) utilizaram a espectroscopia no infravermelho próximo associada à PLS para multianálise de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico em amostras de café verde e os resultados obtidos com essa técnica espectroscópica foram comparados com os resultados obtidos pela cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com coluna de permeação em gel. A técnica de espectroscopia no IV associada à quimiometria apresentou algumas vantagens,

tais como pouca manipulação da amostra, não destruição da matriz e não produção de resíduos químicos durante a análise.

Morgano et al.(2007) utilizaram a espectroscopia no infravermelho próximo, combinada com o método de calibração PLS, para determinar o teor de açúcar total em amostras de café cru. Inicialmente, os níveis de açúcar foram determinados usando gravimetria como o método de referência. Em seguida, os modelos de regressão foram construídos a partir dos espectros de infravermelho próximo das amostras de café. A espectroscopia no infravermelho associada ao PLS possibilitou a determinação direta dos níveis de açúcar total nas amostras com um erro inferior a 8%, quando comparada à metodologia convencional.

Alessandrini et al. (2008) utilizaram a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) como uma ferramenta analítica para prever o grau de torração do café associada a um modelo de calibração e validação, baseado em PLS. Os resultados obtidos permitiram a construção de modelos com alta precisão e seguros para a predição de grau de torração de café torrados em diferentes níveis, baseados em três variáveis (perda de peso, umidade e densidade), revelando, assim, a viabilidade da utilização dessa técnica para aplicações rotineiras para prever e controlar o grau de torração do café.

2.6.3 Análise de regressão por mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA)

A regressão por mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA) é um método de classificação frequentemente utilizado em análises qualitativas e se baseia na abordagem PLS, em que se correlacionam dois blocos de variáveis, **X** (variáveis independentes - conjunto de dados obtidos) e **Y** (gerado automaticamente a partir da variável classe já existente - variáveis dependentes). Os componentes são construídos tentando encontrar um acordo

apropriado entre duas finalidades: descrever o conjunto das variáveis e prever a resposta (MARTINA et al., 2007; MASOUM et al., 2006).

Portanto, o PLS-DA é um método de análise qualitativa que visa discriminar amostras por meio de classes pré-determinadas. Atribuem-se diferentes valores às classes. Tais valores podem ser, por exemplo, 1 ou 0, dependendo de pertencer ou não à classe representada por esta coluna. O objetivo do método PLS-DA é encontrar as direções no espaço multivariado \mathbf{X} que separam as classes conhecidas, baseadas no conjunto de treinamento, ou seja, as amostras serão classificadas de acordo com suas características (CIOSEK et al., 2005; KIRALJ; FERREIRA, 2009; WHELEHAN et al., 2006).

Os valores previstos pelo modelo PLS-DA serão idealmente os valores 0 e 1, entretanto, na prática, estes valores se aproximam destes. É calculado um valor limite entre os valores previstos (0,5), sendo que valores acima deste valor limite indicam que a amostra pertence à classe modelada e valores previstos abaixo deste limite indicam que a amostra não pertence à classe modelada (GAVAGHAN; WILSON; NICHOLSON, 2002).

Hovell et al. (2010) utilizaram a técnica CG-MS associada ao PLS-DA para identificar as principais substâncias responsáveis pela discriminação das espécies de café (*Coffea arabica* L.) e (*Coffea canephora*) e obtiveram resultados satisfatórios. Os autores concluíram que as substâncias responsáveis pela discriminação das espécies de café foram quatro furanos, três fenóis, um pirrol, um álcool, uma piridina e um composto aromático.

2.7 Análise sensorial

A análise sensorial é utilizada para medir, evocar, analisar e interpretar reações às características de alimentos e bebidas, utilizando os sentidos da visão, olfato, paladar, tato e audição. Por meio da análise sensorial, as características ou

propriedades de interesse relativas à qualidade sensorial do alimento são identificadas e adequadamente estudadas, com base em metodologias sensoriais de coleta de dados e em métodos estatísticos de avaliação e interpretação dos resultados do estudo sensorial desse alimento (MININ, 2006).

A análise sensorial origina informações que são fundamentais na decisão de um processo de produção ou de transformação de um produto alimentício. Em um contexto industrial, esta análise é empregada para minimizar o risco associado à introdução de novos produtos no mercado e para avaliar a permanência dos mesmos. Os métodos sensoriais são desdobrados em diferentes testes, conforme os objetivos específicos da avaliação a ser desenvolvida. Os principais métodos utilizados são: método descritivo, o qual faz uso de equipes de provadores treinados com o objetivo de identificar os atributos sensoriais de um produto por meio da análise descritiva quantitativa (ADQ) e o método discriminativo, no qual existem cinco possibilidades de testes. Os métodos discriminativos ou de diferença (teste triangular, duo-trio, comparação pareada, ordenação e diferença do controle), como o próprio nome diz, respondem se existe ou não diferença entre produtos (BECH et al., 1994).

Aragão, Mata e Braga (2003) estudaram o perfil sensorial da bebida de café obtida de blends de café com mucuna-preta torrada em dois pontos de torração (clara e escura), nas proporções de 10%, 15% e 20%, utilizando 30 provadores não treinados, subdivididos em duas classes sociais (de baixa renda e de renda média). Concluíram que o blend de café com 10% de mucuna-preta no ponto de torração mais escuro foi o que mais se aproximou do sabor do café tradicional, segundo os provadores não treinados de baixa renda e de renda média.

2.7.1 Teste triangular

O teste triangular (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 1993) tem como principal objetivo verificar se existe diferença significativa entre duas amostras que sofreram tratamentos diferentes (BECH et al., 1994).

Este teste detecta pequenas diferenças e, por esse motivo, tem sido utilizado preliminarmente a outros testes porque não avalia o grau da diferença, nem caracteriza os atributos responsáveis pela diferença. Cada julgador recebe três amostras e é informado que duas são iguais e uma é diferente. Em seguida, é solicitado ao julgador que prove as amostras da esquerda para a direita e identifique a amostra diferente. A probabilidade de acerto é de $1/3$, considerando-se a técnica de escolha forçada. As amostras devem ser servidas em todas as combinações possíveis: AAB/ABA/BAA/BBA/BAB/ABB. Dessa forma, a fonte de variação estatística dada pela influência que a ordem de apresentação das amostras exerce sobre o julgador é minimizada, pois as recebe em posições diferentes e a amostra diferente pode ser dada pelo tratamento A ou B (DUTCOSKY, 2007).

2.7.2 *Threshold*

Dentre os métodos sensoriais analíticos discriminativos, os testes de sensibilidade ou *threshold* são definidos como os que estabelecem o limite mínimo de percepção absoluta. É o limite de concentração em que o julgador ainda pode perceber alguma diferença de um determinado estímulo. Também conhecido como teste de sensibilidade, avalia a capacidade de perceber, identificar e diferenciar, qualitativa e quantitativamente, um ou mais estímulos, pelos órgãos dos sentidos. Portanto, mede a habilidade dos indivíduos em

utilizar os sentidos do olfato e do sabor e a sensibilidade para distinguir características específicas. Tem como objetivo determinar limiares de detecção, reconhecimento e diferença de componentes (DELIZA et al., 2006; DUTCOSKY, 2007). Pode ser definido como o limite da capacidade sensorial e pode ser dividido em quatro tipos: *threshold* absoluto, de reconhecimento, de diferença e o terminal (GONÇALVES, 2006).

O *threshold* absoluto ou de detecção é o mais baixo estímulo capaz de produzir uma sensação, como, por exemplo, o mais fraco gosto, o mais leve peso ou o mais baixo som, etc. O *threshold* de reconhecimento é o nível de um estímulo no qual pode ser reconhecido ou identificado, sendo mais alto que o *threshold* absoluto. O *threshold* de diferença é a amplitude de mudança no estímulo necessário para produzir uma diferença perceptível. Pode ser considerado como *threshold* de diferença ou de “diluição”, quando a diferença mínima percebida é causada pela mudança do estímulo variável por pequenas quantidades acima ou abaixo do padrão, até que o provador perceba a diferença. O *threshold* terminal representa a magnitude de um estímulo acima do qual não há aumento da intensidade percebida e da quantidade apropriada para aquele estímulo. Acima deste nível, frequentemente ocorre dor (GONÇALVES, 2006).

Prescott et al. (2005) estimaram um *threshold* de 2,1 ppt para o gosto de rolha em vinho branco e determinaram como 3,1 ppt a concentração da substância capaz de provocar um estímulo de percepção nos consumidores da bebida causando sua rejeição.

Deliza et al. (2006) utilizaram o *threshold* de diferença para estimar o ponto em que os consumidores rejeitariam a bebida do café com adição de grãos defeituosos (PVA). Empregando o método recomendado por Prescott et al. (2005) com aplicação de testes de comparação pareada de preferência, observaram que o consumidor rejeitou a bebida a partir de 16% de adição de grãos defeituosos.

REFERÊNCIAS

ABRAHÃO, S. A. et al. Compostos bioativos em café integral e descafeinado e qualidade sensorial da bebida. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.43, n.12, p.1799-1804, dez.2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC nº277**, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis. Brasília, 2005. Disponível em: <http://www.suvisa.rn.gov.br/contentproducao/aplicacao/sesap_suvisa/arquivos/gerados/resol_277_set_2005.pdf>. Acesso em: 23 jan.2012.

ALESSANDRINI, L. et al. Near infrared spectroscopy: an analytical tool to predict coffee roasting degree. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 625, p.95-102, July 2008.

AMBONI, R. D. M. C.; FRANCISCO, A.; TEIXEIRA, E. Utilização de microscopia eletrônica de varredura para detecção de fraudes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n.3, p. 1-8, set./dez.1999.

ARAGÃO, N. L. L.; MATA, M. E. R. M. C.; BRAGA, M. E. D. Blend de café com mucuna preta: análise sensorial por não especialistas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 5, n.2, p.117-125, 2003.

ARETHA, A. P. S. **Análise química e avaliação do potencial alelopático da casca do café (*Coffea arabica*)**. 2009. 107f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

ARRUDA, N. P. et al. Discriminação entre estádios de maturação e tipos de processamento de pós-colheita de cafés arábica por microextração em fase sólida e análise de componentes principais. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n.5, p. 819-824, fev.2011.

ASSAD, E. D. et al. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por meio de comportamento espectral e análise de imagens digitais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, n. 2, p.211-216, fev. 2002.

ASSAD, E.D.; SANO, E.E.; CUNHA, S.A.R. Detecção de fraudes em café torrado e moído por análise de imagem: caso do milho. In: SIMPÓSIO DE PESQUISAS DOS CAFÉS DO BRASIL, 1., 2000, Poços de Caldas. **Resumos Expandidos...** Poços de Caldas: SBC, 2000. v. 1, p. 699-701.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. **Aumento do consumo em 2011**. Disponível em:

<<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61#aumento2011>>. Acesso em: 22 dez.2011a.

_____. **O café brasileiro na atualidade**. Disponível

em:<<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38>>. Acesso em: 28 dez. 2011b.

_____. **Café e saúde: café e composição química**. Disponível

em:<<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=81>>. Acesso em: 29 dez. 2011c.

_____. _____. Disponível

em:<<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=97>>. Acesso em: 30 dez.2011d.

_____. **Informativo ABIC**. Disponível

em:<http://www.abic.com.br/publique/media/Informativo_058_Dezembro.pdf>. Acesso em: 28 dez. 2011e.

_____. **Programa de auto-regulamentação da indústria de café**. Disponível

em:<<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=14>>. Acesso em: 29 dez. 2011f.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12995**: análise sensorial de bebidas: terminologia. Rio de Janeiro, 1993.5 p.

BARCELOS, A. F.; ANDRADE, I. F.; TIESENHAUSEN, I. M. E. V. Aproveitamento da casca de café na alimentação de novilhos confinados: I., resultados do primeiro ano. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v.26, n.6, p.1208-1214, nov./dez. 1997a.

_____. Aproveitamento da casca de café na alimentação de novilhos confinados: I., resultados do segundo ano. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 26, n.6, p. 1215-1221, nov./dez. 1997b.

BECH, A.C. et al. **Qfood**: optimal design of food products. Aarhus:MAPP Centre, 1994.18 p. (Working paper, 19).

BORÉM, F. M. et al. **Pós-colheita do café**. Lavras: UFLA, 2008. 631 p.

BORGES, M. L. A. et al. Efeito da torração em parâmetros físicos de cafés de diferentes qualidades. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, MG, n.8, p.6-13, 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n. 8**, de 11 de junho de 2003. Aprova o regulamento técnico da identidade e de qualidade para a classificação de café beneficiado grão cru. Brasília, 2003. Disponível em: <<http://www.ministerio.gov.br>>. Acesso em: 22 jan. 2012.

_____. **Instrução Normativa nº 16**, de 24 de maio de 2010. Estabelece o Regulamento Técnico para o Café Torrado em Grão e Café Torrado e Moído, definindo o seu padrão oficial de classificação, com os requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem Brasília, 2010. Disponível em: <http://www.mp.sp.gov.br/portal/page/portal/cao_consumidor/legislacao/leg_produtos_humano/IN-16-2010-MAPA.pdf>. Acesso em: 3 jan. 2012.

BRIANDET, R.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. H. Approaches to adulteration detection in instant coffees using infrared spectroscopy and chemometrics. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.71, n. 3, p.359-366, Mar. 1996a.

_____. Discrimination of Arábica and Robusta in instant coffee by transform infrared spectroscopy and chemometrics. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v.44, n. 1, p.170-174, Jan. 1996b.

BROWN, S. D. Chemical systems under indirect observation: latent properties and chemometrics. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 49, n. 12, p. 14A-31A, Dec. 1995.

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, São Paulo, v. 8, n. 2, p. 84-99, mar./abr.1985.

CARVALHO, V. D. de. **Cafeicultura, tecnologias de produção, gerenciamento e comercialização**: colheita, preparo e armazenamento. Lavras: UFLA, 1998. 1 CD-ROM.

CHOI, M. Y. et al. Determination of coffee origins by integrated metabolomic approach of combining multiple analytical data. **Food Chemistry**, London, v. 121, n. 4, p. 1260-1268, Aug. 2010.

CIOSEK, P. et al. Direct and two-stage data analysis procedures based on PCA, PLS- DA and ANN for ISE-based electronic tongue: effect of supervised feature extraction. **Talanta**, London, v. 67, p. 590-596, Apr. 2005.

CLARKE, R. J. **Encyclopedia of food sciences and nutrition**. London: Academic, 2003. v. 3, 1486 p.

CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee: chemistry**. New York: Elsevier Applied Science, 1985. v. 1, 320p.

COLEMAN, P. B. **Practical sampling techniques for infrared analysis**. London: CRC, 1993. 301p.

COMO montar uma torrefação de café. São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.revistacafeicultura.com.br/index.php?tipo=ler&mat=15272>>. Acesso em: 27 nov. 2008.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos: 2010/2011**. Brasília, 2011. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_01_06_08_41_56_boletim_graos_4o_lev_safra_2010_2011.pdf>. Acesso em: 29 dez. 2011.

CORDELLA, C. et al. Recent developments in food characterization and adulteration detection: technique oriented perspectives. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 27, n.50, p.1751-1764, Feb. 2002.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n. 2, p.481-487, mar./abr. 2007.

DELIZA, R. et al. **Estimando o threshold de detecção para defeitos da bebida de café**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2006.3 p.

DOURADO NETO, D.; FRANCELLI, A. L. **Produção de milho**. Guaíba: Agropecuária, 2000.v. 1, 360 p.

DUTCOSKY, S. D. **Análise sensorial de alimentos**. 2. ed.rev. e ampl. Curitiba: Champagnat, 2007. 239 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Milho**: dados estatísticos. Disponível em: <<http://cimilho.cnpms.embrapa.br/estatisticas/estatisticas.php>>. Acesso em: 12 out. 2011.

FERREIRA, M. M. C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v.22, n.5, p. 724-731, set./out. 1999.

FONTES, A. S. et al. Thermal lens and pH measurements in pure and adulterated brewed coffee. **Instrumentation Science & Technology**, Monticello, v. 34, n. 1/2, p. 163-181, Apr. 2006.

FRANÇA, A. S. et al. Physical and chemical attributes of defective crude and Roasted coffee beans. **Food Chemistry**, London, v. 90, n. 1, p. 89-94, Jan. 2005.

FUGEL, R.; CARLER, R.; SCHIEBER, A. Quality and authenticity control of fruit purées, fruit preparations and jams: a review. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 16, n. 10, p. 433-441, Oct. 2005.

GAVAGHAN, C. L.; WILSON, I. D.; NICHOLSON, J. K. Physiological variation in metabolic phenotyping and functional genomic studies: use of orthogonal signal correction and PLS-DA. **FEBS Letters**, Amsterdam, v. 530, p. 191-196, Oct. 2002.

GODINHO, A. et al. Detecção e quantificação de impurezas em café torrado e moído. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, MG, n. 7, p. 50-55, 2003. Volume especial.

GONÇALVES, A. M. O. **Influência dos defeitos dos grãos de café na percepção das características sensoriais da bebida pelo consumidor**. 2006. 68 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

HELFER, G. A. et al. Aplicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n.4, p. 779-786, out./dez. 2006.

HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 500, n. 1/2, p. 365-377, 2003.

HOVELL, A. M. C. et al. Evaluation of alignment methods and data pretreatments on the determination of the most important peaks for the discrimination of coffee varieties Arabica and Robusta using gas chromatography-mass spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 678, n. 2, p.160-168, Sept.2010.

ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso coffee: the chemistry of quality**. London: Academic, 1995. 253 p.

_____. **Espresso coffee: the science of quality**. 2nd ed. San Diego: Elsevier Academic, 2005. 398 p.

JHAM, G. N. et al. Gamma-tocopherol as a marker of Brazilian coffee (*Coffea arabica* L.) adulteration by corn. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 15, p. 5995-5999, June 2007.

_____. The use of fatty acid profile as a potential marker for Brazilian Coffee (*Coffea arabica* L.) for corn adulteration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, n. 8, p. 1462-1467, Aug. 2008.

KIRALJ, R.; FERREIRA, M. M. C. Basic validation produces for regression models in QSAR and QSAR studies: theory and application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n.4, p. 770-787, 2009.

LAVINE, B. K. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 72, n. 12, p. 91-97, Dec. 2000.

LAVINE, B. K.; WORKMAN, J. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 78, n. 12, p. 4137-4145, Dec. 2006.

LOPEZ, F.C. Determinação quantitativa das principais substâncias utilizadas para fraudar o café torrado e moído. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 43, n. 1/2, p. 3-8, 1983.

MARIA, C. A. B. de; MOREIRA, R. F. A. Cafeína: revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n.1, p. 99-105, ago.2007.

MARIA, C. A. B. de; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado: parte I, compostos heterocíclicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 209-217, mar./abr. 1999.

MARTINA, V. et al. Development of an electronic tongue based on PEDOT-modified voltammetric sensor. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 387, p. 2101-2110, Jan. 2007.

MASOUM, S. et al. Discrimination of wines based on 2D NMR spectra using learning vector quantization neural networks and partial least squares discriminant analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 558, n. 1, p. 144-149, Mar. 2006.

MATOS, G. D. et al. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Analytica**, São Paulo, v.6, p. 38-40, Aug./Sept. 2003.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques**. Boca Raton: CRC, 2007. 448 p.

MELO, W. L. B. **A importância da informação sobre o grau de torra do café e suas características organolépticas da bebida**. Brasília: EMBRAPA, 2004. 4 p.

MENDONÇA, J. C. F. et al. Chemical characterisation of non-defective and defective green arabica and robust coffees by electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS). **Food Chemistry**, London, v. 111, n. 2, p. 490-497, Nov. 2008.

MENDONÇA, J. C. F.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Physical characterization of non-defective and defective Arabica and Robusta coffees before and after roasting. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 92, n. 4, p. 474-479, June, 2009.

MESSERSCHMIDT, I. **Análise quantitativa por espectroscopia no infravermelho médio empregando técnicas de reflectância e calibração multivariada**. 1999. 149 p. Dissertação (Mestrado em Educação) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistic and chemometrics for analytical chemistry**. New York: Prentice Hall, 2000. 238 p.

MININ, V. P. R. (Ed.). **Análise sensorial: estudos com consumidores**. Viçosa, MG: UFV, 2006. 225 p.

MORGANO, M. A. et al. Determinação de açúcar total em café cru por espectroscopia com infravermelho próximo e regressão por mínimos quadrados parciais. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.2, p.346-350, out.2007.

_____. Determinação de umidade em café cru usando espectroscopia NIR e regressão multivariada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n.1, p. 12-17, jan./mar.2008.

OLIVEIRA, R. C. S. et al. Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 22, n. 1, p. 257-261, Jan. 2009.

OLIVEIRA, S. L. **Avaliação da casca de café em rações para suínos em terminação**. 2001. 74p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ. **Relatório sobre o mercado cafeeiro**. Disponível em:<http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/PROJECOES%20DO%20AGRONEGOCIO%202010-11%20a%202020-21%20-%202_0.pdf>. Acesso em: 16 jan. 2012.

PAES, M. C. D. **Manipulação da composição química do milho: impacto na indústria e na saúde humana**. Disponível em:<http://www.infobibos.com/Artigos/2008_4/milho/index.htm>. Acesso em: 18 dez. 2011.

PARRA, A. R. P. et al. Utilização da casca de café na alimentação de suínos nas fases de crescimento e terminação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 37, n.3, p.433-442, maio/jun. 2008.

PAULI, E. D.; CRISTIANO, V.; NIXDORF, S. L. Métodos para determinação de carboidratos empregados na triagem de adulterações em café. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 689-694, jan.2011.

PILLONEL, L. et al. Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese: mid- and near-infrared spectroscopy. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 216, n. 2, p. 174-178, Feb. 2003.

PIZARRO, C. et al. Mixture resolution according to the percentage of robusta variety in order to detect adulteration in roasted coffee by near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 585, n. 2, p. 266-276, Mar. 2007.

PRESCOTT, J. et al. Estimating a consumer threshold for cork taint in white wine. **Food Quality and Preference**, Oxford, v. 16, n. 4, p. 345-349, June 2005.

RODARTE, M. P. et al. Compostos não-voláteis em cafés da região Sul de Minas submetidos a diferentes pontos de torração. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 33, n.5, p.1366-1371, set./out. 2009.

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

SANTOS, M. A.; CHALFOUN, S. M.; PIMENTA, C. J. Influence of the wet processing and drying types on chemical and physicochemical composition of coffee (*Coffea arabica* L.). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 33, n. 1, p. 213-218, jan./fev. 2009.

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

SENA, M. M. et al. Aplicação de métodos quimiométricos na especificação de cr(vi) em solução aquosa. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 331-338, maio/jun. 2001.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SPANIOLAS, S. et al. Authentication of coffee by means of PCR-RFLP analysis and lab-on-a-chip capillary electrophoresis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 20, p. 7466-7470, Oct. 2006.

TAVARES, K. M. et al. Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 6, p. 1164-1168, Abr. 2012.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. de. Disponibilidade e utilização de resíduos no processamento agro-industrial do café. **Informações Econômicas**, São Paulo, v.24, n.1, p.9-16, jan. 1994.

VILELA, F. G. et al. Uso da casca de café melosa em diferentes níveis na alimentação de novilhos confinados. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.25, n.1, p.198-205, jan./fev. 2001.

WANG, J. et al. Fourier transform infrared spectroscopy for kona coffee authentication. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 74, n. 5, p. C385-C391, June/July 2009.

WHELEHAN, O. P. et al. Detection of ovarian cancer using chemometric analysis of proteomic profiles. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Berlin, v. 84, n. 1, p. 82-87, Feb. 2006.

WILSON, R. H. Fourier transform mid-infrared spectroscopy for food analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v.9, n.4, p. 127-131, Apr. 1990.

CAPÍTULO 2

Espectroscopia no infravermelho médio para a detecção de adulteração em café torrado pela adição de cascas, palha melosa e milho

RESUMO

A prática de adulteração do café torrado e moído tem se tornado um sério problema para os órgãos fiscalizadores, tendo em vista a sua ocorrência aliada à falta de um método que seja rápido, seguro, não poluente e que não seja subjetivo, dependendo da experiência do analista. A presença de adulterantes no café infringe o direito do consumidor, causando-lhe prejuízos econômicos e pode causar danos à sua saúde. Dessa forma, torna-se importante padronizar métodos que sejam eficazes na detecção de fraudes em café. Este trabalho foi realizado com o objetivo de verificar a viabilidade da utilização de espectroscopia na região do infravermelho médio para identificar adulterações no café torrado e moído (*Coffea arabica* L.) classificado como riado. As amostras de café foram adulteradas com 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% e 50% de cada adulterante (casca, milho e palha melosa). As amostras foram analisadas por MIR associada à análise de componentes principais (PCA), para discriminar as amostras adulteradas e por regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), para prever o percentual de adulterante nas amostras. A PCA mostrou a melhor capacidade de discriminar as amostras adulteradas com milho, mas não foi capaz de discriminar amostras adulteradas com casca e palha melosa. Os modelos PLS apresentaram bom desempenho para a previsão de conteúdo de milho ($R^2 = 0,8$ para validação cruzada), mas não foi suficiente para prever o conteúdo de casca ($R^2 = 0,6$ para validação cruzada) e palha melosa ($R^2 = 0,3$ para validação cruzada) nas amostras adulteradas.

Palavras-chave: Café. Adulteração. Espectroscopia no Infravermelho.

ABSTRACT

The practice of adulteration of roasted and ground coffee has become a serious problem for inspection agencies in view of the occurrence of this practice, together with the lack of an inspection method which is quick, safe, non-polluting and which is not subjective and dependent on the experience of the analyst. The presence of adulterating substances in coffee is a practice which infringes consumer rights, causing economic losses, and may injure health. Thus, it is important to standardize methods which are effective in detecting fraud in coffee. The purpose of this study was to verify the viability of use of spectroscopy in the mid-infrared region to identify adulterations in roasted and ground coffee (*Coffea arabica* L.) classified as “riado”. Coffee samples were adulterated with 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 and 50% of each adulterating substance (hulls, corn and sticky husk). The samples were analyzed by MIR associated with Principal Component Analysis (PCA) to discriminate the adulterated samples and by Partial Least Square Regression (PLS) to predict the percentage of adulterating substance in the samples. PCA showed the greatest capacity for differentiating the samples adulterated with corn but was not capable of differentiating samples adulterated with hulls and sticky husk. The PLS models showed good performance for predicting corn content ($R^2 = 0.8$ for cross validation) but were not sufficient for predicting the hull content ($R^2 = 0.6$ for cross validation) and the sticky husk content ($R^2 = 0.3$ for cross validation) in the adulterated samples.

Keywords: Coffee. Adulteration. Infrared Spectroscopy.

1 INTRODUÇÃO

A garantia da qualidade do café torrado tem atraído a atenção de pesquisadores e órgãos fiscalizadores que visam controlar e prevenir as práticas de adulteração do produto (PIZARRO et al., 2007). O café é um importante produto para o agronegócio brasileiro e apresenta alto valor econômico, o que o torna atrativo para práticas fraudulentas pela adição de outras substâncias (PAULI; CRISTIANO; NIXDORF, 2011). Considera-se como fraude do café a mistura de outros produtos, seja de forma intencional ou intencional e que comprometa a sua qualidade (ASSAD et al., 2002).

A adulteração do café é um sério problema socioeconômico e de saúde pública, pois envolve a exploração de consumidores, a competição injusta de mercado, a desvalorização e a alteração da composição nutricional do produto. No Brasil, os materiais mais utilizados para a adulteração são de baixo custo, disponíveis em grande quantidade e de difícil percepção física após a torração e moagem, sendo necessário, para detectá-lo, o auxílio de métodos analíticos adequados (JHAM et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2009). As substâncias mais utilizadas para adulterar o café torrado e moído são milho, soja, centeio, cevada e açúcar caramelizado, entre outras, dependendo da disponibilidade e do preço do material em determinada região (ASSAD et al., 2002).

A Instrução Normativa nº. 16, de 24 de maio de 2010, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), visa garantir a qualidade para o café torrado e moído e estabelece em 1% o percentual máximo permitido em conjunto de impurezas (cascas e paus), sedimentos (pedras, torrões e areia) e matérias estranhas (milho, centeio, açúcar, cevada, sementes de açaí, entre outras) (BRASIL, 2010).

Durante o beneficiamento do café é gerado um grande volume de casca e palha melosa, cujo destino tem sido alvo de diversos estudos, no intuito de

agregar valor ao produto e evitar seu uso inadequado como no caso da adulteração do café (ARETHA, 2009; PARRA, 2008). Outro produto que tem sido muito utilizado para fraudar o café é o milho, provavelmente devido ao seu baixo custo, quando comparado ao do café (JHAM et al., 2007).

Os laboratórios credenciados pela Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC) detectam a presença de adulterantes em café por meio da análise de lâminas microscópicas preparadas com reagentes químicos. Nesse método, a quantificação das impurezas é baseada na comparação do percentual do extrato aquoso da amostra que está sendo analisada com o extrato aquoso do café puro (MENEZES JÚNIOR, 1958). Em geral, os métodos analíticos utilizados na identificação de amostras de café adulteradas são demorados, subjetivos e apresentam resultados muitas vezes discordantes (ASSAD et al., 2002; KEMSLEY; RUAULT; WILSON, 1995).

Na busca por maior objetividade e rapidez dos métodos analíticos, diversas técnicas têm sido estudadas para a identificação das adulterações em café torrado e moído, dentre as quais se destacam as análises cromatográficas, a espectroscopia no infravermelho e a microscopia (AMBONI; FRANCISCO; TEIXEIRA, 1999; MORGANO et al., 2007; PAULI; CRISTIANO; NIXDORF, 2011).

As técnicas de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR), associadas a métodos quimiométricos, têm sido amplamente utilizadas como ferramenta analítica rápida e precisa na determinação de diversos constituintes em alimentos, no controle de processos na indústria, no controle de qualidade e na certificação da segurança alimentar (ALESSANDRINI et al., 2008; CEN; HE, 2007; CHEN et al., 2006; ESTEBAN-DÍEZ et al., 2007; MORGANO et al., 2007; SMALL, 2006). Elas têm sido utilizadas na detecção de adulteração em mel, leite, azeite e produtos cárneos (JOWDER et al., 1999;

KASEMSUMRAN; THANAPASE; KIATSOONTHON, 2007; OZEN; MAUER, 2002; TOHER; DOWNEY; MURPHY, 2007).

Tavares et al. (2012) utilizaram a espectroscopia no infravermelho médio associada aos métodos quimiométricos para a discriminação e a quantificação de adulteração de amostras de café classificado como bebida dura, pela adição de cascas do fruto do cafeeiro. Os autores também avaliaram a percepção sensorial dos consumidores quanto à adulteração, por meio de um teste triangular das bebidas de café. As amostradas com 0,5% de casca de café foram discriminadas por PCA, utilizando-se os espectros de infravermelho. Pelo método PLS estimou-se o conteúdo de casca em amostras com um erro de 2,0% para a previsão. O teste triangular indicou que os provadores perceberam alterações sensoriais na bebida do café, causadas pela adulteração, a partir de 10% de cascas do fruto do cafeeiro.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de utilizar a espectroscopia na região do infravermelho médio, associada a métodos quimiométricos, para identificar adulteração em café torrado pela adição de diferentes percentuais de cascas, milho e palha melosa ao café tipo riado.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e preparo das amostras

Foram utilizados grãos de café arábica (*Coffea arabica* L.) da safra 2009/2010, classificados como bebida riada, cedidos pelo Polo de Tecnologia em Qualidade do Café, e resíduos do fruto do cafeeiro, oriundos do processamento natural (casca e palha melosa) e milho. Os adulterantes (casca e palha melosa) foram gentilmente cedidos por produtores de cafés da região e o milho foi cedido pelo Departamento de Zootecnia da Universidade Federal de Lavras.

A torração das amostras foi realizada em um torrador cilíndrico da marca Rototec, modelo RT-12, resfriado a ar, com capacidade para 13 kg de amostra, monitorando-se a temperatura e o tempo gastos no processo de torração. O ponto de torração utilizado foi o padrão médio escuro. Os dados referentes ao monitoramento da torração encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 Monitoramento do processo de torração das amostras

Amostra	T °C (inicial)	T °C (final)	Tempo (min)
Café	200	199,5	31
Casca	200	240	12,3
Milho	200	224	58
Palha melosa	200	233,6	19,7

*valores médios observados no processo de torração

A moagem foi realizada em moinho elétrico Guatemala 730, Probat Emmerich, em granulometria fina e, em seguida, as amostras passaram por peneiras de 20 *mesh* para a homogeneização da granulometria.

2.2 Análise por espectroscopia no infravermelho com reflectância total atenuada (ATR)

2.2.1 Adulteração das amostras

Para as análises no infravermelho, foram preparadas misturas de café com 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% e 50% de cada adulterante, que foram analisadas separadamente. Também foram analisadas as amostras de adulterantes puros para fins de comparação.

2.2.2 Realização das análises

Para cada amostra, foram preparadas três repetições, totalizando 36 amostras de cada adulterante. Foram utilizados três adulterantes, totalizando, portanto, 108. As amostras foram colocadas em um recipiente próprio para a formulação de pastilhas. O recipiente com a amostra foi submetido a alta pressão, com o auxílio de uma prensa hidráulica. As análises espectroscópicas foram realizadas na região do infravermelho médio. A leitura dos espectros foi realizada na região espectral de 600 a 4.000 cm^{-1} .

2.3 Organização dos dados espectrais

Os dados foram organizados em uma matriz de dados X ($n \times p$), com p medidas experimentais (absorbância em cada número de onda) obtidas para n amostras. Os espectros passaram por pré-processamento usando a correção multiplicativa de sinais (DECKER; NIELSEN; MARTENS, 2005).

2.4 Análise das componentes principais (PCA)

Para a interpretação dos dados espectrais das amostras de café puro e adulterados, foi utilizada a análise das componentes principais (PCA). O software utilizado para o tratamento foi o Matlab (The Mathworks, Inc.).

2.5 Regressão por mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA)

As amostras foram analisadas, separadamente por adulterante, sendo utilizadas as médias das amostras adulteradas, a fim de se obter a mesma quantidade de amostras puras e adulteradas (11 amostras para a classe pura e os 11 níveis de adulteração para as amostras adulteradas). Otimizou-se o modelo (escolha do número adequado de variáveis latentes) por validação cruzada e os cálculos foram realizados em Matlab versão 7.5 (The Mathworks, Inc.). O parâmetro utilizado para avaliar o desempenho dos modelos foi a porcentagem de acertos na classificação. Um teste de randomização de Y (*y-randomization*) também foi aplicado para avaliar a qualidade dos ajustes. Neste teste, um modelo de calibração é obtido utilizando-se as respostas da variável dependente (Y) randomizadas, enquanto as variáveis independentes (X) são mantidas na ordem original. Caso exista uma correlação válida entre X e Y, o modelo obtido na condição do teste não deve apresentar um bom ajuste (KIRALJ; FERREIRA, 2009).

2.6 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

A estimativa dos percentuais de cascas nas amostras foi obtida a partir da calibração multivariada, por meio de análise regressão por mínimos

quadrados parciais (PLS). As amostras (44) foram divididas em grupos de calibração (33) e teste (11). Otimizou-se o modelo (escolha do número adequado de variáveis latentes) por validação cruzada e os cálculos foram realizados em Matlab versão 7.5 (The Mathworks, Inc.). Os parâmetros empregados para avaliar o desempenho dos modelos foram a raiz quadrada do erro quadrático médio (*root-mean-squareerror*, RMSE) e o coeficiente de correlação linear (R^2). Um teste de randomização de Y (*y-randomization*) também foi aplicado para avaliar a qualidade dos ajustes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros das amostras puras (café, casca, milho e palha melosa), antes de serem submetidos ao processo de torração, podem ser observados no Gráfico 1, tendo sido realizados para efeito de comparação.

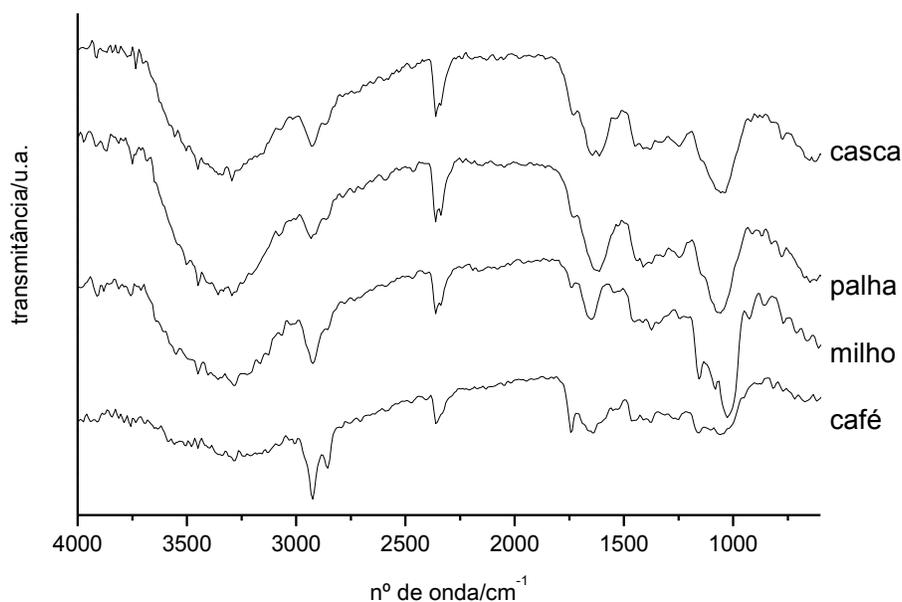


Gráfico 1 Espectros no infravermelho de amostras de café e adulterantes puros, antes do processo de torração

Os espectros apresentaram bandas semelhantes, porém, com intensidades diferentes. Os espectros referentes às amostras de casca e palha melosa são praticamente idênticos, evidenciando grande similaridade na sua composição química, pois ambas são resíduos do beneficiamento do café natural.

No Gráfico 2 são apresentados os espectros das amostras puras (café, casca, milho e palha melosa), após serem submetidas ao processo de torração.

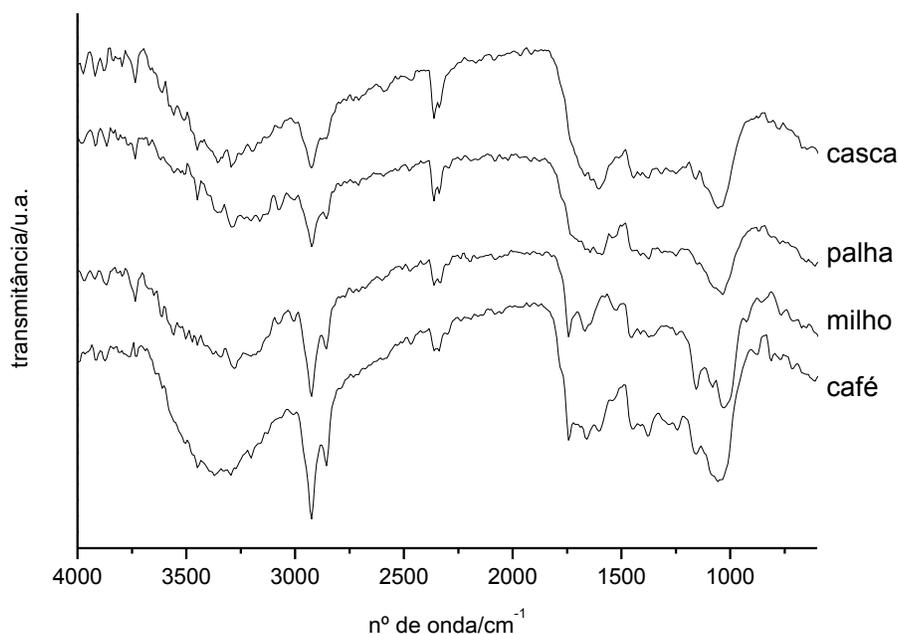


Gráfico 2 Espectros no infravermelho das amostras de café e adulterantes puros, após o processo de torração

Os espectros apresentaram bandas semelhantes, o que sugere que a amostra de café puro tem características semelhantes às das amostras de adulterantes, após serem submetidas ao processo de torração.

A comparação entre os espectros das amostras cruas, isto é, antes do processo de torração (Gráfico 1) e os espectros das amostras torradas (Gráfico 2) revela que houve modificação dos sinais nas regiões de 1.000 cm^{-1} , que é característica de estiramento vibracional de C-O. Nos espectros referentes às amostras de milho, casca e palha melosa houve diminuição. No espectro do café houve um aumento significativo desta banda, que é característica de carboidratos que representam a maior parte dos constituintes do café torrado, amplamente

presentes como polissacarídeos complexos (KEMSLEY; RUAULT; WILSON, 1995). Bandas nesta região também foram encontradas por Morais et al. (2007) que avaliaram o efeito de diferentes graus de torração no café arábica e nos defeitos preto, verde e ardido (PVA). Os espectros das amostras de adulterantes mostram que, após a torração, houve diminuição nas bandas da região entre $1.750-1.850\text{ cm}^{-1}$, estiramento vibracional de ligação C=O, característico de carbonila de aldeídos, lipídeos, ésteres alifáticos, ácidos carboxílicos (KEMSLEY; RUAULT; WILSON, 1995; LYMAN et al., 2003). Houve um aumento nas bandas de sinais entre $2.850-3.000\text{ cm}^{-1}$, característico de vibrações simétricas e assimétricas de grupos C-H que sugerem a presença de carboidratos e cafeína, evidenciando a formação de alguns carboidratos durante a torração do café (KEMSLEY; RUAULT; WILSON, 1995).

A análise visual dos espectros das amostras de café adulteradas não permitiu detectar diferenças entre os mesmos, portanto, realizou-se análise de componentes principais dos espectros no intuito de separar as amostras de café puro e de café adulterado.

3.1 Discriminação das amostras adulteradas por PCA

Foi realizada a correção multiplicativa de sinais para corrigir erros espectrais resultantes do fenômeno de espalhamento de luz que pode ser provocado pela falta de homogeneidade da amostra, principalmente por diferenças granulométricas, geometria e orientação das partículas (DECKER; NIELSEN; MARTENS, 2005). Em seguida, os dados foram centrados na média e foi realizada a PCA.

O Gráfico 3 de escores, mostra o resultado da análise de componentes principais das amostras de café puro e adulteradas pela adição de diferentes percentuais de cascas do fruto do cafeeiro.

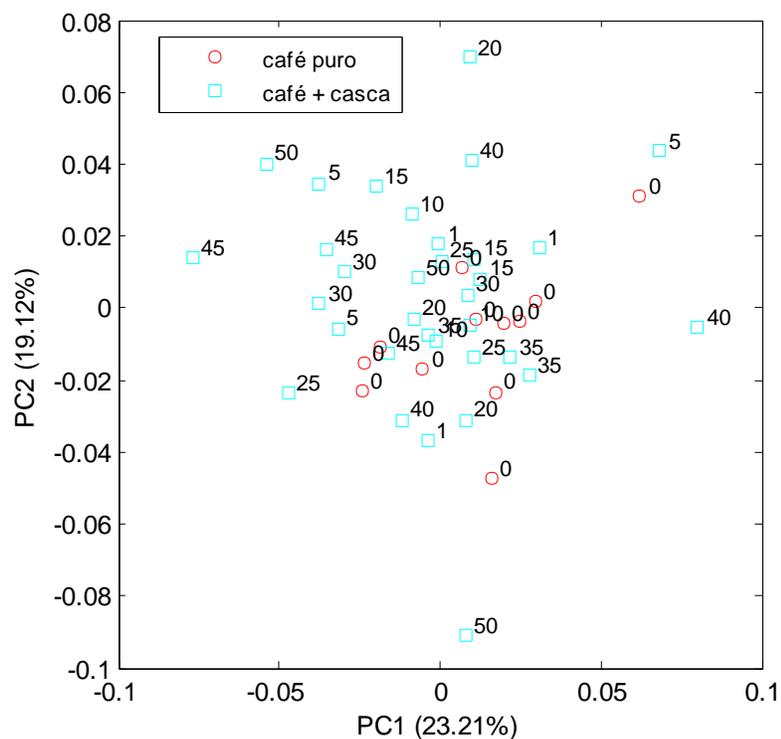


Gráfico 3 Gráfico de escores das amostras de café puras e adulteradas com diferentes percentuais de cascas do fruto do cafeeiro

As duas primeiras componentes principais explicaram, juntas, 42,33% da variabilidade dos dados, tendo 23,21% sido explicados pela primeira componente principal (CP1) e 19,12% pela segunda (CP2). Não houve discriminação das amostras de café puro e adulteradas pela adição de cascas do fruto do cafeeiro, portanto, a adulteração não foi detectada utilizando-se a análise de componentes principais (PCA).

No Gráfico 4 são apresentados os resultados da PCA das amostras de café puro e adulteradas pela adição de milho.

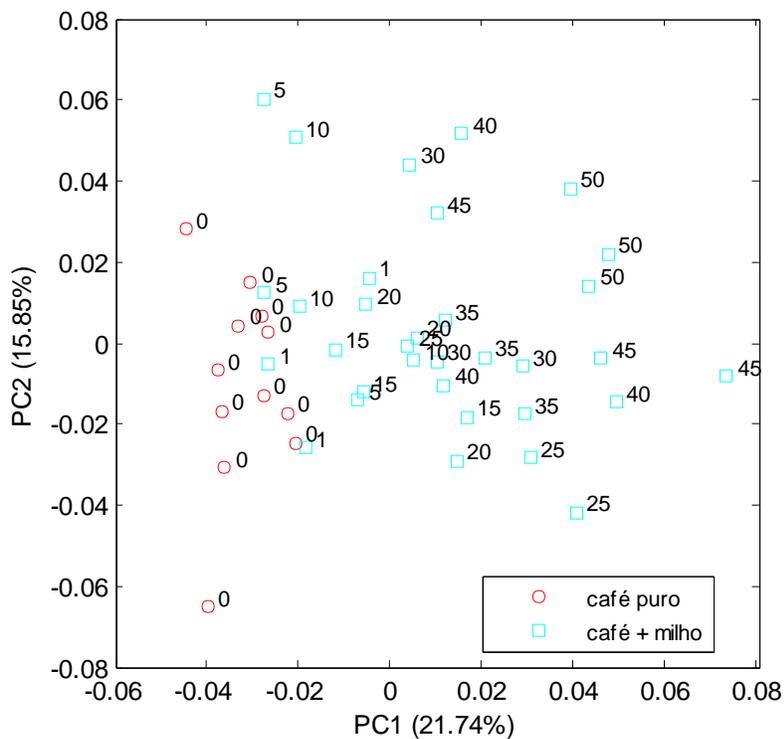


Gráfico 4 Gráfico de escores das amostras de café puras e adulteradas com diferentes percentuais de milho

As duas componentes principais explicaram, juntas, 37,59% da variabilidade dos dados, tendo 21,74% sido explicados pela primeira componente principal (CP1) e 15,85%, pela segunda (CP2). Houve uma tendência de discriminação, pois as amostras adulteradas pela adição de milho se agruparam, diferindo-se das amostras de café puro, com exceção de algumas amostras adulteradas com baixa quantidade de milho.

Os resultados da PCA para as amostras adulteradas com palha melosa são mostrados no Gráfico 5.

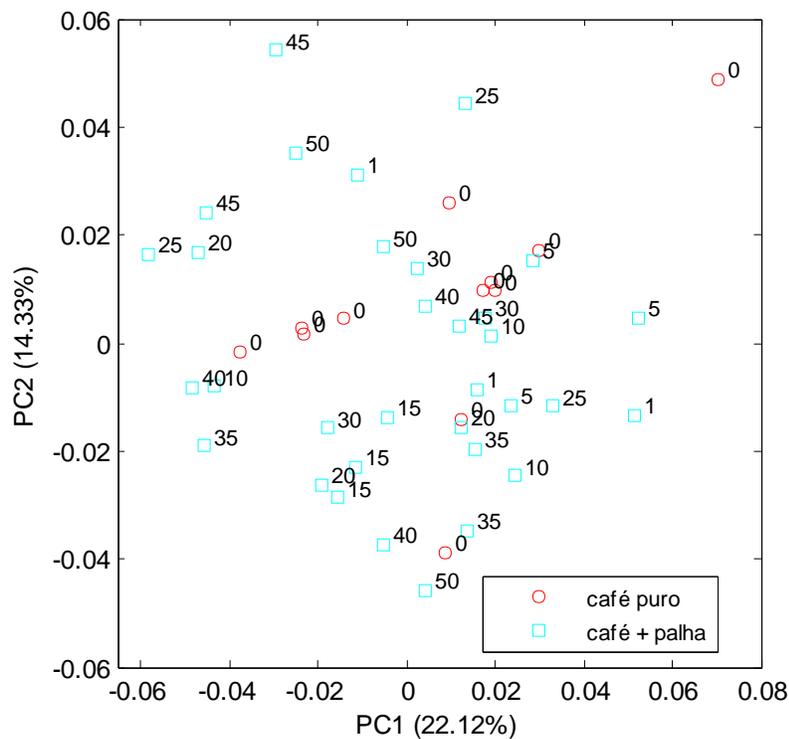


Gráfico 5 Gráfico de escores das amostras de café puras e adulteradas com diferentes percentuais de palha melosa

Não houve discriminação das amostras adulteradas pela adição de diferentes percentuais de palha melosa das amostras de café puras. As duas componentes principais explicaram, juntas, 36,45% da variabilidade dos dados, tendo 22,12% sido explicados pela primeira componente principal (CP1) e 14,33%, pela segunda (CP2). No Gráfico 6 observa-se o gráfico de escores das amostras de café puras e adulteradas com os três adulterantes (casca, milho e palha melosa).

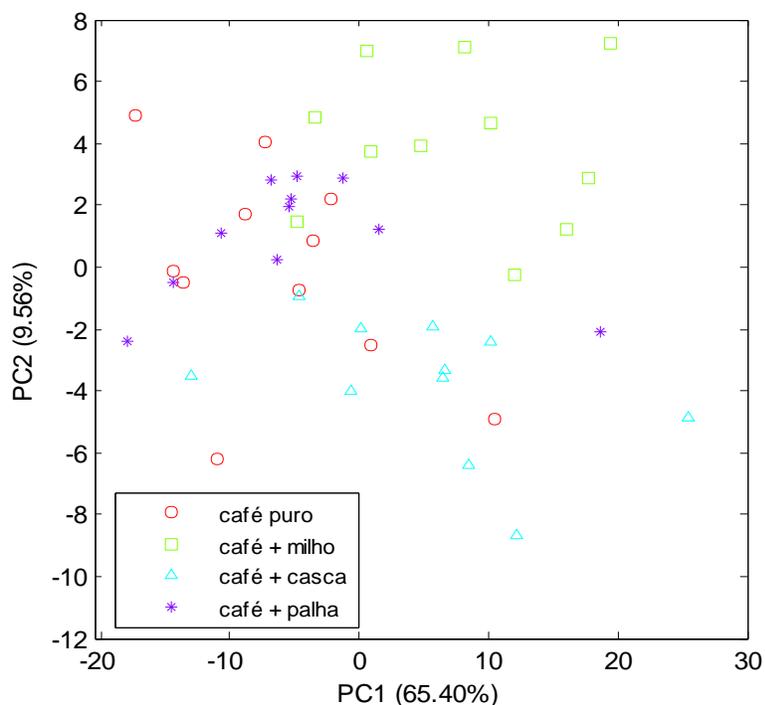


Gráfico 6 Gráfico de escores das amostras de café puras e adulteradas com diferentes percentuais dos adulterantes (casca, milho e palha melosa)

As duas componentes principais explicaram, juntas, 74,96% da variabilidade dos dados, tendo 65,40% sido explicados pela primeira componente principal (CP1) e 9,56%, pela segunda (CP2). As amostras adulteradas pela adição de milho foram as que mais diferiram das amostras de café puro, seguida das amostras adulteradas com casca. As amostras que mais se assemelharam foram as adulteradas com palha melosa, quando comparadas com amostras de café riado, que é considerado de baixa qualidade e apresenta leve sabor típico de iodofórmio (BRASIL, 2003). A dificuldade em discriminar as amostras de café puro com as adulteradas com palha melosa se deve, principalmente, à maior semelhança entre as características da palha melosa com o café, em relação aos outros adulterantes analisados.

A análise de componentes principais tem sido amplamente utilizada em estudos com café. Em estudo anterior, utilizou-se a espectroscopia no infravermelho médio associado à PCA para discriminar amostras de café tipo bebida dura adulterado com diferentes percentuais de cascas de café. Os resultados mostraram que as amostras adulteradas com pequenas quantidades, como 0,5% de casca, foram discriminadas das amostras adulteradas (TAVARES et al., 2012).

Outros autores utilizaram a espectroscopia no infravermelho médio associada à análise de principais para a discriminação entre grãos de café sadios e defeituosos. Os resultados mostraram que houve uma separação evidente dos grãos de café defeituosos (preto, verde e ardido), mostrando que a técnica tem potencial para o desenvolvimento de uma metodologia eficiente para a discriminação de defeitos do café (CRAIGA; FRANÇA; OLIVEIRA, 2012).

A dificuldade em discriminar as amostras adulteradas no presente trabalho pode ser explicada pela maior semelhança nas características físicas e na composição química da palha melosa com o café riado, seguida da casca, sendo o milho o adulterante com características mais distintas, quando comparado ao café riado.

3.2 Discriminação entre amostras de café puro e adulteradas por PLS-DA

Primeiramente, os dados foram pré-processados por correção multiplicativa de sinal. Foram usadas 11 amostras de café puro (as 11 repetições) e 11 amostras de café adulterado (médias das repetições de cada concentração adicionada), totalizando 22 amostras. As amostras de 1 a 11 foram denominadas de classe 1 (café puro) e as amostras de 12 a 22, de classe 2 (café + adulterante). Os resultados da calibração e validação dos modelos criados para os três adulterantes (casca, milho e palha melosa) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Parâmetros de desempenho do modelo PLS-DA para a casca, palha melosa e milho

Casca2 VL	
	Acerto (%)
Calibração	81,8
Calibração (<i>y-randomization</i>)	32,7
Validação cruzada	77,3
Palha4 VL	
	Acerto (%)
Calibração	95,4
Calibração (<i>y-randomization</i>)	45,0
Validação cruzada	59,1
Milho3 VL	
	Acerto (%)
Calibração	95,4
Calibração (<i>y-randomization</i>)	39,5
Validação cruzada	90,9

Devido ao número reduzido de amostras, o método por PLS-DA foi utilizado como estudo preliminar para discriminar amostras por meio de classes pré-estabelecidas. A análise dos modelos utilizados para discriminação por classes das amostras de café puro e adulterados com os três adulterantes (casca, milho e palha melosa) mostra que o modelo mais robusto foi o obtido para as amostras adulteradas com milho, pois apresentou alta porcentagem de acerto para a calibração, validação cruzada e baixo percentual de acerto para o teste *Y-randomization*. O modelo menos robusto foi o da palha melosa, pois, apesar de apresentar alto percentual de acerto para a calibração, apresentou baixo percentual de acerto para a validação cruzada.

No Gráfico 7 são mostradas as classes previstas para as amostras adulteradas com diferentes percentuais de casca, milho e palha melosa adicionados ao café, usando os modelos PLS-DA. As classificações erradas para a calibração foram destacadas em vermelho.

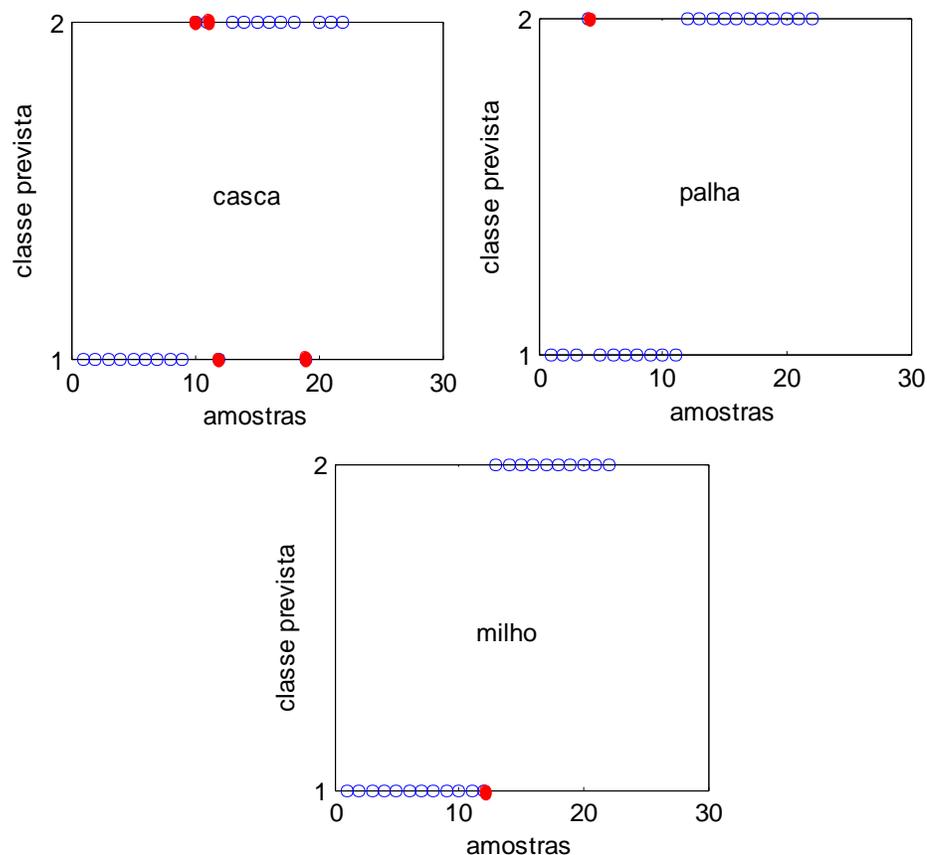


Gráfico 7 Correlação entre as classes reais e previstas pelo modelo PLS-DA, para as amostras de calibração

O modelo utilizado para discriminar amostras adulteradas com casca classificou duas amostras puras como adulteradas e duas adulteradas (1% e 35%) como puras, apresentando percentagens de acerto relativamente baixa na validação cruzada. O modelo criado para discriminar amostras adulteradas pela adição de palha melosa classificou uma amostra pura como adulterada e, apesar de ter apresentado percentagem de acerto para calibração superior a 90%, não apresentou um bom desempenho, devido ao baixo percentual de acerto para

validação cruzada. O modelo utilizado para discriminar amostras adulteradas com milho apresentou o melhor desempenho, com porcentagem de acerto para calibração e validação cruzada superior a 90%. No Gráfico 7 observa-se que apenas uma amostra foi classificada indevidamente como pura, sendo esta adulterada com 1% de milho. O modelo utilizado para discriminar as amostras adulteradas pela adição de milho apresentou melhor desempenho, quando comparado aos modelos utilizados para discriminar as amostras adulteradas com casca e palha melosa, por apresentar características mais distintas do café riado do que os outros adulterantes analisados.

3.3 Estimativa do percentual de adulteração por PLS

Foi aplicada a calibração multivariada por PLS aos dados espectrais para a obtenção de um modelo capaz de prever o percentual de cada adulterante presente nas amostras adulteradas. A modelagem consistiu em calibrar os espectros de infravermelho das amostras adulteradas contra os respectivos percentuais de adulterantes presentes. Para os adulterantes casca e palha melosa, os modelos foram construídos com quatro variáveis latentes e para o milho o modelo utilizaram-se apenas três variáveis latentes, as quais foram estabelecidas pelo erro médio quadrático (*root mean square error* – RMSE) de validação cruzada. As amostras (44) foram divididas em grupos de calibração (33) e teste (11). Os parâmetros estatísticos de desempenho do modelo PLS na estimativa do percentual dos adulterantes (casca, milho e palha melosa) presente nas amostras de café adulteradas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Parâmetros de desempenho do modelo PLS para casca, palha melosa e milho, para estimativa do percentual de adulterante nas amostras

Casca (4 VL)	
RMSEC	6,7
R ² C	0,86
RMSEC (Y-rand)	11,5
R ² _{C (Y-rand)}	0,59
RMSECV	11,3
R ² _{CV}	0,60
RMSEP	10,5
R ² _P	0,26
Palha (4 VL)	
RMSEC	8,6
R ² C	0,75
RMSEC (Y-rand)	11,0
R ² _{C (Y-rand)}	0,59
RMSECV	15,0
R ² _{CV}	0,29
RMSEP	14,0
R ² _P	0,46
Milho (3VL)	
RMSEC	5,7
R ² C	0,90
RMSEC (Y-rand)	14,4
R ² _{C (Y-rand)}	0,36
RMSECV	8,17
R ² _{CV}	0,80
RMSEP	5,6
R ² _P	0,97

Os resultados dos parâmetros de desempenho do modelo PLS mostram que o menor erro RMSEC foi observado para o conjunto de amostras adulteradas com milho, apresentando também o maior valor para o coeficiente de correlação (R²). O modelo para as amostras adulteradas com palha melosa apresentaram maior valor de RMSEC e menores coeficientes de correlação. Portanto, o modelo obtido para as amostras adulteradas pela adição de milho foi o que apresentou melhor desempenho, com os menores erros (RMSE) para calibração, validação cruzada e previsão, além de elevado erro para o teste *y-randomization*. O modelo menos robusto foi obtido para as amostras adulteradas

com palha melosa apresentando o menor erro para o teste *y-randomization* e os maiores erros para calibração, validação cruzada e previsão.

Tavares et al. (2012) utilizaram a calibração multivariada por PLS aplicada aos dados espectrais obtidos por espectroscopia no infravermelho médio para a obtenção de um modelo capaz de prever o percentual de cascas presente em amostras de café bebida dura adulteradas. Os resultados mostraram valores de RMSE compatíveis com os percentuais de casca determinados nas amostras, tendo as amostras de teste apresentado RMSE de 2%. Os valores do coeficiente de correlação indicaram boa concordância entre os valores previstos e esperados, principalmente para as amostras de teste ($R^2 = 0.98$). Neste estudo, o modelo utilizado apresentou bom desempenho, o que pode estar relacionado com a diferença causada pela adição de cascas do fruto do cafeeiro nas características físico-químicas de um café de boa qualidade classificado como bebida dura.

Pizarro et al. (2007) utilizaram a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) associada ao PLS para prever o percentual de café robusta adicionado ao café arábica em amostras de café solúvel e encontraram RMSEP de 0,79% para as amostras de teste. Os resultados apresentados nesse estudo demonstram que o método pode ser utilizado para detectar e quantificar a adição de café robusta em café arábica. Os valores de RMSEP encontrados no presente trabalho são maiores do que o citado acima, o que mostra que os modelos criados para previsão do teor de adulteração no café riado não podem ser considerados robustos, sendo o melhor modelo encontrado para a adulteração pela adição de milho.

No Gráfico 8 observa-se o gráfico de correlação entre os percentuais de casca adicionados e previstos pelo modelo PLS, para as amostras de café adulteradas.

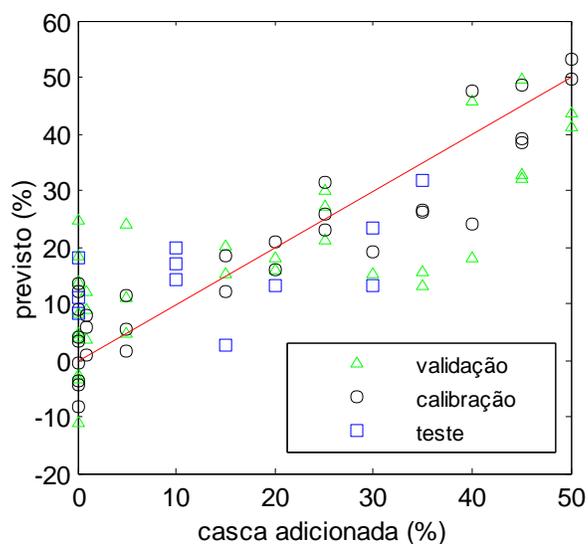


Gráfico 8 Correlação entre os percentuais de casca adicionados e previstos pelo modelo PLS, para as amostras de café adulteradas

Não houve boa correlação entre o percentual de adulterante observado e o previsto pelo método, pois a maioria das amostras utilizadas na calibração, validação e teste encontra-se distante da linha de correlação para os percentuais de casca adicionada ao café riado. As amostras que ficaram mais distantes da linha de correlação foram as utilizadas na validação, apresentando menor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,26$) e as que mais se aproximaram foram as utilizadas na calibração ($R^2 = 0,86$).

A correlação entre os valores previstos e o percentual de milho adicionado ao café pode ser observada no Gráfico 9.

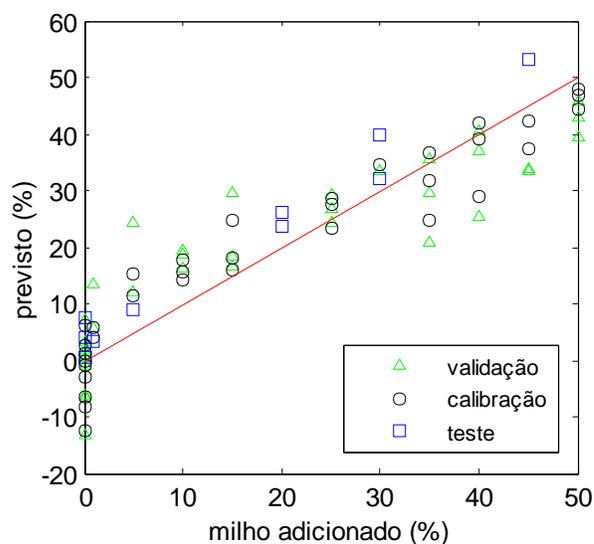


Gráfico 9 Correlação entre os percentuais de milho adicionados e previstos pelo modelo PLS, para as amostras de café adulteradas

Houve boa correlação entre o percentual de milho adicionado ao café e o previsto pelo modelo, quando comparado aos de outros adulterantes analisados, pois a maioria das amostras usadas na calibração, validação e teste ficou próxima da linha de correlação. As amostras utilizadas para testar o modelo foram as que mais se aproximaram da linha de correlação, apresentando o maior coeficiente de correlação ($R^2 = 0,97$) e as amostras que apresentaram menor coeficiente ($R^2 = 0,80$) foram as utilizadas na validação do modelo, portanto, ficaram mais distantes da linha de correlação.

A correlação entre os valores previstos e o percentual de palha melosa adicionado ao café encontra-se no Gráfico 10.

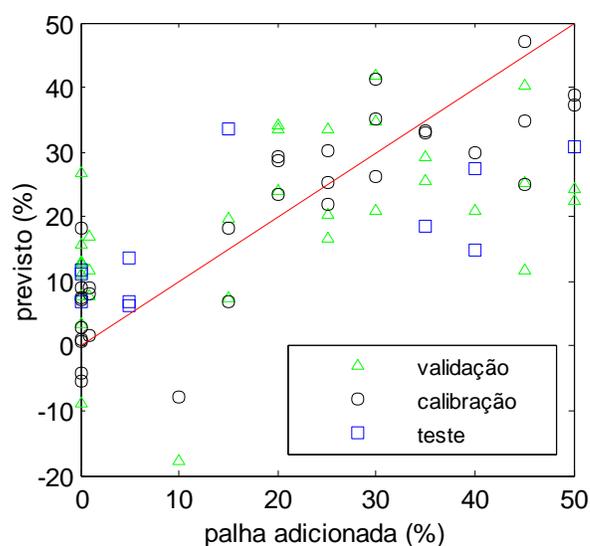


Gráfico 10 Correlação entre os percentuais de palha melosa adicionados e previstos pelo modelo PLS, para as amostras de café adulteradas

Não houve boa correlação entre os valores reais e estimados para as amostras adulteradas com palha melosa, pois as amostras encontram-se distantes da linha de correlação. O menor coeficiente de correlação foi observado para a validação do modelo ($R^2 = 0,29$), tendo as que ficaram mais distantes da linha de correlação e as utilizadas na calibração apresentado ($R^2 = 0,75$) e, portanto, ficaram mais próximas da linha de correlação.

Os gráficos de correlação das amostras adulteradas ilustram os resultados mostrados na tabela de PLS, em que o melhor modelo foi estimado para as amostras adulteradas pela adição de milho ao café riado.

4 CONCLUSÃO

A espectroscopia na região do infravermelho médio, associada a métodos quimiométricos, foi utilizada para discriminar as amostras de café riado adulteradas por meio de PCA, PLS-DA e PLS. Os melhores resultados foram obtidos para as amostras adulteradas pela adição de milho.

A PCA mostrou a melhor capacidade de discriminar as amostras adulteradas com milho, mas não foi capaz de discriminar amostras adulteradas com casca e palha melosa.

Os modelos PLS apresentaram bom desempenho para a previsão de conteúdo de milho, porém, não foram suficientes para prever o conteúdo de casca e palha melosa nas amostras adulteradas.

A dificuldade em discriminar as amostras de café puras e adulteradas, especialmente dos resíduos gerados durante o seu beneficiamento (palha melosa e casca), pode estar relacionada à composição química do café riado, que apresenta baixa qualidade, devido, principalmente, à presença de grãos defeituosos ou a reações indesejadas, como fermentações, que deterioram os grãos e comprometem seus constituintes, “mascarando”, assim, a presença de adulterantes.

REFERÊNCIAS

ALESSANDRINI, L. et al. Near infrared spectroscopy: an analytical tool to predict coffee roasting degree. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 625, p. 95-102, July 2008.

AMBONI, R. D. M. C.; FRANCISCO, A.; TEIXEIRA, E. Utilização de microscopia eletrônica de varredura para detecção de fraudes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n.3, p. 1-8, set./dez. 1999.

ARETHA, A. P. S. **Análise química e avaliação do potencial alelopático da casca do café (*Coffea arabica*)**. 2009. 107f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

ASSAD, E. D. et al. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por meio de comportamento espectral e análise de imagens digitais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, n. 2, p.211-216, fev. 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n. 8**, de 11 de junho de 2003. Aprova o regulamento técnico da identidade e de qualidade para a classificação de café beneficiado grão cru. Brasília, 2003. Disponível em: <<http://www.ministerio.gov.br>>. Acesso em: 22 jan. 2012.

_____. **Instrução Normativa nº 16**, de 24 de maio de 2010. Estabelece o Regulamento Técnico para o Café Torrado em Grão e Café Torrado e Moído, definindo o seu padrão oficial de classificação, com os requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem Brasília, 2010. Disponível em: <http://www.mp.sp.gov.br/portal/page/portal/cao_consumidor/legislacao/leg_produtos_humano/IN-16-2010-MAPA.pdf>. Acesso em: 3 jan. 2012.

CEN, H.; HE, Y. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v.18, n. 1, p. 72-83, Feb. 2007.

CHEN, Q. et al. Feasibility study on qualitative and quantitative analysis in tea by near infrared spectroscopy with multivariate calibration. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 572, p. 77-84, May 2006.

CRAIGA, A. P.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Evaluation on the potential of FTIR and chemometrics for separation between defective and non-defective coffee. **Food Chemistry**, London, v.132, p. 1368-1374, June2012.

DECKER, M.; NIELSEN, P. V.; MARTENS, H. Near-infrared spectra of *Penicillium camemberti* strains separated by extend multiplicative signal correction improved prediction of physical and chemical variations. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 59, n. 1, p. 56-68, Feb. 2005.

ESTEBAN-DÍEZ, A. et al. Coffee varietal differentiation based on near infrared spectroscopy. **Talanta**, London, v. 71, p. 221-229, Apr.2007.

JHAM, G. N. et al. Gamma-tocopherol as a marker of Brazilian coffee (*Coffea arabica* L.) adulteration by corn. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 15, p. 5995-5999, June 2007.

JOWDER, O. A. et al. Mid-infrared spectroscopy and chemometrics for the authentication of meat products. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 47, n. 8, p. 3210-3218, Aug. 1999.

KASEMSUMRAN, S.; THANAPASE, W.; KIATSOONTHON, A. Feasibility of near infrared of spectroscopy to detect and quantify adulterants in cow milk. **Analytical Sciences**, v.23, p. 907-911, July 2007.

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

KIRALJ, R.; FERREIRA, M. M. C. Basic validation produces for regression models in QSAR and QSAR studies: theory and application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n.4, p. 770-787, 2009.

LYMAN, D. J. et al. FTIR-ATR analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.51, n. 11, p. 3268-3272, Apr. 2003.

MENEZES JÚNIOR, J. B. F. Fraudes do café. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v.12, p.11-144, 1952.

MORAIS, S. A. L. et al. Análise química de café arábica (*Coffea arábica* L.) e grãos preto, verde e ardido (PVA) submetidos a diferentes graus de torração. **Coffee Science**, Lavras, v.2, n.2, p. 97-111, jul./dez.2007.

MORGANO, M. A. et al. Determinação de açúcar total em café cru por espectroscopia com infravermelho próximo e regressão por mínimos quadrados parciais. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.2, p.346-350, out. 2007.

OLIVEIRA, R. C. S. et al. Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 22, n. 1, p. 257-261, Jan. 2009.

OZEN, B. F.; MAUER, L. J. Detection of hazienut oil adulteration using FT-IR spectroscopy. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, n. 14, p. 3898-3901, July 2002.

PARRA, A. R. P. et al. Utilização da casca de café na alimentação de suínos nas fases de crescimento e terminação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 37, n.3, p.433-442, maio/jun. 2008.

PAULI, E. D.; CRISTIANO, V.; NIXDORF, S. L. Métodos para determinação de carboidratos empregados na triagem de adulterações em café. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 689-694, jan. 2011.

PIZARRO, C. et al. Mixture resolution according to the percentage of robusta variety in order to detect adulteration in roasted coffee by near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 585, n. 2, p. 266-276, Mar. 2007.

SMALL, G.W. Chemometrics and near-infrared spectroscopy: avoiding the pitfalls. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v.25, p. 1057-1066, Dec.2006.

TAVARES, K. M. et al. Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. **Química Nova**, São Paulo, 2012. No prelo.

TOHER, P.; DOWNEY, G.; MURPHY, T. B. A comparison of model-based and regression classification techniques applied to near infrared spectroscopic data in food authentication studies. **Chemometrics and Intelligent Systems**, Berlin, v. 89, n. 1, p. 102-115, Feb. 2007.

CAPÍTULO 3

Análise sensorial e determinação do *threshold* para a detecção de adulteração do café

RESUMO

O trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o limiar de detecção (*threshold*) da adição de diferentes adulterantes (palha melosa, milho e casca de café) em bebida de café tipo riado, ou seja, qual a concentração mínima de adulterante capaz de provocar um estímulo de percepção nos provadores. Os cafés de bebida classificada como riada foram torrados separadamente no ponto de torração médio escuro e, depois de moídos, foram adulterados com palha melosa, casca ou milho, sendo estes adulterantes utilizados em diferentes concentrações (0%, 1%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%). Os testes sensoriais foram realizados com 22 provadores selecionados por meio de testes triangulares e análise sequencial de Wald. Os testes sensoriais foram realizados no Laboratório de Análise Sensorial, em várias sessões, seguindo o delineamento completo balanceado. O provadores avaliaram cada amostra de café adulterado em contraste com o café puro em três repetições. Os dados foram analisados por meio de análise de regressão. O *threshold* foi de 13,41% para a casca, 25,12% para a palha melosa e 10,46% para o milho, sendo estas as quantidades mínimas de cada adulterante capazes de provocar um estímulo de percepção nos provadores selecionados. Os principais atributos sensoriais utilizados para discriminar as amostras de café adulteradas foram o sabor, o aroma e a cor.

Palavras-chave: Café. Adulterante. Análise Sensorial.

ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate the detection threshold in addition of different adulterating substances (sticky husk, corn and coffee hulls) to the “riado” type coffee beverage, in other words, the minimum concentration of adulterating substance capable of causing a stimulus of perception in the coffee tasters. The coffee beverages classified as “riado” were roasted separately to the point of medium dark roast, and after roasting they were adulterated with sticky husk, hulls or corn, with these adulterating substances being used at different concentrations (0, 1, 10, 20, 30, 40 and 50%). Sensorial tests were performed with 22 coffee tasters selected by means of triangular tests and Wald Sequential Analysis. Sensorial tests were performed in the Sensorial Analysis Laboratory in various sessions according to fully balanced design. The coffee tasters evaluated each adulterated coffee sample in contrast with pure coffee in 3 replications. Data were analyzed by means of regression analysis. The threshold was 13.41% for hulls, 25.12% for sticky husk and 10.46% for corn; these were the minimum quantities of each adulterating substance capable of provoking a stimulus of perception in the coffee tasters selected. The main sensorial attributes used to differentiate the adulterated coffee samples were flavor, aroma and color.

Keywords: Coffee. Adulterating. Sensorial Analysis.

1 INTRODUÇÃO

A autenticidade e a segurança dos alimentos são requisitos importantes para o seu consumo. No entanto, esta não tem sido uma tarefa fácil para os profissionais que visam à garantia da qualidade, bem como a detecção de possíveis fraudes ou adulterações que vêm ocorrendo, principalmente nos produtos com alto valor agregado (CAGLIERO et al., 2012; CONSONNI; CAGLIANI; COGLIATI, 2012; PAULI; CRISTIANO; NIXDORF, 2011).

O café é um dos produtos agrícolas mais importantes para o comércio internacional, principalmente nos países em desenvolvimento, representando a principal fonte de renda para milhões de pessoas em todo o mundo (PENDERGRASTE, 2009).

O consumo da bebida do café em diversos países deve-se, principalmente, às características sensoriais, pois os consumidores podem encontrar em uma xícara de café uma combinação equilibrada de sabores e aromas formados durante a torração dos grãos. Estas características são influenciadas por diversos fatores envolvidos no cultivo, na pós-colheita e na industrialização (MENDONÇA; PEREIRA; MENDES, 2005; OLIVEIRA et al., 2012).

Durante o processo de industrialização, o café tem sido alvo de fraudes pela adição de outras substâncias, normalmente de custo inferior, que são adicionadas ao café torrado e moído (SAES; SPERS, 2006). As substâncias encontradas com maior frequência no café são cascas, paus, cascas da semente de cacau, cevada e milho torrado, entre outras (BRIANDET; KEMSLEY; WILSON, 1996).

As cascas do fruto do cafeeiro que são geradas em grande quantidade durante o beneficiamento dos grãos têm sido muito utilizadas para adulterar o café (ARETHA, 2009; PARRA et al., 2008). Outro material que tem sido

utilizado é o milho, principalmente devido ao baixo custo e por apresentar características semelhantes às do café após torrado e moído (JHAM et al., 2007).

Para a Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC), a adulteração é um dos problemas que mais afetam a qualidade do café brasileiro, pois a presença de adulterantes, além de causar danos econômicos ao consumidor, compromete a qualidade sensorial de sua bebida.

Visando garantir a qualidade do café e combater esta prática fraudulenta, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) publicou a Instrução Normativa nº16, de 24 de maio de 2010, estabelecendo como 1% a quantidade máxima em conjunto de impurezas (cascas e paus), sedimentos (pedras, torrões e areias) e matérias estranhas (milho, centeio, açúcar, cevada e sementes de açaí, entre outras) permitida no café torrado em grão e no produto torrado e moído. Isoladamente, o percentual máximo de impurezas é de 0,1% para o café torrado em grão e moído. A qualidade global da bebida do café deve ser avaliada com base em suas características sensoriais, utilizando-se a prova de xícara (BRASIL, 2010).

A análise sensorial tem sido uma ferramenta importante na avaliação dos atributos sensoriais de diversos alimentos, sendo amplamente utilizada pela indústria para avaliar a qualidade de seus produtos em diversas etapas do processamento (MININ, 2006).

Os testes sensoriais discriminativos, como o teste triangular, são utilizados para saber se o consumidor percebe diferença entre os produtos que sofreram modificações em seus ingredientes, processamentos e embalagens, entre outras. O limiar de detecção ou *threshold* é aplicado para medir a concentração mínima capaz de causar um estímulo de percepção de diferença no provador (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 2007).

Assim, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a percepção de provadores selecionados quanto à adição dos adulterantes casca, milho e palha

melosa na bebida do café riado e determinar o limiar de detecção (*threshold*) para cada adulterante.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e preparo das amostras

Foram utilizados grãos de café arábica (*Coffea arabica* L.) da safra 2009/2010, classificados como riado, cedidos pelo Polo de Tecnologia em Qualidade do Café e, como adulterantes, os resíduos do fruto do cafeeiro oriundos do processamento natural (cascas e palha melosa) e o milho. A casca e a palha melosa foram gentilmente cedidas por produtores de cafés da região e o milho foi cedido pelo Departamento de Zootecnia da Universidade Federal de Lavras.

A torração das amostras de café e adulterantes foi realizada em um torrador cilíndrico da marca Rototec, modelo RT-12, resfriado a ar, com capacidade para 13 kg de amostra. O ponto de torração utilizado foi o padrão médio escuro. O tempo e a temperatura empregados nesse processo encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 Monitoramento do processo de torração das amostras

Amostra	T °C (inicial)	T °C (final)	Tempo (min)
Café	200	199,5	31
Casca	200	240	12,3
Milho	200	224	58
Palha melosa	200	233,6	19,7

*valores médios observados no processo de torração

A moagem foi realizada em moinho elétrico Guatemala 730, Probat Emmerich, em granulometria fina e, em seguida, as amostras passaram por peneiras de 20 *mesh*, para a homogeneização da granulometria.

2.2 Seleção dos provadores

O estudo foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisas com Seres Humanos (COEP) da Universidade Federal de Lavras, antes do recrutamento dos participantes dos testes sensoriais.

Foram recrutados 42 consumidores de café que estavam interessados em participar dos testes, tinham tempo disponível e que não apresentavam restrições quanto ao consumo de café, preenchendo a ficha de recrutamento (Anexo 1). Para a seleção dos participantes, foi realizada uma série de testes triangulares, sendo os resultados analisados por meio de análise sequencial de Wald, para verificar a capacidade de discriminação de cada indivíduo (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 2007). As amostras que foram utilizadas nos testes triangulares para a seleção dos provadores apresentaram diferença significativa a 1%, de acordo com teste de comparação em pares (SOUZA et al., 2011).

Os utilizados na análise sequencial de Wald foram: $P = 0,30$ (incapacidade máximo aceitável), $PI = 0,70$ (habilidade mínima aceitável) e os riscos $\alpha = 0,10$ (probabilidade de aceitar um candidato sem acuidade sensorial) e $\beta = 0,10$ (probabilidade de rejeitar um candidato com acuidade sensorial) (AMERINE; PANGBORN; ROESSLER, 1965). Com oito testes triangulares, foram selecionados 22 provadores que permaneceram na região de aceitação do gráfico.

2.3 Adulteração das amostras

As amostras de café foram adulteradas com três diferentes adulterantes, sendo utilizados para a adulteração casca, milho ou palha melosa, em percentuais correspondentes a 0%, 1%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%, que foram analisados separadamente. O café puro foi utilizado como “padrão”.

2.4 Preparo da bebida

A bebida do café foi preparada de acordo com recomendações da ABIC e da Instrução Normativa nº16 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ - ABIC, 2011; BRASIL, 2010). Foram utilizados 80 g de café torrado e moído, que foram colocados em filtro de papel Whatman número 3. Em seguida, foram vertidos 1.000 mL de água filtrada, a aproximadamente 92 °C, sobre o pó contido no filtro, sem a adição de açúcar para a realização de um teste triangular, no qual os provadores avaliaram se existia diferença entre o café puro e adulterado por meio de testes triangulares.

2.5 Análise sensorial

Os testes sensoriais foram realizados no Laboratório de Análise Sensorial, no Departamento de Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras. Os provadores avaliaram o café imediatamente após o preparo da bebida, à temperatura de aproximadamente 70 °C. Foram apresentadas aos provadores, em cabines individualizadas, três amostras, sendo duas iguais e uma diferente, as quais foram sensorialmente avaliadas da esquerda para a direita, no intuito de identificar a amostra diferente, utilizando-se a ficha de avaliação para o teste triangular (Figura 2, Anexo) (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 2007). As amostras foram servidas em copos descartáveis de 50 mL, codificados com três dígitos aleatórios e em ordem de apresentação balanceada.

2.6 Determinação do *threshold*

Por meio do teste triangular determinou-se o limiar de detecção, ou seja, a partir de qual concentração de cada adulterante foi possível perceber a

diferença entre o café puro e adulterado, utilizando-se a metodologia do estímulo constante (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 2007), em que cada amostra adulterada foi analisada com o café puro.

2.7 Delineamento experimental e análise estatística

Utilizou-se o delineamento em blocos completos balanceados, considerando cada provador como um bloco (22 blocos). Por meio dos resultados dos testes triangulares, em que o provador avaliou cada contraste três vezes (puro X adulterado) em cada concentração dos adulterantes, casca, milho e palha melosa, obteve-se a porcentagem de acerto de cada provador, desconsiderando-se o acerto ao acaso segundo Salo (1970), em que

$$P_c = 3/2 (P_0 - 33,33)$$

sendo

P_c = probabilidade de acerto, descontando a possibilidade de acerto ao acaso;

P_0 = a probabilidade de acertos em cada contraste.

Após a obtenção dos valores de P_c para os provadores em cada contraste, estes dados foram analisados quanto à normalidade e à homogeneidade de variância, pelos testes de Box e Cox (1964).

Os dados dos testes triangulares foram avaliados por Análise de variância e regressão (SALO, 1970) utilizando-se o Software R. Para a determinação do *threshold*, ou seja, a mínima concentração suficiente para causar um estímulo de percepção no consumidor, utilizou-se a equação $P_c = 3/2 (P_0 - 33,33)$, em que o valor de P_0 foi igualado a 0,5, pois, para o *threshold* considera-se que a probabilidade de detecção é de 50% (COSTELL et al., 1994;

FRITJERS, 1981). Dessa forma, os valores do *threshold* para cada adulterante obtido foi igualado à variável y da equação de regressão a 0,25, obtendo-se a concentração de adulterante considerada o limiar de detecção.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, verificou-se a normalidade seguindo a metodologia proposta por Box e Cox (1964). Dessa forma, estando a estimativa da transformação potência próximo de 1, não foi necessária qualquer transformação, indicando que o modelo normal resultaria em análise satisfatória.

3.1 Determinação do *threshold*

Após a análise de normalidade, os mesmos foram analisados por meio de análise de variância e as médias de tratamento foram ajustadas seguindo uma regressão polinomial.

Houve interação entre adulterante e percentual de adulteração, pois o efeito do adulterante e do percentual de adulteração foi significativo, com valor-p igual a 0,0071 ($<0,01$). Dessa forma, o efeito causado nas características sensoriais difere para cada adulterante e varia de acordo com o percentual de adulteração.

O modelo quadrático com intercepto comum e interação com os adulterantes foi o mais parcimonioso para explicar a interação. Isto implica em um modelo quadrático para cada adulterante com interceptos comuns (zero). A adição do efeito aleatório do provador altera significativamente o modelo, ou seja, o provador influencia os resultados. Por esta razão, utilizou-se um modelo misto com intercepto variando de acordo com o provador. As médias de tratamentos ajustadas e da regressão polinomial são apresentados no Gráfico 1.

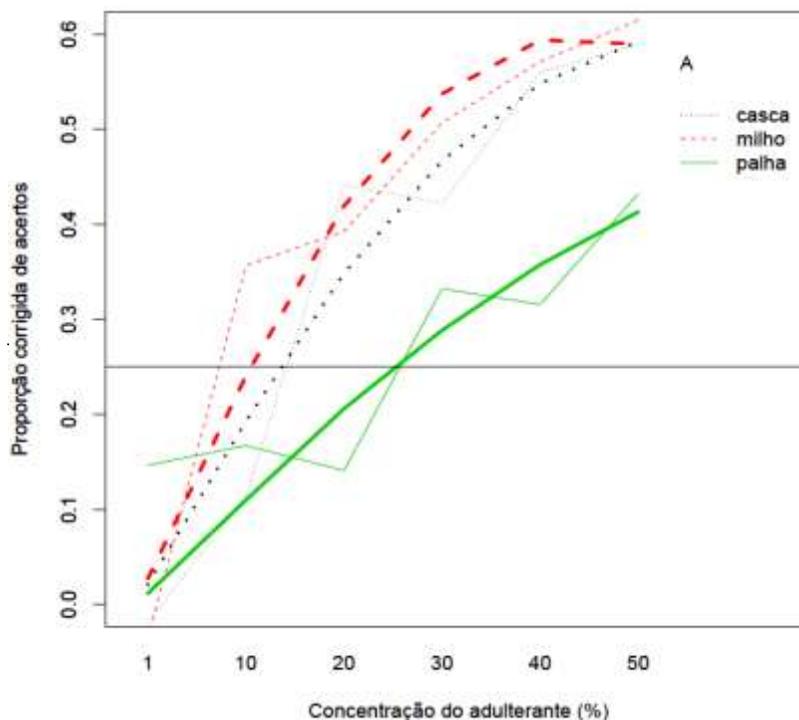


Gráfico 1 Resultado da análise sensorial de café adulterado com diferentes percentuais de casca, milho e palha melosa, segundo a metodologia proposta por Salo (1970). As equações da reta são $(0,0211x - 0,0002x^2)$ para a casca, $(0,0271x - 0,0003x^2)$ para o milho e $(0,0117x - 0,0001x^2)$ para a palha melosa; o valor do R^2 ajustado foi de 0,9625

As linhas mais expressivas (grossas) representam os resultados dos modelos ajustados e as linhas mais finas representam os resultados observados, ambos desconsiderando-se a probabilidade de acerto ao acaso. Para a casca e a palha melosa, não houve diferença no limiar de detecção entre modelos observados e ajustados. O limiar de detecção, ou seja, a quantidade mínima de adulterante necessária para provocar um estímulo de percepção nos provadores selecionados para a casca foi de 13,41% e, para a palha melosa, foi de 25,12%. Observa-se que a quantidade mínima de palha melosa capaz de provocar o

estímulo de percepção nos provadores foi praticamente o dobro da quantidade de casca. Isso pode ser devido à maior semelhança das características sensoriais da palha melosa torrada com o café riado. As cascas utilizadas no presente trabalho são fragmentos da palha melosa, de diversos tamanhos, provenientes da má regulagem da máquina de beneficiamento do grão, sendo ambas provenientes do processamento natural do café (BRASIL, 2003). A amostra da casca tem grande quantidade de pergaminho e na amostra de palha melosa encontra-se grande quantidade de mucilagem aderida, que a que tem alto teor de açúcares. O alto teor de açúcares presente na palha melosa pode atuar “mascarando” a adulteração do café, o que pode justificar o alto valor de *threshold* encontrado para a palha melosa, quando comparado ao da casca.

Para o milho, o modelo ajustado apresentou um limiar de detecção maior que o observado, sendo 10,46% o limiar de detecção encontrado para o modelo ajustado e aproximadamente 8,5% para o modelo observado. Portanto, o limiar de detecção para o milho está entre 8,5% e 10,46%.

Comparando-se os limiares de detecção encontrados para os três adulterantes, nota-se que o que apresentou menor valor foi o milho, pois a diferença nas suas características sensoriais é mais perceptível do que as características da casca e da palha melosa, quando comparados à bebida do café riado

Os limiares de detecção foram obtidos comparando-se os cafés adulterados com um café de baixa qualidade classificado como bebida riada. Segundo Brasil (2003), esta bebida apresenta leve sabor típico de iodofórmio, o que também pode justificar o alto valor do limiar de detecção encontrado para palha melosa, pois esta, após torrada e moída, apresenta características sensoriais muito semelhantes às do café riado, quando comparada com o milho. A casca apresentou um limiar de detecção bem menor do que a palha melosa, provavelmente devido à sua estrutura física mais fina, quando comparada à palha

melosa, proporcionando à casca uma torração muito mais intensa, o que favorece sua carbonização e, quando adicionada ao café, confere um sabor amargo e desagradável à bebida.

Em outro estudo foi avaliado o efeito causado pela adulteração nas características sensoriais da bebida do café classificado como duro e determinou-se, por meio do teste triangular, o *threshold* da adição de cascas do fruto do cafeeiro ao café. Os resultados mostraram que a quantidade mínima de cascas adicionadas aos grãos de café capaz de provocar o estímulo de detecção nos provadores correspondeu a 10% (TAVARES et al., 2012). O *threshold* para a adição de casca de café no presente trabalho foi superior (13,41%), possivelmente em virtude da pior qualidade da bebida riada em relação à bebida dura, o que dificulta a percepção de menores quantidades desse adulterante.

Resultados semelhantes foram encontrados por Deliza et al. (2006). Estes autores estimaram o *threshold* de detecção para defeitos da bebida do café por meio do teste triangular realizado com consumidores e observaram que 16% é o limiar de detecção para os grãos defeituosos (preto, verde e ardido) adicionados à bebida do café estritamente mole.

Aragão, Mata e Braga (2003) estudaram o perfil sensorial da bebida de café obtida da mistura de grãos de café com mucuna-preta torrada, em dois pontos de torração (clara e escura), nas proporções de 10%, 15% e 20%, utilizando 30 provadores não treinados subdivididos em duas classes sociais (de baixa renda e de renda média). Os autores concluíram que a amostra de café com 10% de mucuna-preta, no ponto de torração mais escuro, foi a que mais se aproximou do sabor do café tradicional. Este estudo mostra que a torração escura contribui para “mascarar” a presença de outras substâncias adicionadas ao café. No presente trabalho, foi utilizado o ponto de torração médio escuro e os percentuais mínimos de adulteração percebidos pelos provadores foram de 8,5% de milho, 13,41% para a casca e mais que 25% para a palha melosa.

Portanto, o ponto de torração pode ter contribuído para os altos valores de *thresholds* encontrados.

3.2 Atributos sensoriais que contribuíram para discriminação das amostras adulteradas

Os atributos sensoriais que contribuíram para a discriminação das amostras de café adulteradas pela adição de cascas do fruto do cafeeiro foram analisados por análise de componentes principais (PCA) e encontram-se no Gráfico 2, para cada percentual de adulteração avaliado.

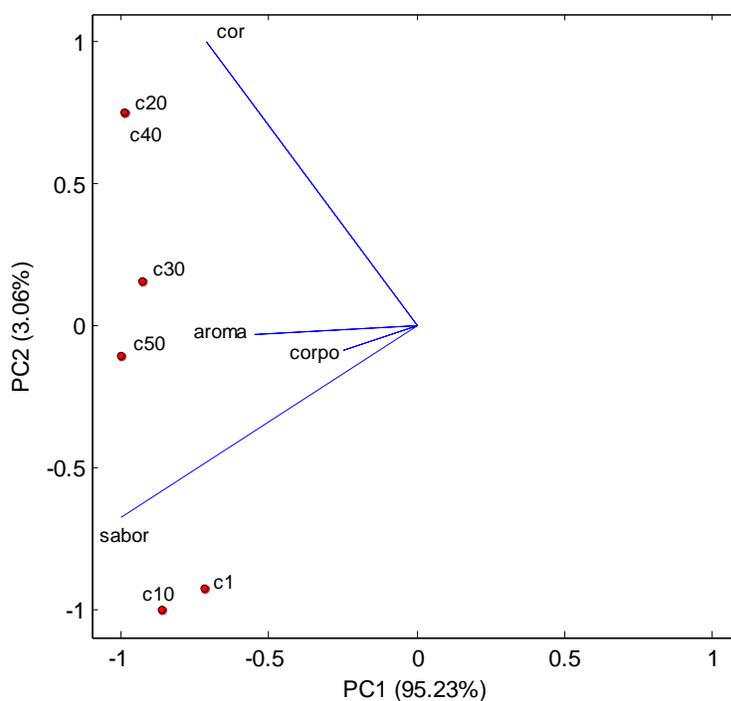


Gráfico 2 Análise de componentes principais (PCA) dos atributos sensoriais utilizados na discriminação das amostras de café adulteradas com diferentes percentuais de cascas de café

Os atributos que mais contribuíram para a discriminação das amostras adulteradas pela adição de cascas do fruto do cafeeiro foram o sabor e a cor. Os provadores relataram que, para as amostras adulteradas com 1, 10% de casca, o sabor foi o principal atributo que diferiu nas amostras adulteradas e, para os percentuais de adulteração de 20% e 40% de casca, as amostras apresentaram cores diferentes, quando comparadas ao café puro. Como citado anteriormente, a casca tem uma estrutura física mais fina, quando comparada aos outros adulterantes analisados e, durante a sua torração, ocorre quase uma completa carbonização, o que confere um sabor amargo ao café. O atributo corpo foi o menos citado pelos provadores para a discriminação das amostras, mostrando que não é possível uma percepção tátil, na boca, de viscosidade da bebida de café adulterada pela adição de cascas do fruto do cafeeiro.

No Gráfico 3 observam-se os atributos citados como responsáveis pela discriminação das amostras adulteradas pela adição de milho.

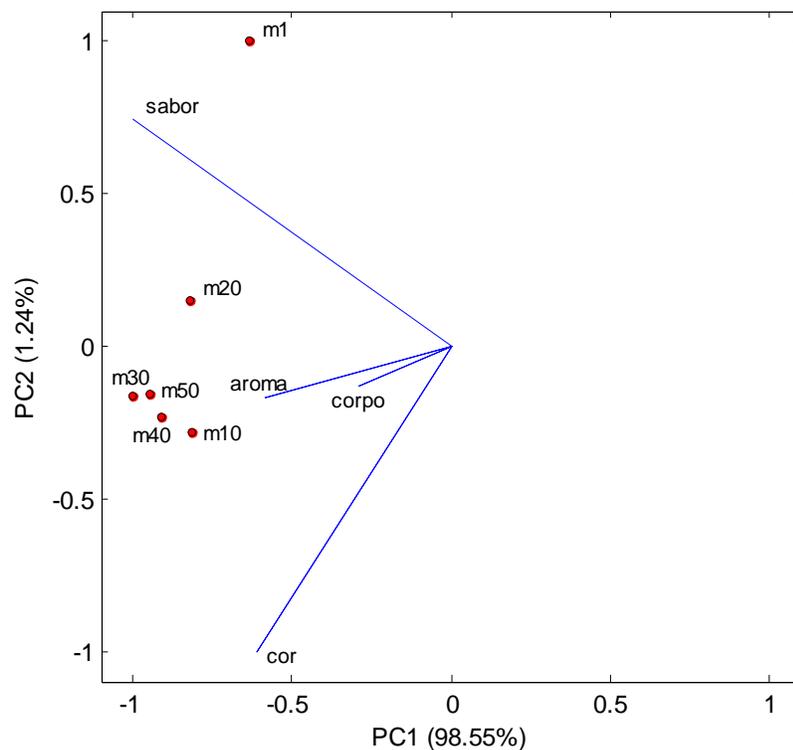


Gráfico 3 Análise de componentes principais (PCA) dos atributos sensoriais utilizados na discriminação das amostras de café adulteradas com diferentes percentuais de milho

Os atributos mais citados pelos provadores como responsáveis pela discriminação das amostras de café adulteradas pela adição de milho foram o sabor, a cor e o aroma. A adição de milho ao café altera o sabor de sua bebida, pois todas as porcentagens de milho avaliadas provocaram mudanças de sabor perceptíveis por mais de 70% dos provadores. A adulteração pela adição de milho também provoca mudanças perceptíveis na cor e no aroma do café. O atributo menos utilizado para a discriminação das amostras das adulteradas foi o corpo, evidenciando a dificuldade para a detecção tátil, causada pela

viscosidade e oleosidade, na boca, pela bebida do café adulterada pela adição de milho.

No Gráfico 4 apresentam-se os principais atributos citados pelos provadores na discriminação das amostras adulteradas pela adição de palha melosa.

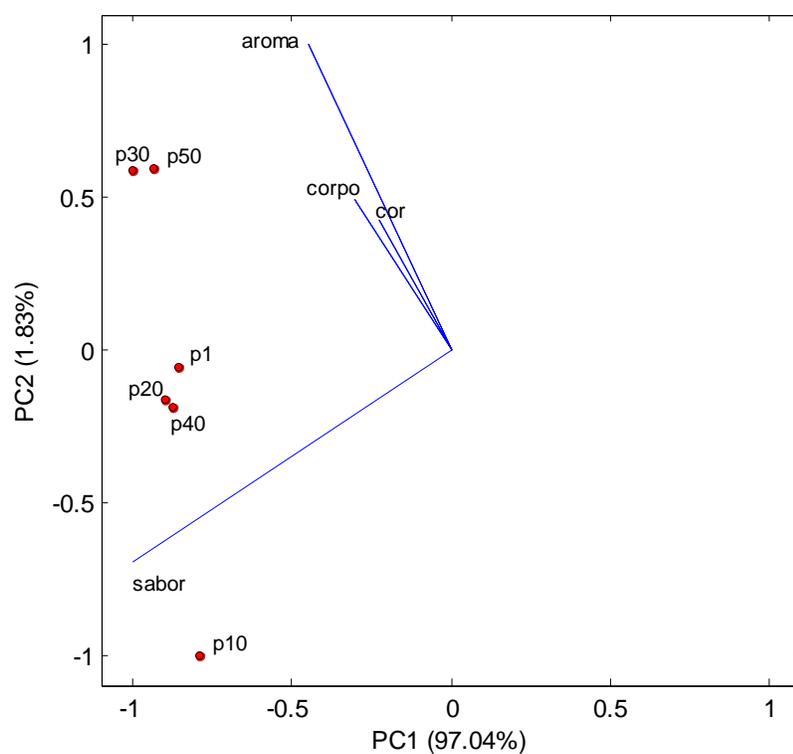


Gráfico 4 Análise de componentes principais (PCA) dos atributos sensoriais utilizados na discriminação das amostras de café adulteradas com diferentes percentuais de palha melosa

Os atributos que mais contribuíram para a discriminação das amostras de café adulteradas pela adição de palha melosa foram o sabor, o aroma, o corpo e a cor. Estes resultados mostram que a adulteração pela adição de palha melosa foi a que provocou menor diferença na cor da bebida do café, quando comparada às amostras adulteradas com casca e milho.

A qualidade da bebida do café está diretamente relacionada ao seu sabor e aroma. Estes atributos desenvolvidos durante a torração dos grãos são responsáveis pela satisfação do consumidor ao degustá-lo (MENDONÇA; PEREIRA; MENDES, 2005). Os resultados do presente trabalho mostram que os provadores atribuíam a percepção da diferença entre o café puro e adulterado principalmente ao sabor, mostrando que este é o principal atributo apreciado pelo consumidor.

Silva et al. (2004) consideraram o gosto amargo como uma das características sensoriais mais marcantes do café, podendo afetar negativamente a sua aceitação.

Pimenta et al. (2011) estudaram a relação entre os valores pessoais dos consumidores em relação às marcas regionais de café torrado e moído na região de Lavras, MG e concluíram que os principais atributos utilizados pelos consumidores na avaliação do café foram as características sensoriais (sabor e aroma), a região produtora, a marca, o preço, a pureza e a qualidade. Os autores relatam que o grupo de consumidores entrevistados prefere um café com aroma e sabor fortes, sem gosto de palhas ou impurezas, cor marrom-clara e aspecto encorpado. Os resultados do presente trabalho corroboram os deste estudo, pois os provadores também citaram o sabor e o aroma como principais características avaliadas para a diferenciação dos cafés analisados.

4 CONCLUSÃO

Os limiares de detecção para a casca, o milho e a palha melosa, comparando-se o café adulterado com um café riado, foram estabelecidos pelo teste triangular.

O *threshold* determinado por meio da análise de regressão para a casca foi de 13,41%; para a palha, foi de 25,12 e para o milho, foi de 10,46%.

Os atributos que mais contribuíram para a discriminação das amostras de café adulteradas pela adição de casca e milho foram o sabor, o aroma e a cor e os que mais contribuíram para a discriminação das amostras adulteradas com palha melosa foram o sabor, o aroma e o corpo.

REFERÊNCIAS

AMERINE, M. A.; PANGBORN, R. M.; ROESSLER, E. B. **Principles of sensory evaluation of food**. New York: Academic, 1965. 602 p.

ARAGÃO, N. L. L.; MATA, M. E. R. M. C.; BRAGA, M. E. D. Blend de café com mucuna preta: análise sensorial por não especialistas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 5, n.2, p.117-125, 2003.

ARETHA, A. P. S. **Análise química e avaliação do potencial alelopático da casca do café (*Coffea arabica*)**. 2009. 107f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. Disponível em: <<http://www.btdt.ufu.br/tde/arquivos/19/TDE-2010-04-13T154324Z-1895/Publico/aretha.pdf>>. Acesso em: 27 dez. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. **Dicas de preparação do café**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=39>>. Acesso em: 26 nov. 2011.

BOX, G. E.; COX, D. R. An analysis of transformations. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B, Methodological**, London, v. 26, n. 2, p. 211-252, Apr. 1964.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n. 8**, de 11 de junho de 2003. Aprova o regulamento técnico da identidade e de qualidade para a classificação de café beneficiado grão cru. Brasília, 2003. Disponível em: <<http://www.ministerio.gov.br>>. Acesso em: 22 jan. 2012.

_____. **Instrução Normativa nº 16**, de 24 de maio de 2010. Estabelece o Regulamento Técnico para o Café Torrado em Grão e Café Torrado e Moído, definindo o seu padrão oficial de classificação, com os requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem Brasília, 2010. Disponível em: <http://www.mp.sp.gov.br/portal/page/portal/cao_consumidor/legislacao/leg_produtos_humano/IN-16-2010-MAPA.pdf>. Acesso em: 3 jan. 2012.

BRIANDET, R.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. H. Approaches to adulteration detection in instant coffees using infrared spectroscopy and chemometrics.

Journal of the Science of Food and Agriculture, London, v.71, n. 3, p.359-366, Mar. 1996.

CAGLIERO, C. et al. Fast headspace-enantioselective GC-mass spectrometric-multivariate statistical method for routine authentication of flavoured fruit foods.

Food Chemistry, London, v. 132, p. 1071-1079, Nov.2012.

CONSONNI, R.; CAGLIANI, L. R.; COGLIATI, C. NMR based geographical characterization of roasted coffee. **Talanta**, London, v. 88, p. 420-426,

Jan.2012.

COSTELL, E. et al. Comparasion of simplified methods for evaluation of sensory thresholds of added substances. **Journal of Sensory Studies**, Westport, v. 9, n. 4, p. 365-382, Dec.1994.

DELIZA, R. et al. **Estimando o threshold de detecção para defeitos da bebida de café**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2006.3 p.

FRITJERS, J. E. R. Sensory difference testing and the measurement of sensory discriminability. In: MOSKOWITZ, H. R. (Ed.). **Sensory analysis of foods**.

London: Elsevier Applied Science, 1988. p. 131-153.

JHAM, G. N. et al. Gamma-tocopherol as a marker of Brazilian coffee (*Coffea arabica* L.) adulteration by corn. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 15, p. 5995-5999, June 2007.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques**. Boca Raton: CRC, 2007. 448 p.

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

MININ, V. P. R. (Ed.). **Análise sensorial: estudos com consumidores**. Viçosa, MG: UFV, 2006. 225 p.

OLIVEIRA, M. et al. Intra and interspecific mineral composition variability of commercial instant coffees and coffee substitutes: contribution to mineral intake. **Food Chemistry**, London, v.130, p.702-709, Jan. 2012.

PARRA, A. R. P. et al. Utilização da casca de café na alimentação de suínos nas fases de crescimento e terminação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 37, n.3, p.433-442, maio/jun. 2008.

PAULI, E. D.; CRISTIANO, V.; NIXDORF, S. L. Métodos para determinação de carboidratos empregados na triagem de adulterações em café. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 689-694, jan. 2011.

PENDERGRAST, M. Coffee: second to oil? **Tea & Coffee Trade Journal**, New York, v. 181, p.38-41, Apr.2009.

PIMENTA, M. L. et al. Valores pessoais e percepção dos atributos em marcas regionais de café na cidade de Lavras. **Revista de Administração da UFSM**, Santa Maria, v. 4, n.1, p. 39-52, jan./abr.2011.

SAES, M. S. M.; SPERS, E. E. Percepção do consumidor sobre os atributos de diferenciação no segmento rural: café no mercado interno. **Organizações Rurais e Agroindustriais**, Lavras, v.8, n.3, p.354-367, 2006.

SALO, P. Determining the odor thresholds for some compounds in alcoholic beverages. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 35, n. 1, p. 95-99, Jan. 1970.

SILVA, A. F. et al. Avaliação do gosto amargo do café (*Coffea arabica* L.) orgânico por meio da análise tempo-intensidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n.3, p.468-472, jul./set.2004.

SOUZA, V. R. de et al. Analysis of various sweeteners in petit Suisse cheese: determination of the ideal and equivalent sweetness. **Journal of Sensory Studies**, Westport, v. 25, n.5, p. 339-345, Oct. 2011.

TAVARES, K. M. et al. Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. **Química Nova**, São Paulo, 2012. No prelo.

ANEXOS

Nome: _____

Faixa etária: () 18 a 25 anos () 26 a 35 anos () 36 a 45 anos
() 46 a 60 anos () mais que 60

Endereço: _____

Telefone residencial: _____ Celular: _____

E-mail: _____

1) Você está disposto a participar de um treinamento sensorial com café?

() Sim () Não

2) Cite alimentos e/ou ingredientes que você desgosta muito:

3) Cite um alimento que seja adstringente:

4) Cite um alimento que seja amargo:

5) Cite um alimento que seja ácido:

6) Especifique e explique os alimentos que você não pode consumir por razões de saúde:

7) Você se encontra em dieta por razões de saúde? Em caso positivo, explique, por favor:

Figura 1 Ficha pré-teste para a análise sensorial.

(...Continua...)

8) Indique se você possui:

	Sim	Não
Diabetes	()	()
Hipertensão	()	()
Hipoglicemia	()	()
Alergia a alimentos	()	()
Enxaqueca	()	()
Doenças bucais	()	()

9) Você está tomando algum tipo de remédio? () Sim () Não

10) Horários e dias da semana em que você se encontra disponível para a realização do treinamento:

<i>Segunda</i>	<i>Terça</i>	<i>Quarta</i>	<i>Quinta</i>	<i>Sexta</i>
() 08:00	() 08:00	() 08:00	() 08:00	() 08:00
() 09:00	() 09:00	() 09:00	() 09:00	() 09:00
() 10:00	() 10:00	() 10:00	() 10:00	() 10:00
() 11:00	() 11:00	() 11:00	() 11:00	() 11:00
() 14:00	() 14:00	() 14:00	() 14:00	() 14:00
() 15:00	() 15:00	() 15:00	() 15:00	() 15:00
() 16:00	() 16:00	() 16:00	() 16:00	() 16:00
() 17:00	() 17:00	() 17:00	() 17:00	() 17:00

TESTE TRIANGULAR

Nome: _____ Data: _____

Você está recebendo duas amostras iguais e uma diferente. Prove as amostras da esquerda para direita e identifique com um círculo a amostra que julgar diferente.

Agora, indique em qual (is) característica (s) você verificou diferença (s):

- aparência
- cor
- aroma
- sabor
- textura

Observações: _____

Figura 2 Ficha de avaliação sensorial para o teste triangular