

Capítulo 6

Abordagens baseadas em espectroscopia e reconhecimento de padrões para o estudo químico de *Coffea canephora*

Bárbara Zani Agnoletti,
Danieli Gracieri Debona,
Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro,
Emanuele Catarina da Silva Oliveira,
Paulo Roberto Filgueiras

Introdução

O café é um produto do agronegócio brasileiro, com grande peso para a balança comercial do país (Brasil, 2022). No *ranking* mundial de produção e exportação do grão beneficiado, o Brasil se mantém em primeiro lugar (Organização Internacional do Café, 2021). A produção interna está concentrada nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia e Rondônia. A cafeicultura brasileira está entre as mais competitivas do mundo (Ferrão et al., 2017), com produtividade média de 27,7 sacas beneficiadas por hectare (Conab, 2022). Do total produzido no país, cerca de 60% é de *Coffea arabica* (café arábica) e 40% é de *Coffea canephora* (conilon e robusta) (Conab, 2022).

No que se refere às variedades botânicas de *C. canephora*, o conilon é amplamente cultivado no estado do Espírito Santo e tem seu centro de origem em regiões de baixas altitudes e altas temperaturas do continente africano. Essa variedade botânica se diferencia pelo seu menor porte, maior resistência ao déficit hídrico e maior suscetibilidade a pragas e doenças (Ferrão et al., 2021). Em contraste, a variedade botânica robusta, que tem cultivo predominante no estado de Rondônia, tem seu centro de origem em regiões de floresta tropical do continente africano, se diferenciando do café conilon pelo maior porte, menor resistência ao déficit hídrico e maior resistência a pragas e doenças (Oliveira et al., 2018).

Convencionalmente, os cafés do grupo *C. canephora* têm sido atribuídos pelo mercado como uma bebida de qualidade inferior, servindo de base para a composição de *blends* com *C. arabica* e na fabricação de café solúvel (Agnoletti

et al., 2022). No entanto, mudanças no panorama mundial de produção e consumo tem repercutido na valorização do *C. canephora*, oportunizando, dessa forma, a inserção de conilons e robustas finos no mercado de cafés especiais (Moura; Tancredi, 2020).

No Brasil, a qualidade do *C. canephora* e do *C. arabica* é determinada pela Instrução Normativa nº 08, de 11 de junho de 2003, que classifica o café considerando aspectos físicos (defeitos, tamanho do grão) e sensoriais. Em função da qualidade da bebida, os cafés da espécie *C. canephora* são classificados, da melhor para a pior, em excelente, boa, regular e anormal (Brasil, 2003). No entanto, para concursos de qualidade em nível mundial e estudos científicos com aplicações de análise sensorial são comumente utilizados os procedimentos de degustação estabelecidos pelo Instituto de Qualidade do Café (*Coffee Quality Intitute* (CQI) em colaboração com a Autoridade de Desenvolvimento do Café de Uganda (*Uganda Coffee Development Authority* (UCDA) (Autoridade de Desenvolvimento do Café de Uganda, 2010; Pereira et al., 2017; Louzada et al., 2018; Instituto de Qualidade do Café, 2019).

Para melhorar a qualidade do café, é essencial entender o metabolismo do grão e os fatores que influenciam no acúmulo de moléculas responsáveis pelo sabor durante seu desenvolvimento (Cheng et al., 2016). Muitos esforços têm sido conduzidos para entender mais sobre isso, nesse sentido métodos analíticos simples e rápidos, têm sido aplicados para avaliar os aspectos que influenciam na qualidade do grão (Baqueta et al., 2023).

Dentre as técnicas analíticas que têm se mostrado favoráveis para ensaios químicos de café, as espectroscopias na região do infravermelho médio (FTIR, do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy) e a ressonância magnética nuclear (RMN) proporcionam uma grande quantidade de informação a partir de uma única medição, ou seja, um espectro FTIR pode conter milhares de variáveis, enquanto um espectro de RMN de alta resolução, contém até dezenas de milhares relacionadas à composição do café.

Frente a este fato e a necessidade de extrair informações específicas de grandes conjuntos de variáveis, somado ao avanço e popularização de recursos computacionais para a análise de dados, surge a quimiometria, área de conhecimento da química que oportuniza uma leitura mais completa de conjuntos de dados complexos, pois avalia simultaneamente múltiplas variáveis, possibilitando maior exploração das informações químicas neles contidas (Oliveri, 2017).

A quimiometria é dividida em três grandes áreas: planejamento e otimização de experimentos, calibração multivariada e reconhecimento de padrões. Os métodos de reconhecimento de padrões, que têm como principal objetivo extrair informações específicas visando a separação ou não do conjunto de amostras em classes, podem ser divididos em métodos supervisionados e não supervisionados. No primeiro caso, os dados são rotulados, sendo possível prever uma classe de interesse em que uma amostra se enquadra. Nos métodos não supervisionados, as informações iniciais das amostras não são introduzidas no algoritmo e busca-se identificar agrupamentos ou padrões no conjunto de dados (Brereton, 2015; Jiménez-Carvelo et al., 2019; Kemsley et al., 2019).

A análise de componentes principais (*principal component analysis*, PCA) é o método de reconhecimento de padrões não supervisionado mais utilizado. No estudo químico do café, tem sido aplicada para diferenciar amostras de *C. arabica* e *C. canephora* (Putri et al., 2019; Happyana et al., 2022), misturas adulteradas (Correia et al., 2018), origem geográfica (Santos; Alvarenga, 2020), métodos de processamento pós-colheita (Schievano et al., 2014; Brioschi Junior et al., 2021; Oliveira et al., 2022), perfis de torra (Monakhova et al., 2015; Finotello et al., 2017) e cafés de diferentes qualidades (Pereira et al., 2022).

No grupo de métodos supervisionados, a modelagem independente suave de analogia de classe baseada em dados (DD-SIMCA, do inglês *data-driven soft independent modeling of class analogy*), que visa distinguir amostras de uma classe específica a fim de contrastá-las com amostras de todas as outras classes, tem sido utilizada para resolver problemas de autenticação, onde o propósito principal é determinar se um objeto é, de fato, o que é declarado (Zontov et al., 2017).

Neste capítulo, serão apresentados os principais conceitos sobre a química do café, bem como o potencial de estratégias analíticas baseadas em técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear e análise de dados por métodos de reconhecimento de padrões não supervisionado (PCA) e supervisionado (DD-SIMCA), com o objetivo de demonstrar a aplicação no estudo da composição química de *Coffea canephora*, a fim de subsidiar um melhor entendimento sobre os componentes-chave que influenciam a sua qualidade.

A química do café

Os grãos de café cru possuem um aroma leve e típico. Todavia, o atrativo aroma e sabor do café são produzidos mediante reações químicas que ocorrem durante a torrefação, devido ao calor fornecido aos grãos ao longo de um determi-

nado tempo. Constituintes químicos presentes nos grãos de café cru podem resistir à torrefação, à medida que atuam como precursores de outros compostos, desempenhando um papel fundamental na formação da cor, aroma e sabor do café na xícara (Wang et al., 2021).

Na Figura 1 são apresentadas as estruturas químicas de alguns componentes-chave do café, como a cafeína, trigonelina, ácidos clorogênicos, sacarose e lipídios, considerados influenciadores de características sensoriais comercialmente importantes (Cheng et al., 2016).

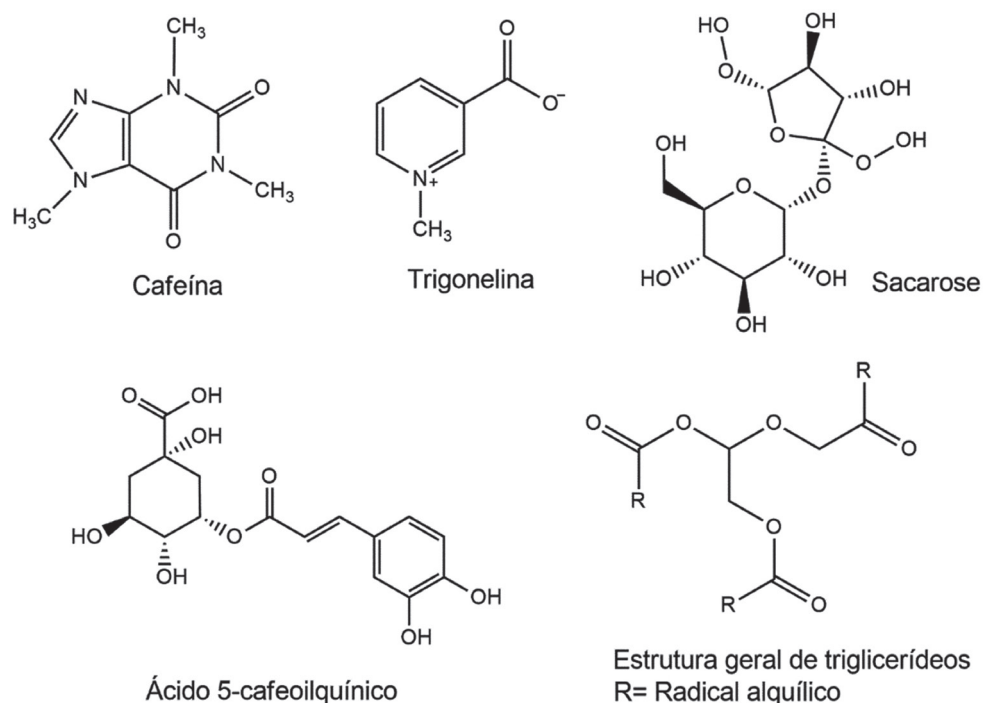


Figura 1. Estrutura química de compostos químicos sensorialmente importantes do café.

O conteúdo desses compostos no café pode variar substancialmente em função da espécie. Em relação aos grãos de *Coffea canephora*, o café arábica possui maiores níveis de lipídios (15%–18% vs. 8%–12%), sacarose (9%–13% vs. 6%–13%) e trigonelina (0,6%–1,2% vs. 0,3%–0,9%), e teores mais baixos de cafeína (0,8%–1,4% vs. 1,7%–4,0%) e ácidos clorogênicos (7%–9% vs. 7%–12%) (Lim et al., 2019).

Do ponto de vista sensorial, a cafeína é o principal responsável pelo amargor que contribui para a qualidade do café (Cheng et al., 2016). É um alcaloide natural e o componente bioativo mais conhecido do café, em virtude das suas propriedades estimulantes. Ao lado da cafeína, a trigonelina é o segundo alcaloide mais abundante nos grãos de café e sua presença na bebida também está associada ao amargor (Cheng et al., 2016; Hall et al., 2022). Por ser termoestável, a concentração de cafeína permanece relativamente constante durante a torra, logo, não contribui para o desenvolvimento do aroma. Em contraste, a trigonelina é um composto termolábil e se decompõe rapidamente, dependendo do tempo e temperatura de torrefação, para formar derivados voláteis e não voláteis (Farah et al., 2006; Cheng et al., 2016; Hall et al., 2022).

As principais classes voláteis formadas por reações pirolíticas da trigonelina são piridinas e pirróis. Além do mais, a desmetilação da trigonelina, gera o ácido nicotínico (niacina), uma vitamina do complexo B, solúvel em água, que contribui para a regulação do metabolismo humano, biodisponível em bebidas de café, e que compõe a porção não volátil dos produtos de degradação (Cheng et al., 2016; Farah et al., 2019).

Os ácidos clorogênicos são os principais representantes da fração fenólica dos grãos de café (Farah; Donangelo, 2006). Sua formação ocorre pela esterificação de ácidos cinâmicos, como os ácidos cafeico, ferúlico e *p*-cumárico, com o ácido quínico. Uma série de benefícios à saúde é associada ao consumo desses ácidos por causa das suas propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias, sendo o café a principal fonte encontrada na natureza (Farah et al., 2008).

Diferentes subgrupos de ácidos clorogênicos podem ser encontrados no café, como ácidos cafeoilquínicos, di-cafeoilquínicos e feruloilquínicos, mas o ácido 5-cafeoilquínico é o mais abundante (Farah et al., 2008; Cheng et al., 2016). Estes compostos podem contribuir com a acidez da bebida (Cheng et al., 2016). Contudo, durante a torra, grande parte é degradada para formar produtos como ácidos cafeico e ferúlico, lactonas e outros derivados fenólicos, que resultam em aumento do amargor e adstringência da bebida (Cheng et al., 2016; Hall et al., 2022).

A sacarose é o açúcar mais abundante do café. A natureza e o conteúdo deste açúcar têm papel importante no sabor do café, formação de pigmentos e outros compostos voláteis e não voláteis, produzidos por condensação (reação de Maillard) e caramelização durante o processo de torra do grão. Além da sacarose,

outros glicídios, como glicose e frutose, que também estão fortemente envolvidos nas reações de Maillard e caramelização, atuam como importantes precursores de aroma do café (Toci et al., 2006; Poisson et al., 2018).

A reação de Maillard, se processa pela condensação de grupos carbonila em açúcares redutores com grupos amino em proteínas, peptídeos ou aminoácidos, resultando na formação de produtos Amadori. Estas moléculas são modificadas para espécies reativas α -dicarbonil (1 e 3-desoxiosona), que podem sofrer degradação de Strecker por condensação com aminoácidos livres, levando à formação de CO_2 , α -aminocetonas e aldeídos Strecker (Lund; Ray, 2017; Wang; Lim, 2017). Por sua vez, a reação entre aldeídos de Strecker com aminocetonas, seguida de heterociclicização, resulta em uma série de compostos voláteis aroma-ativos, como piridinas, pirazinas, tiazóis e pirróis (Caporaso et al., 2018).

As furanonas são produtos resultantes de reações que ocorrem com 1-desoxiosona, enquanto furfural e outros derivados furânicos são produzidos a partir de 3-desoxiosona (Wang et al., 2020). Durante as últimas etapas da reação de Maillard são formadas as melanoidinas, um grupo heterogêneo de polímeros contendo nitrogênio, responsáveis pela cor marrom característica do café (Rufián-Henares; Pastoriza, 2015).

Reações seguintes resultam ainda mais em produtos de fragmentação de açúcar. Durante a torrefação em alta temperatura, furaneol e hidroximetilfurfural são gerados por meio da caramelização do açúcar, na qual moléculas de água são eliminadas (Yeretzian et al., 2002; Hamzaloğlu; Gökmen, 2020). A maior parte da acidez gerada na torrefação do café pode ser atribuída à formação dos ácidos fórmico, acético, glicólico e lático, cuja principal via de produção se dá pela degradação da sacarose (Ginz et al., 2000).

A fração lipídica do café é composta majoritariamente por triglicerídeos, que representam cerca de 75% do total. Além disso, o óleo de café contém diterpenos da família caureno, principalmente cafestol, kahweol e 16-O-metilcafestol, em proporções de até 20%. Estes compostos vêm recebendo cada vez mais atenção por causa dos seus diferentes efeitos fisiológicos. Na maior parte, os ácidos graxos estão presentes no estado combinado; aproximadamente 75% são esterificados com glicerol nos triglicerídeos, cerca de 20% são esterificados com diterpenos, e uma pequena proporção pode ser encontrada nos ésteres de esteróis (Speer; Kölling-Speer, 2006; Speer; Kölling-Speer, 2019).

A maior parte dos lipídios permanece estável durante a torrefação e seus efeitos na bebida estão relacionados a textura e sensação na boca (corpo). Por sua vez, a parcela lipídica alterada durante a torra, pode contribuir para formação de compostos voláteis com relevância sensorial, incluindo aldeídos, álcoois e cetonas (Oestreich-Janzen, 2010; Dias et al., 2014; Cheng, et al., 2016; Moreira et al., 2000).

Williamson e Hatzakis (2019) avaliaram o perfil dos produtos de oxidação lipídica após a torrefação e observaram a formação de aldeídos com a degradação de hidroperóxidos e outras cadeias insaturadas. Os álcoois presentes no café torrado também são descritos como um dos produtos secundários da degradação oxidativa de lipídios. Embora a síntese desses compostos também possa ocorrer por meio da quebra de carotenoides (Moreira et al., 2000).

A oxidação de lipídios, particularmente dos ácidos graxos insaturados, também está relacionada à produção de cetonas como, por exemplo, a 2,3-butanodiona e a hidroxiacetona. Essas cetonas podem participar posteriormente de reações que levam a formação de pirazinas ou de aldeídos de Strecker. A 2,3-butanodiona também é considerada um produto secundário da reação de Maillard. Já a β -damascenona é um produto característico da quebra de carotenóides (Moreira et al., 2000).

Assim como ocorre em outras vias (Wang; Lim, 2017), a degradação dos ácidos orgânicos presentes no café cru, durante a torração, também leva a produção de dióxido de carbono (Yeretzian et al., 2022). No entanto, os ácidos carboxílicos presentes em grande quantidade na fração volátil do café torrado apresentam odores bem característicos. A origem dos ácidos voláteis do café pode estar relacionada aos lipídios no café, à degradação térmica de ésteres e à oxidação de aldeídos e cetonas (Wang; Lim, 2017).

Finalmente, os ésteres e as lactonas também são importantes contribuintes para o aroma do café torrado. A maioria dos ésteres voláteis está presente no grão de café antes da torrefação, sofrendo pirólise durante o aquecimento. No entanto, ésteres furfurílicos, são formados durante o processo de torrefação, podendo ser gerados a partir de reações de esterificação entre um ácido e um álcool presentes no café. No caso das lactonas, uma de suas possíveis vias de formação é pela degradação de ácidos graxos (Moreira et al., 2000).

Na Tabela 1 são apresentadas as principais classes de compostos produzidos durante a torrefação do grão verde e seus respectivos descritores aromáticos percebidos na bebida.

Tabela 5. Produtos voláteis produzidos durante a torra e seus descritores aromáticos.

Produtos voláteis	Descritores aromáticos
<i>Piridinas</i>	
Piridina	Azedo, amargo, queimado, fumaça
2-acetilpiridina	Milho, nozes
3-etilpiridina	Caramelo, torrado e avelã
2-metilpiridina	Avelã, adstringente
2,3-dimetilpiridina	Borracha, queimado
2-metoxipiridina	Verde, fermentado, chá
<i>Pirróis</i>	
Pirrol	Quente e levemente picante
1-metilpirrol	Esfumaçado
1-etilpirrol	Queimado
2-acetilpirrol	Tipo cumarina
2-formil-1-metilpirrol	Torrado, noz
1-metil-1h-pirrol	Defumado, amadeirado, herbal
1-furfurilpirrol	Legumes
2-formilpirrol	Café
<i>Compostos fenólicos</i>	
Fenol	Esfumaçado
Guaiacol	Pimenta, balsâmico, mofado, eugenol
4-vinilguaiacol	Esfumaçado, picante, tipo cravo
Vanilina	Baunilha, doce
4-etil-2-metoxifenol	Esfumaçado, picante
4-etilguaiacol	Doce
3-metilfenol	Fenólico
2-metilfenol	Mofado, fenólico
<i>Aldeídos</i>	
Propanal	Etéreo, pungente, terroso, alcoólico
Acetaldeído	Frutado
Benzaldeído	Frutado, cerveja
2-fenilacetaldeído	Doce, floral, mel
2-metilbutanal	Verde, maltado
3-metilbutanal	Frutado, maltado, cacau
Butiraldeído	Picante, cacau
4-Metoxibenzaldeído	Doce, baunilha, anis, amadeirado, cumarina

continua...

Tabela 5. Continuação.

Produtos voláteis	Descritores aromáticos
<i>Cetonas</i>	
Acetoína	Amanteigado, cremoso, tipo leite
2-butanona	Etéreo, frutado, canforado
2,3-butanodiona	Cremoso, amanteigado, caramelo
β -damascenona	Mel, frutado
2-pentanona	Doce, frutado
2,3-pentadiona	Amanteigado, caramelo
1-hidroxi-2propanona	Pungente, caramelo, etéreo
1-hidroxi-2-butanona	Doce com nuances de malte
2-nonanona	Frutado tipo coco
3-hidroxi-2-butanona	Doce, amanteigado, cremoso
2-heptanona	Frutado, herbal, especiaria
<i>Pirazinas</i>	
Pirazina	Pungente, doce, avelã
2-acetil-3-metilpirazina	Batatas assadas, nozes
2,5-dimetilpirazina	Noz, torrado, terroso, cacau
2,6-dimetilpirazina	Noz, torrado, cacau, café
2,5-dimetil-3-etilpirazina	Noz, batata
2,3-dimetil-5-etilpirazina	Noz
3-isobutil-2-metoxipirazina	Pimentão verde
2-etenil-3-etil-5-metilpirazina	Terroso, noz
2-metilpirazina	Noz, cacau, torrado
2-dietilpirazina	Noz, amadeirado, torrado, cacau
2-etil-6-metilpirazina	Torrado, tipo avelã
2-metoxi-3-isobutilpirazina	Mofado, noz, tipo cumarina
2-etenil-3,5-dimetilpirazina	Terroso, mofado
2,3-dimetilpirazina	Noz, tipo café, caramelo, tipo cacau
2,3,5-trimetilpirazina	Noz, terroso, cacau
<i>Furanos</i>	
2-metilfurano	Etéreo
2,5-dimetilfurano	Etéreo
2,3,5-trimetilfurano	Café
Furfural	Amêndoa, amadeirado, amendoado
5-metil-furfural	Doce, caramelo, tipo café
Álcool furfurílico	Doce, caramelo
Acetato de furfurila	Doce, frutado, banana

Continua...

Tabela 5. Continuação.

Produtos voláteis	Descritores aromáticos
Furfuril formato	Etéreo
Propionato de Furfuril	Doce, frutado, verde
<i>Furanonas</i>	
4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona (furaneol)	Caramelo, algodão doce, frutado
dihidro-2-metil-3(2H)-furanona	Doce, pão, amanteigado, noz
2-etil-4-hidroxi-5-metil-3(2H)-furanona	Doce, caramelo, doce
3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5H)-furanona	Extremamente doce, caramelo, açúcar queimado
5-etil-3-hidroxi-4-metil-2(5H)-furanona	Tipo tempero, tipo caramelo
5-etil-4-hidroxi-2-metil-3(2H)-furanona	Doce, caramelo, pão, açúcar mascavo, queimado
<i>Terpenos</i>	
limoneno	Doce, cítrico, laranja
linalol	Cítrico, laranja, limão
geraniol	Floral, doce, rosa
α -terpeniol	Cítrico, amadeirado, limão
β -citronelol	Citronela, rosa, folhoso
β -mirceno	Amadeirado, cítrico, manga
Mentol	Refrescante, menta
<i>Compostos sulfurados</i>	
2-furfuriltiol	Assado, torrado (café), sulfuroso
2-metil-3-furantiol	Tipo carne
3-metiltiofeno	Assado, tipo carne
3-mercaptop-3-metilbutilformato	Groselha verde
3-metil-2-butenol-1-tiol	Tipo amina
Metanotiol	Enxofre, alho
Dimetilsulfeto	Vegetal, tomate
Benzotiazol	Cozido, café, nozes

Continua...

Tabela 5. Continuação.

Produtos voláteis	Descritores aromáticos
Furfuril metil sulfeto	Picante, alho
tiazol	Torrado
2,4-dimetil-5-etiltiazol	Noz, torrado, tipo carne, terroso
<i>Álcoois</i>	<i>Descritores aromáticos</i>
Álcool furfurílico	Doce, tipo pão, caramelo
3-mercaptop-3-metilbutanol	Avelã, torrado
Álcool 2-feniletílico	Floral, mel
2-tiofenemetanol	Sulfuroso
Etanol	Doce, floral
2-metilisoborneol	Terroso
Álcool isoamílico	Frutado, banana
Álcool isobutílico	Etéreo, vinho
1-octen-3-ol	Verde, oleoso, vegetativo
Álcool benzílico	Floral, frutado com nuances químicas
Álcool 2-feniletílico	Floral, rosa
1-pentanol	Doce, bálsamo
1-hexanol	Frutado e alcoólico
2-heptanol	Fresco, capim-limão, ervas
<i>n</i> -butanol	Oleoso
3-metil-1-pentanol	Frutado, vinho e cacau
Trans-3-hexen-1-ol	Verde
2,3-Butanodiol	Frutado, cremoso, amanteigado
1-decanol	Floral, laranja
1,2-propanodiol	Doce
1-propanol	Floral, com uma nuance doce de coco
<i>Ácidos</i>	
Ácido isopentanóico	Ácido
Ácido acético	Pungente, azedo, semelhante ao vinagre
Ácido 4-metilbutanóico	Doce, ácido
Ácido palmítico	Frutado
Ácido 2-metilbutírico	Suado
Ácido benzóico	Fraco, balsâmico

Continua...

Tabela 5. Continuação.

Produtos voláteis	Descritores aromáticos
Ácido butírico	Ácido, azedo
Ácido isobutírico	Ácido, azedo
Ácido hexanóico	Gorduroso, tipo queijo
Ácido nonanóico	Ceroso, semelhante a queijo
Ácido decanóico	Rançoso, azedo, gorduroso
Ácido isovalérico	Laticínios, ácido, azedo
Ácido valérico	Ácido, suado, rançoso
Ésteres	
Acetato de etil	Frutado, uva
Acetato de isoamila	Banana
Acetato de furfuril	Frutado
Etil hexanoato	Doce, frutado, abacaxi
Hexil acetato	Frutado, com notas de maçã e pêra
Butirato de etila	Doce, frutado, tutti-frutti
Acetato de isobutil	Frutado, com nuances de maçã e banana
Etil isobutirato	Doce, etéreo e frutado
Etil octanoato	Abacaxi e frutado com uma nuance láctea cremosa
Acetato de propil	Doce e frutado
Butirato de Propil	Frutado, doce, chiclete e tutti-frutti
Acetato de fenila	Floral, rosado, notas balsâmicas, chocolate amargo
Acetato de 2-furanmetanol	Etéreo, floral
Malonato de dietila	Doce, maçã, abacaxi
Etil octanoato	Abacaxi e frutado com uma nuance láctea cremosa
Acetato de metila	Frutado, vinhoso
Salicilato de metila	Semelhante a menta
Palmitato de metila	Ceroso, lírio
Palmitato de Etila	Ceroso, frutado, cremoso, balsâmico
Éster etílico do ácido fórmico	Frutado
Éster etílico do ácido acético	Gotas de pêra
Lactonas	
γ -Butirolactona	Cremoso, oleoso, gorduroso, caramelo
β -butirolactona	Cremoso, oleoso com nuances gordurosas
γ -hexanolactona	Doce, cremoso, baunilha
γ -Nonanolactona	Doce, coco

Fonte: Amanpour e Selli (2016), Bressanello et al. (2018), Caporaso et al. (2018), Pereira et al. (2019), Yeretizian et al. (2019), Pinheiro et al. (2021) e Wang et al. (2021)

Frente a complexidade química do café, o estudo integral dessa matriz, mediante o uso de técnicas analíticas que possibilitem a análise simultânea de diferentes compostos constitui potencial de interesse. Dessa forma, a espectroscopia na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear podem contribuir de forma expressiva para este fim.

Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica instrumental de relativo baixo custo capaz de identificar grupos funcionais de amostras diversas. Isso acontece porque apesar da radiação eletromagnética na região do infravermelho não ser capaz de provocar transições eletrônicas, ainda assim, causa movimentos vibracionais das ligações das moléculas dado ao processo de absorção de energia (Pavia et al., 2015).

Há dois tipos de vibrações, sendo o estiramento que são deformações axiais referente ao aumento e diminuição da distância entre átomos ao longo do eixo de ligação, e o dobramento ou deformação angular que se dá pela mudança no ângulo de ligação entre ligações com um átomo comum ou com o restante de uma molécula estática (Pavia et al., 2015). A Figura 2 exemplifica os modos de vibrações na região do infravermelho.

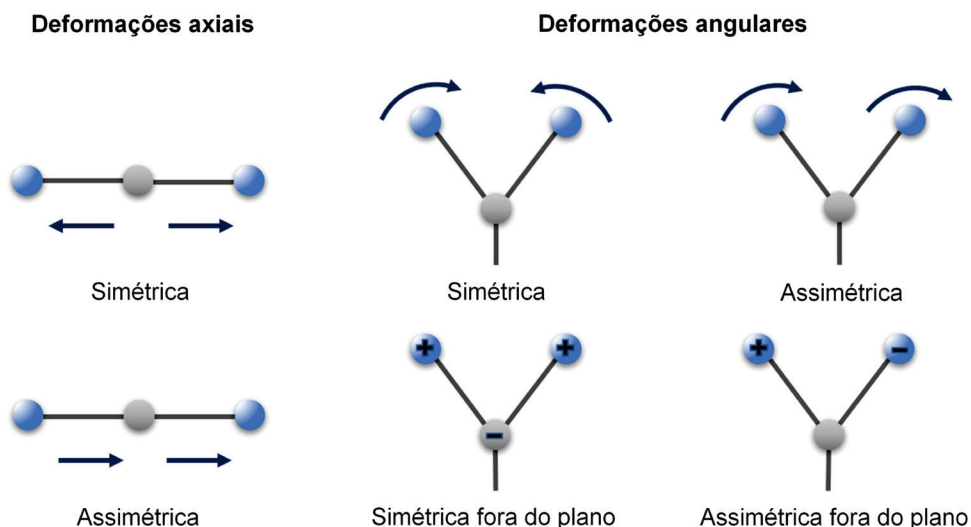


Figura 2. Modos de vibrações na região do infravermelho: deformações axiais e angulares. Fonte: Adaptado Pavia et al. (2015).

A região no espectro eletromagnético que compreende a radiação infravermelha está dividida em três faixas, assim se tem o infravermelho próximo (12800-4000 cm^{-1}), conhecido como NIR (do inglês *Near infrared spectroscopy*), associado aos sobretons e acoplamento de vibrações moleculares; infravermelho médio (4000-200 cm^{-1}), também chamado de MIR (do inglês *Mid Infrared Spectroscopy*) onde estão presentes as bandas resultantes das vibrações fundamentais das moléculas e; o infravermelho distante (FAR, do inglês *Far Infrared Spectroscopy*) situado entre 200-10 cm^{-1} , não sendo comumente utilizada para a matriz café (Pavia et al., 2015). Ao incidir sobre uma amostra qualquer, cada tipo de ligação química presente nas moléculas absorve a radiação em um comprimento de onda específico.

O instrumento utilizado para análise espectroscópica na região do infravermelho é o espectrofotômetro (Pavia et al., 2015). Há dois tipos de espectrofotômetro, o dispersivo e o de transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared*). Os primeiros instrumentos comerciais utilizavam o sistema dispersivo, que atualmente é pouco empregado, enquanto o FTIR é usualmente utilizado para análises de cafés.

No espectrofotômetro, a radiação na região do infravermelho interage com a amostra a ser analisada, a radiação transmitida é comparada com aquela incidente, e assim se registra um resultado na forma de banda de absorção, característico do tipo de ligação química das moléculas mais abundantes presentes nessa amostra. Em um interferômetro de Michelson o feixe da radiação é dividido de modo que reflita simultaneamente a partir de um espelho em movimento e de um espelho fixo. Os feixes refletidos voltam a se combinar e são direcionados para o detector que geram uma resposta na forma de um gráfico de tempo contra a intensidade do sinal, chamado de interferograma. Após isso, por meio da transformada de Fourier a resposta do detector no domínio tempo é convertida para o domínio frequência dando origem aos espectros (Beatriz; Lacerda, 2018).

A Figura 3, ilustra graficamente espectros obtidos na região do infravermelho médio com transformada de Fourier de cafés arábica e conilon, bem como as regiões atribuídas à absorção de vibrações de importantes compostos químicos do café.

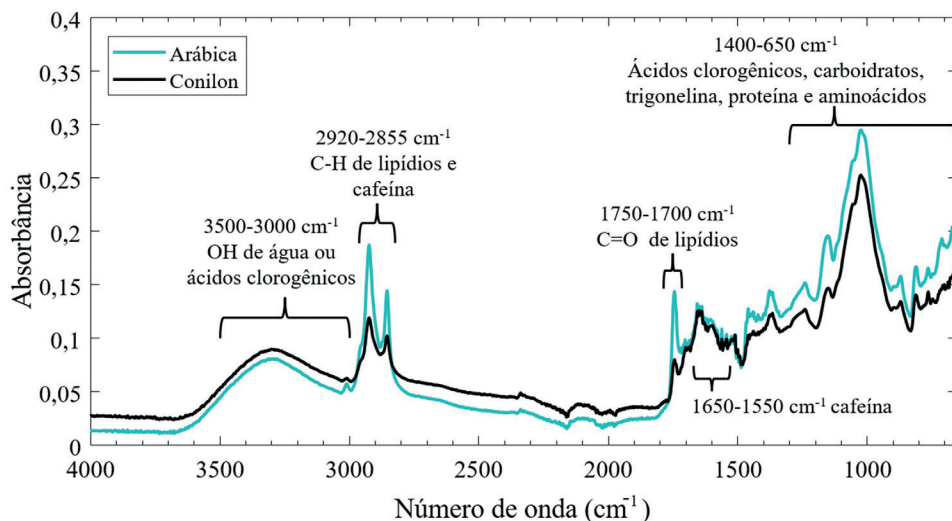


Figura 3. Espectros obtidos na região do infravermelho médio com transformada de Fourier de cafés arábica e conilon e regiões atribuídas a importantes marcadores químicos do grão.

Fonte: Craig et al. (2012); Craig et al. (2015); Fioresi et al. (2021) e Munyendo et al. (2022).

Conforme observado no espectro da Figura 3 e reafirmado por Oliveira et al. (2020), numerosas são as bandas de absorção no espectro na região do infravermelho médio do café, o que reflete tamanha complexidade química de sua composição. Estudos inferem que as bandas em 2940 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} correspondem a vibrações das ligações C-H que podem estar associadas a presença de moléculas de lipídios e cafeína. Em 1643 cm^{-1} ocorre a vibração de estiramento do C=O que podem ser da molécula de cafeína. As bandas 2922 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} e 1743 cm^{-1} também podem estar associadas a lipídios. Entre 3200 cm^{-1} e 2400 cm^{-1} pode ocorrer absorções de O-H presentes em ácidos carboxílicos. A região espectral entre 1450 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} pode ser característica de ácidos clorogênicos. Em 1608 cm^{-1} ocorrem vibrações do grupo C-N que pode inferir a presença das moléculas da cafeína e trigonelina. Os carboidratos geralmente têm bandas de absorção na região entre 1400 cm^{-1} e 900 cm^{-1} . Bandas de absorção na faixa de $900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ sugerem a presença de dímeros de ácido carboxílico, aminas ou amidas e, portanto, a presença de aminoácidos e moléculas de proteína (Craig et al., 2018; Belchior et al., 2020; Oliveira et al., 2020; Fioresi et al., 2021; Munyendo et al., 2022).

A técnica de infravermelho tem sido empregada para compreensão de diversos fenômenos em prol do café. Silva et al. (2021) utilizaram a espectroscopia na região do infravermelho médio junto com ferramentas quimiométricas para fins de autenticação, apresentando resultados e modelos satisfatórios. Fioresi et al. (2021) usaram o MIR para avaliar cafés da espécie *Coffea arabica* e *Coffea canephora* submetidos a diferentes técnicas de fermentação com a intenção de identificar diferenças de suas composições químicas e sugerir o melhor método fermentativo para cada espécie.

Utilizando o infravermelho próximo na previsão de teor de gorduras em cafés, Yuwita et al. (2019), avaliaram a técnica como uma ferramenta eficiente para tal finalidade. Couto et al. (2022) utilizaram a espectroscopia na região do infravermelho próximo para a detecção de múltiplos adulterantes em cafés torrados e moídos, se mostrando viável para tal fim e também para discriminação de origem. Por fim, Baqueta et al. (2020) conseguiram prever a granulometria, umidade, cor e tempo de infusão em cafés torrados e moídos por meio do NIR e ferramentas quimiométricas.

Esses são alguns dos diversos exemplos de aplicação da técnica de espectroscopia na região do infravermelho em cafés, o que demonstra sua potencialidade. Entretanto é importante, também, destacar o grau analítico da técnica de ressonância magnética nuclear.

Espectroscopia de RMN

Diferentemente da espectroscopia na região do infravermelho que revela os tipos de grupos funcionais presentes em uma molécula, a ressonância magnética nuclear (RMN) faz uso das propriedades magnéticas de alguns núcleos. Vários núcleos atômicos podem ser analisados pela técnica de RMN, mas o de hidrogênio (^1H) é o mais estudado para café. Um forte campo magnético externo aplicado é capaz de interagir com esses núcleos, que se comportam como pequenos ímãs. Esse comportamento possibilita a aquisição de informações sobre a estrutura de moléculas orgânicas (Pavia et al., 2015).

Os núcleos não se encontram livres no espaço, mas estão envoltos por elétrons que são partículas carregadas. Sob influência de um campo magnético externo, os elétrons que se movimentam circularmente ao redor do núcleo, geram seus próprios campos magnéticos, os quais são opostos ao campo magnético externo. Como resultado, enquanto os núcleos desblindados experimentam a magnitude

completa do campo externo, os núcleos blindados experimentam um campo magnético menor.

A frequência de ressonância de um núcleo em relação a um padrão (por exemplo, o tetrametilsilano, $((\text{CH}_3)_4\text{Si})$, depende do ambiente químico local e, por isso, um espectro de RMN é útil na determinação estrutural de uma molécula. Na RMN de ^1H , é possível identificar o número núcleos de hidrogênio magneticamente diferentes da molécula (Pavia et al., 2015).

Na Figura 4 são apresentados espectros de RMN de ^1H obtidos de amostras de café arábica e conilon. Também é exemplificado, para a molécula de cafeína, o comportamento de cada núcleo de hidrogênio não equivalente em função do ambiente químico. Para mais, são mostrados os sinais atribuídos às principais substâncias químicas presentes no café.

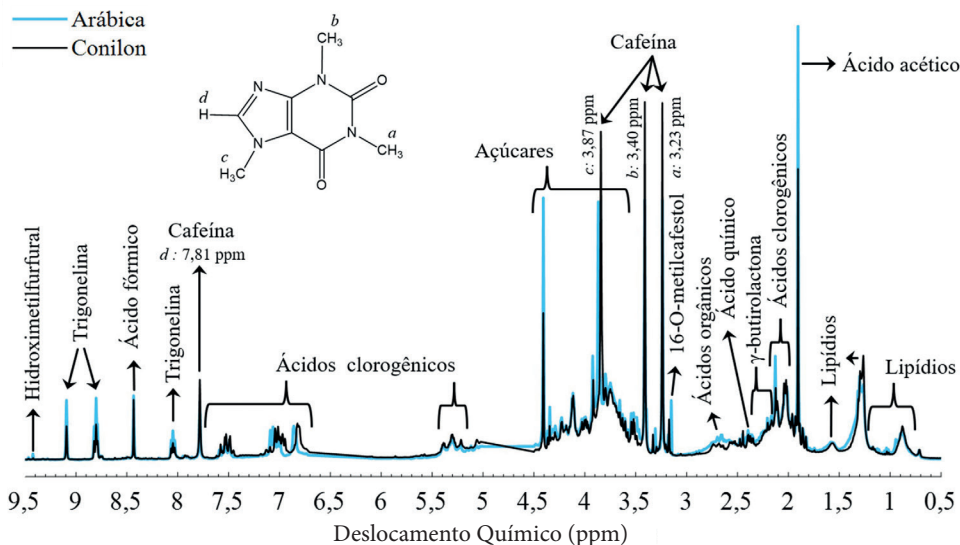


Figura 4. Espectros RMN de café arábica e conilon e sinais atribuídos a importantes moléculas do café.

Fonte: Santos et al. (2020); Brioschi Júnior et al. (2021); Oliveira et al. (2021); Agnoletti et al. (2022).

Em um espectro de RMN de ^1H , a área de cada sinal é proporcional ao número de núcleos que o geram. Assim, para a cafeína, pode-se observar, pela Figura 4, quatro sinais característicos de átomos de hidrogênio da sua molécula,

em 7,81 (CH, *d*); 3,87(CH₃, *c*); 3,40 (CH₃, *b*); e 3,23 ppm (CH₃, *a*). Outros sinais de interesse no café são verificados nas regiões entre 1,2 - 0,76 e 1,65 - 1,54 ppm atribuídos a lipídios; ácidos clorogênicos em 2,13 - 1,95 ppm e 7,70 - 6,70 ppm; 16-OMC em 3,17; açúcares em 4,50 - 3,52 ppm; trigonelina em 8,14 - 7,90, 8,91 - 8,73 e 9,20 - 9,02; ácido acético em 1,90 ppm; ácidos orgânicos em 2,71 - 2,62 ppm; e, hidroximetilfurfural em 9,50 - 9,37 ppm (Santos et al., 2020; Brioschi Junior et al., 2021; Agnoletti et al., 2022; Oliveira et al., 2022).

Schievano et al. (2014), autenticaram amostras com misturas de cafés das espécies *C. canephora* e *C. arabica* por meio da RMN e descobriram que o 16-OMC é útil para monitorar a autenticidade do café, bem como o teor de robusta nas misturas. Monakhova et al. (2015) utilizaram a técnica de RMN para verificar a presença de marcadores específicos das espécies arábica e robusta. Uma abordagem direcionada permitiu a identificação dos diterpenos 16-OMC em robusta e caveol em arábica para atribuição das espécies de café. Além disso, Finotello et al. (2017) aplicaram a RMN na quantificação do teor de 16-OMC e caveol em *Coffea canephora* var. robusta, em cafés de diferentes origens geográficas.

Okaru et al. (2020) validaram o método de RMN para a triagem de rotina do café quanto à qualidade e autenticidade. Para isso, avaliaram o tempo de extração e natureza dos cafés no conteúdo de cafeína, 16-OMC, caveol, álcool furfurílico e 5-hidroximetilfurfural (HMF). Agnoletti et al. (2022), utilizando dados espectrais obtidos por RMN, constataram que o tipo de fermentação aplicado em *Coffea canephora* var. conilon, durante o processamento pós colheita, influencia no conteúdo de 16-OMC. Pereira et al. (2022), avaliaram o perfil microbiano, químico e sensorial do café natural e despulpado fermentado com e sem anaerobiose induzida, para determinação do perfil químico utilizaram a RMN. Como resultado conseguiram provar que a RMN é uma técnica confiável, pois além de diferenciar os cafés fermentados é capaz de identificar metabólitos, como ácido clorogênico, sacarose, ácido láctico e trigonelina nos cafés fermentados.

Diante das aplicações citadas, percebe-se que as técnicas espectroscópicas geram resultados confiáveis para a pesquisa com cafés, entretanto os dados gerados apresentam uma grande quantidade de variáveis que por vezes não conseguem ser tratadas estatisticamente por ferramentas convencionais. Nesse sentido a análise multivariada de dados, como a análise de componentes principais e a modelagem independente suave de analogia de classe baseada em dados, convergem potencialmente para a melhorar a interpretação dos resultados.

Análise de componentes principais

Grandes conjuntos de dados são cada vez mais difundidos em diferentes áreas de estudo. Para interpretar esses conjuntos são necessários métodos que reduzam drasticamente sua dimensionalidade de maneira interpretável, de modo que a maior parte das informações dos dados originais seja preservada. Muitas técnicas foram desenvolvidas para esse fim, mas a análise de componentes principais (PCA, do inglês *principal component analysis*) é uma das mais antigas e utilizadas. Sua ideia consiste em reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados, preservando o máximo possível da sua ‘variabilidade’ (ou seja, informações relevantes) (Jolliffe; Cadima, 2016).

A PCA é um método de reconhecimento de padrões não supervisionado capaz de transformar uma matriz de dados experimentais em gráficos informativos acerca da similaridade entre as amostras e as respectivas variáveis responsáveis por isso (Valderrama et al., 2016). O princípio básico da PCA consiste na organização dos dados em uma matriz X contendo o conjunto original de variáveis, em que as linhas representam as amostras e as colunas as variáveis (por exemplo, número de onda em infravermelho ou deslocamento químico da RMN). O funcionamento da análise de componentes principais se processa pela decomposição da matriz X em um produto de duas outras matrizes, uma matriz denominada de *scores* ou *escores* (T) e outra matriz denominada de *loadings* ou pesos (P), conforme equação 1:

$$X = T P^T + E \quad (1)$$

Em que E corresponde a matriz de resíduos.

Essa decomposição é realizada quando novos eixos são calculados no espaço multidimensional dos dados experimentais. Os novos eixos, ou componentes principais (PC, do inglês *principal component*), são traçados de modo a conter sucessivamente a maior porcentagem da variância em uma dada direção e são ortogonais entre si. Esse procedimento reduz a dimensionalidade dos dados experimentais por agrupar as informações correlacionadas em uma mesma PC (Valderrama et al., 2016).

A matriz de escores (T) contém informações acerca das amostras, ou seja, das linhas da matriz X , enquanto que os *loadings* (P) fornecem informações sobre as variáveis, ou colunas de X . Os resultados da decomposição da matriz X em escores e *loadings* podem ser interpretados graficamente (Valderrama et al., 2016).

Para compreender a aplicação da PCA em dados químicos de café, uma matriz de dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) contendo 48 amostras foi utilizada. Dessas 48 amostras, 24 eram de café arábica e 24 conilon e, portanto, a finalidade desta aplicação consistiu em obter dois grupos de amostras separadas conforme seu perfil químico.

Os espectros FTIR do grão torrado e moído (granulometria fina) foram adquiridos em espectrômetro modelo Cary 630 FTIR do fabricante Agilent Technologies, usando um acessório de reflexão total atenuada. As condições de análise das amostras foram fixadas em oito varreduras consecutivas, com resolução de 4 cm^{-1} na faixa de trabalho de $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$. Para a análise dos dados, foi utilizado o *software* Matlab R2013.

Para melhor ilustrar a organização da matriz de dados utilizada, um exemplo gráfico é apresentado na Figura 5.

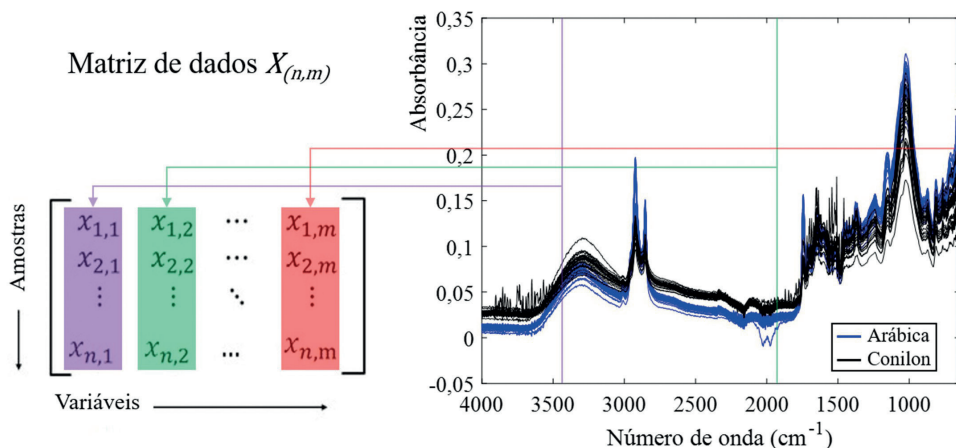


Figura 5. Representação da organização dos dados na matriz X.

Anteriormente à construção do modelo PCA, foi aplicado aos dados a correção do espalhamento multiplicativa (MSC, do inglês *multiplicative scatter correction*) como método de pré-processamento, a fim de reduzir a variação de linha de base, evidentes principalmente nas extremidades e em bandas de alta intensidade dos espectros, que ocorre por causa do efeito de espalhamento na faixa espectral (Figura 6A). Esses efeitos de espalhamento são causados por fenômenos físicos

como mudanças no caminho ótico, na sensibilidade do detector e do amplificador, variações na temperatura e na pressão além de diferenças no tamanho e na forma das partículas sólidas (pós e grãos), e não tem nada a ver com a composição das amostras (Ferreira, 2015).

Na Figura 6B são apresentados os dados pré-processados pelo método MSC, na qual se observa a redução da variação da linha de base dos espectros, evitando este tipo de problema que pode influenciar negativamente nos resultados finais.

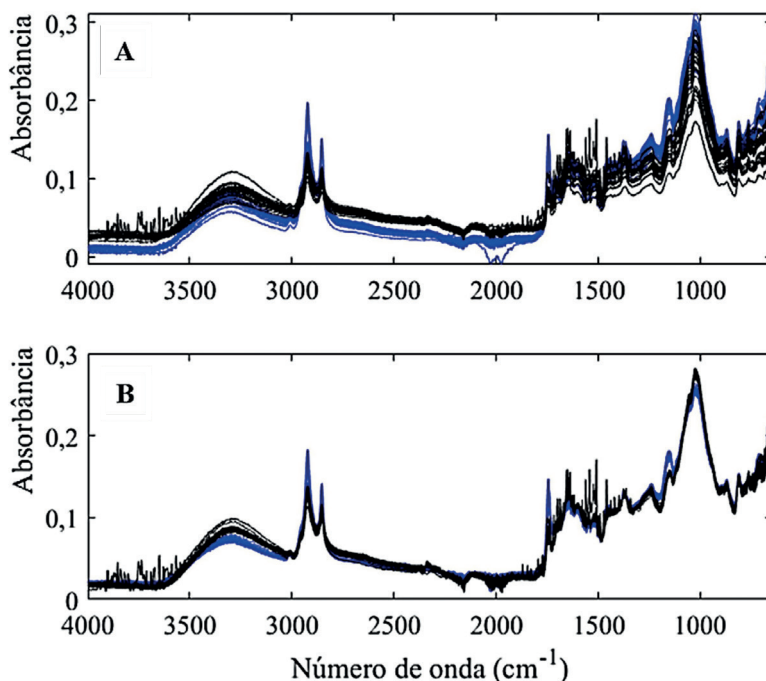


Figura 6. Espectros FTIR brutos (A) e processados por MSC (B).

A matriz de dados pré-processada foi submetida à análise de componentes principais, a fim de investigar tendências amostrais referentes às espécies e, a partir disso, descobrir as regiões espectrais relacionadas aos compostos químicos responsáveis por essas tendências.

Durante a elaboração do modelo PCA, os dados foram centrados na média, na qual calcula-se o valor médio de cada coluna da matriz de dados e, a seguir,

esse valor é subtraído de cada um dos valores da respectiva coluna. O resultado desse pré-processamento é apenas uma translação de eixos para o valor médio de cada um deles, consequentemente, a estrutura dos dados é totalmente preservada. Após este procedimento o centro do conjunto de dados passa a ser a origem, assim, podemos analisar quanto cada amostra se distancia da origem (ou média do conjunto de dados) no gráfico dos escores.

Os resultados da PCA são graficamente apresentados na Figura 7. O gráfico de escores (Figura 7A) mostra a separação das amostras de café arábica e conilon ao longo da PC1, na qual a primeira espécie ficou situada no sentido negativo da PC1 (segundo e terceiro quadrantes), enquanto a segunda espécie ficou concentrada no sentido positivo da PC1 (primeiro e quarto quadrantes).

Na Figura 7B é exibido o espectro médio das 48 amostras de café para facilitar a comparação das bandas de importância na separação das espécies demonstradas pelo gráfico de *loadings* (Figura 7C). Bandas situadas na porção negativa indicam maior relação com a separação de amostras de café arábica, à medida em que aquelas na região positiva possuem maior relação com amostras de café conilon.

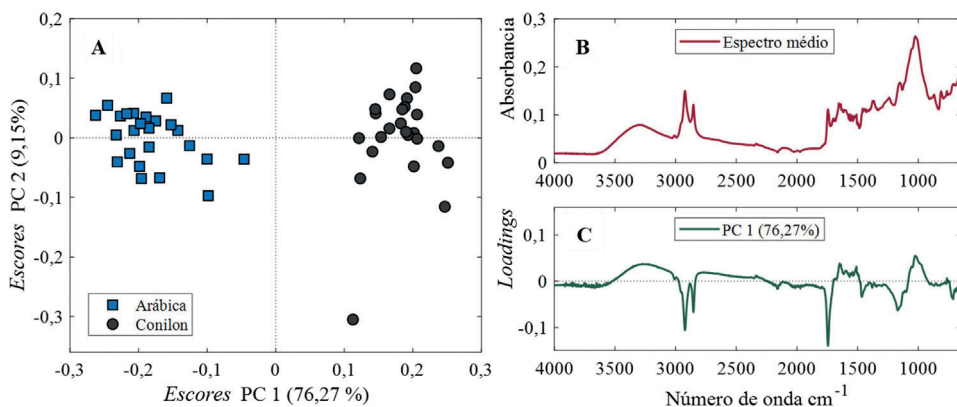


Figura 7. Resultados do PCA. Gráfico de escores (A). Espectro médio (B) e gráfico de *loadings* (C).

A região que compreende os valores de número de onda entre 2940 cm^{-1} - 2840 cm^{-1} é relacionada a bandas de estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H de grupos CH_2 e CH_3 (Munyengo et al., 2022). Segundo Craig et al.

(2015), o estiramento simétrico e assimétrico do CH_2 está altamente relacionado com a presença de lipídios, enquanto a vibração do CH_3 é atribuída a cafeína. Já a banda em 1747 cm^{-1} pode sinalizar vibrações do grupamento C=O de ésteres de triglicerídeos (Munyengo et al., 2022). Portanto, os lipídios são os principais compostos químicos relacionados a separação dos cafés arábica e conilon.

Para o café conilon são observados *loadings* positivos em valores de número de onda entre $3500\text{--}3000$, $1670\text{--}1490$, e $1080\text{--}940\text{ cm}^{-1}$. A banda em 1067 cm^{-1} pode ser atribuída a estruturas de ácido pirúvico, piridina e ácido quínico, enquanto a banda em 3356 cm^{-1} pode dizer respeito aos ácidos clorogênicos. Oscilações na intensidade espectral entre 1000 e 1750 cm^{-1} estão geralmente relacionadas aos alcaloides trigonelina e cafeína (Fioresi et al., 2021; Munyengo et al., 2022).

Happyana et al. (2022) avaliaram diferenças no perfil químico de cafés arábica e robusta Gayo, da província de Aceh na Indonésia. Para isso, os autores utilizaram dados químicos obtidos por de RMN de ^1H e PCA. Os resultados encontrados revelaram uma separação efetiva das espécies, de modo que os ácidos graxos contribuíram positivamente para amostras de café robusta, ao mesmo tempo em que sinais atribuídos a trigonelina, açúcares (galactose e manose) e ácido acético foram característicos para cafés arábica torrados (Happyana et al., 2022).

No pós-colheita, o método de processamento utilizado influencia diretamente o perfil químico do grão e, conseqüentemente, sua qualidade. Existem três métodos comumente usados: seco, úmido e semi-seco. No processamento seco, os frutos intactos são submetidos à secagem, denominado café natural. No processamento úmido são incluídas as etapas de remoção mecânica da casca e a polpa, degradação microbiana (fermentação) da mucilagem e, posterior secagem. Neste processo, o café obtido é denominado cereja descascado. Já no processamento semi-seco, os frutos do café são despulpados mecanicamente e, em seguida, submetidos à secagem (Pereira et al., 2019; Agnoletti et al., 2022).

Por sua vez, o processo de fermentação resulta na degradação da mucilagem, camada localizada entre o endocarpo e o mesocarpo dos frutos. A mucilagem é abundante em açúcares, o que permite a ação de microrganismos, principalmente leveduras e bactérias. O crescimento microbiano leva à produção de inúmeras substâncias, que podem se difundir na polpa e impactar a qualidade da bebida por meio do excremento metabólico de microrganismos (Pereira et al., 2019; Agnoletti et al., 2022).

Com a finalidade de identificar a química relacionada à discriminação de cafés conilon submetidos a métodos seco e úmido, Agnoletti et al. (2022) utilizaram a análise discriminante de Fisher associada a PCA em espectros de RMN de ^1H . Esta estratégia analítica resultou na separação das amostras em função do método aplicado, sendo os lipídios responsáveis pela separação, com um maior acúmulo identificado em café natural. Neste mesmo trabalho, a PCA foi utilizada para avaliar diferentes condições de fermentação de cafés submetidos aos métodos seco e úmido. Como resultado, foi verificada a relação entre lipídios com a qualidade de cafés conilon fermentados (Agnoletti et al., 2022).

DD-SIMCA

Apesar da tendência generalizada de considerar qualquer problema analítico como quantitativo, a análise de alimentos é frequentemente realizada para abordar questões qualitativas. Neste caso, a resposta ao problema de interesse pode ser fornecida pela aplicação de estratégias multivariadas de classificação sobre os dados analíticos. Assim, quando é possível definir e amostrar duas ou mais classes, os métodos de classificação multiclasse, como a análise discriminante linear (LDA, do inglês *linear discriminant analysis*) e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA, do inglês *partial least squares-discriminant analysis*), podem representar uma solução adequada (Oliveri, 2017).

Por outro lado, quando o interesse é focado em uma única classe-alvo e o objetivo é verificar se um conjunto de amostras é compatível ou não com as características de uma única classe de interesse, uma abordagem de modelagem de classe deve ser adotada (Oliveri, 2017).

Um dos métodos de modelagem de classe é o DD-SIMCA (do inglês *Data Driven Soft Independent Modelling of Class Analogy*), que provou ser altamente eficaz na resolução de problemas de classificação de uma classe, tendo sido utilizado na autenticação e identificação de adulterantes em óleo de coco virgem e na avaliação da origem geográfica de arroz (Manuel et al., 2022; Quinn et al., 2022). Aplicado a dados químicos de café, o DD-SIMCA contribuiu para a autenticação de amostras de café arábica *gourmet* e na classificação de cafés especiais brasileiros cultivados em sistema agroflorestal (Araújo et al., 2021; Manuel et al., 2022).

O DD-SIMCA foi desenvolvido por Zontov et al. (2017), que descrevem matematicamente as principais etapas do desenvolvimento do modelo de classificação.

Este algoritmo tem como base a decomposição da matriz de dados de treinamento, utilizada como classe alvo, pela análise de componentes principais. Com os resultados da decomposição PCA são calculadas para cada amostra de treinamento a distância de pontuação e a distância ortogonal. Posteriormente a área de aceitação, ou limites de corte para a classe alvo é determinada considerando o erro tipo I (α). O valor α fornecido designa o erro do tipo I, ou seja, uma parcela das decisões falso-negativas, que correspondem à classificação incorreta de amostras que pertencem à classe alvo (Zontov et al., 2017).

Cada amostra do conjunto de treinamento é caracterizada por sua posição no gráfico de aceitação e possui um status de amostra ‘regular’, que é atribuída à classe alvo, ou ‘extrema’, uma amostra localizada fora da área de aceitação, sendo determinada como não membro, mas não necessariamente um *outlier*. Para a identificação de *outliers*, um segundo nível de corte é definido (Zontov et al., 2017). *Outliers* designam amostras discrepantes do grupo e sua presença pode prejudicar a performance do modelo.

Por fim, no modelo estabelecido são classificadas as novas amostras pertencentes ao conjunto de teste. Adicionalmente, é calculado o valor do erro tipo II (β), que é a taxa de decisões falso-positivas, ou seja, amostras não membro classificadas como pertencentes à classe alvo (Zontov et al., 2017). Para avaliar o desempenho do modelo construído são comumente calculados os parâmetros de sensibilidade e especificidade. A sensibilidade é o número de acertos de amostras pertencentes à classe alvo, enquanto a especificidade reflete a capacidade do modelo em classificar corretamente as amostras não membro (pertencentes a outras classes).

Para melhor ilustrar a aplicação do DD-SIMCA em dados químicos de café, espectros FTIR de café conilon foram utilizados para compor uma nova matriz de dados. Os espectros foram tomados conforme anteriormente relatado na aplicação do PCA. Para compor a classe alvo (conjunto de treinamento) foram utilizadas 15 amostras de café conilon submetidas ao processamento seco (natural) no pós-colheita, à medida que o conjunto de novas amostras, utilizadas como teste, foi composto por 20 amostras de café conilon processado pelo método úmido (cereja descascado) e cinco amostras de café natural (processamento a seco). Anteriormente à construção do modelo, o conjunto de treinamento e teste foram submetidos ao processamento MSC e, durante a construção do modelo, os dados foram centrados na média.

O algoritmo DD-SIMCA foi implementado como uma interface gráfica para Matlab. Ela fornece de maneira fácil a elaboração de modelos de uma classe para serem aplicados na classificação de novas amostras (conjunto teste). A interface é disponibilizada gratuitamente (Zontov et al., 2017). Para a construção do modelo, o nível de significância adotado foi de 5% para erros do tipo I (taxa de falsos negativos) e II (taxa de falsos positivos). Para estabelecer o limite de *outlier* foi utilizado o nível de significância de 1%. A escolha do número ideal de componentes principais foi baseada na maior taxa de classificação correta do modelo construído.

Na Figura 8 são apresentados os resultados do DD-SIMCA. Para o conjunto de treinamento (Figura 8A), o modelo alcançou 100% de sensibilidade, pois todas as amostras pertencentes à classe alvo (café natural) ficaram dentro da área de aceitação para esta classe. Nenhum *outlier* foi identificado no conjunto de treinamento, já que nenhuma amostra ficou fora do limite de corte de *outlier*. Para o conjunto teste (Figura 8B), o modelo apresentou 100% de sensibilidade na classificação de amostras de café natural (classe alvo), e 100% de especificidade na classificação de amostras consideradas como não-alvo (ou não membros), já que todas as amostras de cafés submetidos ao método de processamento úmido (cereja descascado) ficaram fora da área de aceitação para amostras pertencentes à classe alvo.

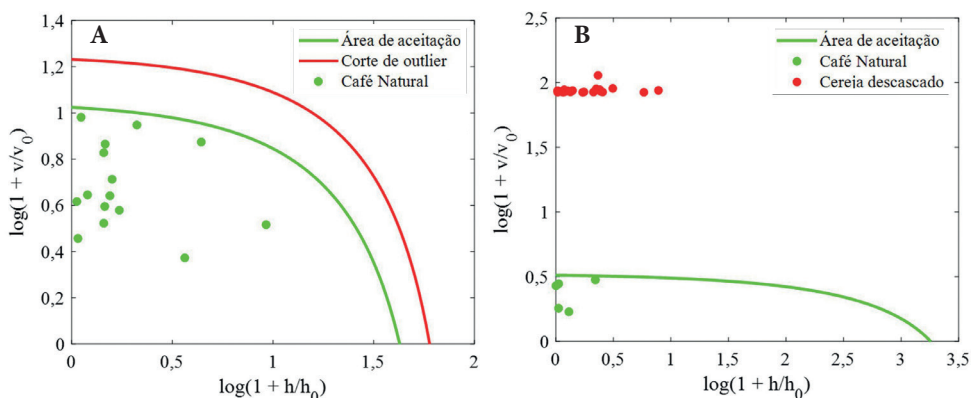


Figura 8. Resultados do DD-SIMCA. Conjunto de treinamento (A). Conjunto de teste (B).

O resultado da classificação do modelo DD-SIMCA demonstra a sensibilidade e especificidade analítica da metodologia aplicada na diferenciação de métodos de processamento pós-colheita do café conilon. O potencial de aplicação desta estratégia pode, por exemplo, contribuir para a autenticidade de amostras em concursos, na qual o método de processamento pós-colheita é estabelecido como um critério de seleção. Além disso, o DD-SIMCA pode ser aplicado em outras áreas de estudo químico do *Coffea canephora*, como na avaliação da origem geográfica, na autenticação genética das variedades desta espécie e, na verificação de ações fraudulentas.

Considerações finais

A multiplicidade química do café interpela meios para o desenvolvimento de metodologias que permitem ao analista identificar compostos de interesse e descobrir relações significativas no que se refere às variáveis inerentes ao processo produtivo do café que encerram a busca pela qualidade sensorial de sua bebida.

Estratégias baseadas no uso de técnicas espectroscópicas associadas a métodos de reconhecimento de padrões têm ganhado cada vez mais expressão para a análise de dados químicos do café.

A espectroscopia na região do infravermelho e a ressonância magnética nuclear oportunizam a determinação do perfil químico do café de forma ampla com base na “impressão digital” da amostra.

No âmbito dos métodos de reconhecimento de padrões, a PCA fornece de forma simplificada a interpretação de grandes conjuntos de dados químicos. Não obstante, o DD-SIMCA apresenta grande potencial no entendimento das particularidades analíticas que governam problemas de autenticação.

O empenho na investigação química de *Coffea canephora* utilizando ferramentas analíticas avançadas reflete na originalidade de pesquisas direcionadas para a melhoria da sua qualidade.

Referências

- AGNOLETTI, B. Z.; GOMES, W. S.; OLIVEIRA, G. F.; CUNHA, P. H.; NASCIMENTO, M. H. C.; NETO, A. C.; PEREIRA, L. L.; CASTRO, E. V. R.; OLIVEIRA, E. C. S.; FILGUEIRAS, P. R. Effect of fermentation on the quality of conilon coffee (*Coffea canephora*): Chemical and sensory aspects. **Microchemical Journal**, v. 182, 107966, nov. 2022.
- AMANPOUR, A.; SELLI, S. Differentiation of Volatile Profiles and Odor Activity Values of Turkish Coffee and French Press Coffee. **Journal of Food Process and Preservation**, v. 40, n. 5, p. 1116-1124, oct. 2016.
- ARAÚJO, T. K. L.; NÓBREGA, R. O.; FERNANDES, D. D. S.; ARAÚJO, M. C. U. de; DINIZ, P. H. G. D.; SILVA, E. C. Non-destructive authentication of Gourmet ground roasted coffees using NIR spectroscopy and digital images. **Food Chemistry**, v. 364, 130452, dec. 2021.
- BAQUETA, M. R.; ALVES, E. A.; VALDERRAMA, P.; PALLONE, J. A. L. Brazilian Canephora coffee evaluation using NIR spectroscopy and discriminant chemometric techniques. **J. Food Composition and Analysis**, v. 116, 105065, mar. 2023.
- BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Quality Control Parameters in the Roasted Coffee Industry: a Proposal by Using MicroNIR Spectroscopy and Multivariate Calibration. **Food Analytical Methods**, v. 13, p. 50-60, jan. 2020.
- BEATRIZ, A.; LACERDA, V. J. **Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho e Aplicações**. Rio de Janeiro, RJ: Atheneu, 2018. 322 p.
- BELCHIOR, V.; BOTELHO, B. G.; CASAL, S.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. FTIR and Chemometrics as Effective Tools in Predicting the Quality of Specialty Coffees. **Food Analytical Methods**, v. 13, p. 275-283. Jan. 2020.
- BRASIL. Instrução Normativa n. 8, de 11 de junho de 2003. Regulamento técnico de identidade e de qualidade para a classificação do café beneficiado grão cru. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. 2003.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Balança comercial do agro registra exportações de US\$ 15,71 bilhões em junho de 2022**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias-2022/balanca-comercial-do-agro-registra-us-15-71-bilhoes-em-junho>. Acesso em: 30 ago. 2023.
- BRERETON, R. G. Pattern recognition in chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 149, p. 90-96, dec. 2015.
- BRESSANELLO, D.; LIBERTO, E.; CORDERO, C.; SGORBINI, B.; RUBIOLO, P.; PELLEGRINO, G.; RUOSI, M. R.; BICCHI, C. Chemometric Modeling of Coffee Sensory Notes through Their Chemical Signatures: Potential and Limits in Defining an Analytical Tool for Quality Control. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 27, p. 7096-7109, jun. 2018.

BRIOSCHI JUNIOR, D.; GUARÇONI, R. C.; SILVA, M. C. S.; VELOSO, T. G. R.; KASUYA, M. C. M.; OLIVEIRA, E. C. S. C.; LUZ, J. M. R.; MOREIRA, T. R.; DEBONA, D. G.; PEREIRA, L. L. Microbial fermentation affects sensorial, chemical, and microbial profile of coffee under carbonic maceration. **Food Chemistry**, v. 342, 128296, apr. 2021.

CAPORASO, N.; WHITWORTH, M. B.; CUI, C.; FISK, I. D. Variability of single bean coffee volatile compounds of Arabica and robusta roasted coffees analysed by SPME-GC-MS. **Food Research International**, v. 108, p. 628-640, jun. 2018.

CHENG, B.; FURTADO, A.; SMYTH, H. E.; HENRY, R. J. Influence of genotype and environment on coffee quality. **Trends in Food Science & Technology**, v. 57, p. 20-30, nov. 2016.

COFFEE QUALITY INSTITUTE. **Q Fine Robusta Standards and Protocols**. 2019. Disponível em: <https://cdn.coffeestrategies.com/wp-content/uploads/2015/04/compiled-standards-distribute1.1.pdf>. Acesso em: 30 set. 2023.

CONAB. **Safra Brasileira de Café - Boletim Dezembro 2022**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe>. doi:2318-7913. Acesso em: 20 mai 2023.

CORREIA, R. M.; TOSATO, F.; DOMINGOS, E.; RODRIGUES, R. R. T.; AQUINO, L. F. M.; FILGUEIRAS, P. R.; LACERDA, V.; ROMÃO, W. Portable near infrared spectroscopy applied to quality control of Brazilian coffee. **Talanta**, v. 176, p. 59-68, jan. 2018.

COUTO, C. C.; FREITAS-SILVA, O.; OLIVEIRA, E. M. M.; SOUSA, C.; CASAL, S. Near-infrared spectroscopy applied to the detection of multiple adulterants in roasted and ground arabica coffee. **Foods**, v. 11, n. 1, p. 61, jan. 2022.

CRAIG, A. P.; BOTELHO, B. G.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Mid infrared spectroscopy and chemometrics as tools for the classification of roasted coffees by cup quality. **Food Chemistry**, v. 245, p. 1052–1061, apr. 2018.

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

CRAIG, A. P.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; IRUDAYARAJ, J.; ILELEJI, K. Fourier transform infrared spectroscopy and near infrared spectroscopy for the quantification of defects in roasted coffees. **Talanta**, v. 134, p. 379-386, mar. 2015.

DIAS, R. C. E.; FARIA-MACHADO, A. F.; MERCADANTE, A. Z.; BRAGAGNOLO, N.; BENASSI, M. T. Roasting process affects the profile of diterpenes in coffee. **Eur. Food Res. Technol.**, v. 239, p. 961-970, jul. 2014.

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

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

FARAH, A.; FERREIRA, T.; VIEIRA, A. C. Trigonelline and Derivatives. In: FARAH, A. (ed.). **Coffee Production, Quality and Chemistry**. London, United Kingdom: CPI Group, 2019. p. 627–640.

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

FARAH, A.; MONTEIRO, M.; DONANGELO, C. M.; LAFAY, S. Chlorogenic acids from green coffee extract are highly bioavailable in humans. **The Journal of Nutrition**, v. 138, n. 12, p. 2309–2315, dec. 2008.

FERRÃO, M. A. G.; MENDONÇA, R. F. de; FONSECA, A. F. A.; FERRÃO, R. G.; SENRA, J. F. B.; VOLPI, P. S.; FILHO, A. C. V.; COMÉRIO, M. Characterization and genetic diversity of *Coffea canephora* accessions in a germplasm bank in Espírito Santo, Brazil. **Crop Breed. Appl. Biotechnol**, v. 21, n. 2, p. 1–10, feb. 2021.

FERRÃO, R. G.; FONSECA, A. F. A.; FERRÃO, M. A. G.; DE MUNER, L.H. *Coffea canephora*. In: FERRÃO, G. R.; FONSECA, A. F. A. de; FERRÃO, M. A. G.; DE MUNER, L. H. **Café Conilon**. 2. ed. rev. e atual. Vitória, ES: INCAPER, 2017. p. 37–53.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria**: conceitos, métodos e aplicações. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2015. 496p.

FINOTELLO, C.; FORZATO, C.; GASPARINI, A.; MAMMI, S.; NAVARINI, L.; SCHIEVANO, E. NMR quantification of 16-O-methylcafestol and kahweol in *Coffea canephora* var. robusta beans from different geographical origins. **Food Control**, v. 75, p. 62–69, may 2017.

FIORESI, D. B.; PEREIRA, L. L.; OLIVEIRA, E. C. S.; MOREIRA, T. R.; RAMOS, A. C. Mid infrared spectroscopy for comparative analysis of fermented arabica and robusta coffee. **Food Control**, v. 121, 107625, mar. 2021.

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

HALL, R. D.; TREVISAN, F.; DE VOS, R. C. H. Coffee berry and green bean chemistry – Opportunities for improving cup quality and crop circularity. **Food Research International**, v. 151, 110825, jan. 2022.

HAMZALIOĞLU, A.; GÖKMEN, V. 5-Hydroxymethylfurfural accumulation plays a critical role on acrylamide formation in coffee during roasting as confirmed by multiresponse kinetic modelling. **Food Chemistry**, v. 318, 126467, jul. 2020.

HAPPYANA, N.; SYAH, Y. M.; HAKIM, E. H. Discrimination of Metabolite Profiles of Gayo Roasted Arabica and Robusta Coffees. **Molekul**, v. 17, n. 1, p. 98-106, mar. 2022.

JIMÉNEZ-CARVELO, A. M.; GONZÁLEZ-CASADO, A.; BAGUR-GONZÁLEZ, M. G.; CUADROS-RODRÍGUEZ, L. Alternative data mining/machine learning methods for the analytical evaluation of food quality and authenticity – A review. **Food Research International**, v. 122, p. 25-39, aug. 2019.

JOLLIFE, I. T.; CADIMA, J. Principal component analysis: A review and recent developments. **Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci**, v. 374, n. 2065, apr. 2016.

KEMSLEY, E. K.; DEFERNEZ, M.; MARINI, F. Multivariate statistics: Considerations and confidences in food authenticity problems. **Food Control**, v. 105, p. 102-112, nov. 2019.

LIM, L. T.; ZWICKER, M.; WANG, X. Coffee: One of the most consumed beverages in the world. In: Moo-Young, M. (ed.). **Comprehensive Biotechnology**. 3. ed. London: United Kingdom: Elsevier, 2019. p. 275-285.

LOUZADA, L. P.; GUARÇONI, R. C.; SOUZA, G. S. de; BRIOSCHI JUNIOR, D.; MOREIRA, T. R.; SCHWENGBER TEN CATEN, C. Propositions on the Optimal Number of Q-Graders and R-Graders. **Journal of Food Quality**, v. 1, 285452, feb. 2018.

LUND, M. N.; RAY, C. A. Control of Maillard Reactions in Foods: Strategies and Chemical Mechanisms. **J. Agric. Food Chem**, v. 65, n. 23, p. 4537-4552, may 2017.

MANUEL, M. N. B.; SILVA, A. C.; LOPES, G. S.; RIBEIRO, L. P. D. One-class classification of special agroforestry Brazilian coffee using NIR spectrometry and chemometric tools. **Food Chemistry**, v. 366, 130480, jan. 2022.

MANUEL, M. N. B.; SILVA, A. C.; LOPES, G. S.; RIBEIRO, L. P. D. One-class classification of special agroforestry Brazilian coffee using NIR spectrometry and chemometric tools. **Food Chemistry**, v. 366, 130480, jan. 2022.

PEREIRA, G. V. M.; CARVALHO NETO, D. P. de; MAGALHÃES JÚNIOR, A. I.; VÁSQUEZ, Z. S.; MEDEIROS, A. B. P.; VANDENBERGHE, L. P. S.; SOCCOL, C. R. Exploring the impacts of postharvest processing on the aroma formation of coffee beans – A review. **Food Chemistry**, v. 272, p. 441-452, jan. 2019.

MONAKHOVA, Y. B.; RUGE, W.; KUBALLA, T.; ILSE, M.; WINKELMANN, O.; DIEHL, B.; THOMAS, F.; LACHENMEIER, D. W. Rapid approach to identify the presence of Arabica and Robusta species in coffee using ¹H NMR spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 182, p. 178-184, sep. 2015.

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; MARIA, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 195-203, abr. 2000.

MOURA, W. M.; TANCREDI, F. D. Cafés conilon e Robusta: potencialidades e desafios. **Informe Agropecuário**, v. 41, n. 309, 2020.

MUNYENDO, L.; NJORGE, D.; HITZMANN, B. The Potential of Spectroscopic Techniques in Coffee Analysis: A Review. **Processes**, v. 10, n. 1, p. 1-25, jan. 2022.

OESTREICH-JANZEN, S. Chemistry of coffee. **Comprehensive Natural Products II: Chemistry and Biology**, v. 3, p. 1085–1117, mar. 2010.

OLIVEIRA, E. C. S.; LUZ, J. M. R. da; CASTRO, M. G.; FILGUEIRAS, P. R.; GUARÇONI, R. C.; CASTRO, E. V. R. de; SILVA, M. C. S.; PEREIRA, L. L. Chemical and sensory discrimination of coffee: impacts of the planting altitude and fermentation. **Eur. Food Res. Technol.**, v. 248, p. 659–669, jan. 2022.

OLIVEIRA, E. C. S.; GUARÇONI, R. C.; CASTRO, E. V. R.; CASTRO, M. G.; PEREIRA, L. L. Chemical and sensory perception of robusta coffees under wet processing. **Coffee Science**, v. 15, e151672, aug. 2020.

OLIVEIRA, L. N. L.; ROCHA, R. B.; FERREIRA, F. M.; SPINELLI, V. M.; RAMALHO, A. R.; TEIXEIRA, A. L. Selection of *Coffea canephora* parents from the botanical varieties conilon and robusta for the production of intervarietal hybrids. **Ciência Rural**, v. 48, n. 4, p. 1-7, apr. 2018.

OLIVERI, P. Class-modelling in food analytical chemistry: Development, sampling, optimisation and validation issues: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 982, p. 9-19, aug. 2017.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ. **World coffee consumption. 2021**. Disponível em: <https://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2023.

PAVIA, D. L.; GARY M.; LAMPMAN; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to spectroscopy**. Belmont, USA: Cengage, 2015. 784 p.

PEREIRA, L. L.; CARDOSO, W. S.; GUARÇONI, R. C.; FONSECA, A. F. A.; MOREIRA, T. R.; CATEN, C. S. T. The consistency in the sensory analysis of coffees using Q-graders. **Eur. Food Res. Technol.**, v. 243, p. 1545–1554, mar. 2017.

PEREIRA, T. S.; BATISTA, N. N.; PIMENTA, L. P. S.; MARTINEZ, S. J.; RIBEIRO, L. S.; NAVES, J. A. O.; SCHWAN, R. F. Self-induced anaerobiosis coffee fermentation: Impact on microbial communities, chemical composition and sensory quality of coffee. **Food Microbiology**, v. 103, 103962, may. 2022.

PINHEIRO, P. F.; PINHEIRO, C. A.; OSÓRIO, V. M.; PEREIRA, L. L. Chemical Constituents of Coffee. In: PEREIRA, L. L.; MOREIRA, T. R. (ed.). **Quality determinants in coffee production**. Switzerland: Springer, 2021. p. 209-254.

POISSON, L.; AUZANNEAU, N.; MESTDAGH, F.; BLANK, I.; DAVIDEK, T. New Insight into the Role of Sucrose in the Generation of α -Diketones upon Coffee Roasting. **J. Agric. Food Chem.**, v. 66, n. 10, p. 2422–2431, jan. 2018.

PUTRI, S. P.; IRIFUNE, T.; YUSIANTO; FUKUSAKI, E. GC/MS based metabolite profiling of Indonesian specialty coffee from different species and geographical origin. **Metabolomics**, v. 15, n. 10, p. 1-11, sep. 2019.

QUINN, B.; MCCARRON, P.; HONG, Y.; BIRSE, N.; WU, D.; ELLIOTT, C.T.; CH, R. Elementomics combined with dd-SIMCA and K-NN to identify the geographical origin of rice samples from China, India, and Vietnam. **Food Chemistry**, v. 386, 132738, aug. 2022.

RUFÍÁN-HENARES, J.A.; PASTORIZA, S. Melanoidins in Coffee. **Coffee in Health and Disease Prevention**, v. 20, p.183-188, jan. 2015.

SANTOS, H. D.; ALVARENGA, Y. A.; BOFFO, E. F. ¹H NMR metabolic fingerprinting of Chapada Diamantina/Bahia (Brazil) coffees as a tool to assessing their qualities. **Microchemical Journal**, v. 152, 104293, jan. 2020.

SCHIEVANO, E.; FINOTELLO, C.; ANGELIS, E. de; MAMMI, S.; NAVARINI, L. Rapid authentication of coffee blends and quantification of 16-O-methylcafesol in roasted coffee beans by nuclear magnetic resonance. **J. Agric. Food Chem.**, v. 62, n. 51, p. 12309–12314, dec. 2014.

SPEER, K.; KÖLLING-SPEER, I. Lipids. In: FARAH, A. (ed.). **Coffee Production, Quality and Chemistry**. London: Royal Society of Chemistry, 2019. p. 458-504.

SPEER, K.; KÖLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean. **Brazilian J. Plant Physiol**, v. 18, n. 1, p. 201-216, mar. 2006.

TOCI, A.; FARAH, A.; TRUGO, L. C. Efeito do processo de descafeinação com diclorometano sobre a composição química dos cafés arábica e robusta antes e após a torração. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 965-971, out. 2006.

UGANDA COFFEE DEVELOPMENT AUTHORITY. **Robusta Cupping Protocol, 2010**. Disponível em: <http://www.ico.org/documents/pscb-123-e-robusta.pdf> . Acesso em: 15 ago. 2023.

VALDERRAMA, L.; PAIVA, V. B.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Proposta Experimental Didática Para O Ensino De Análise De Componentes Principais. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 245-249, fev. 2016.

SILVA, T. V.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, M.; OLIVEIRA, N. R.; SANTANA, H.; ALMEIDA, L. C. Tracing commercial coffee quality by infrared spectroscopy in tandem with pattern recognition approaches. **Vibrational Spectroscopy**, v. 116, 103295, sep. 2021.

WANG, C.; SUN, J.; LASSABLIERE, B.; YU, B.; LIU, S. Q. Coffee flavour modification through controlled fermentations of green coffee beans by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pichia kluyveri*: Part I. Effects from individual yeasts. **Food Research International**, v. 136, 109588, oct. 2020.

WANG, X.; LIM, L. T. Investigation of CO₂ precursors in roasted coffee. **Food Chemistry**, v. 219, p. 185-192, mar. 2017.

WANG, X.; WANG, Y.; HU, G.; HONG, D.; GUO, T.; LI, J.; LI, Z.; QIU, M. Review on factors affecting coffee volatiles: from seed to cup. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 102, n. 4, p. 1341-1352, nov. 2021.

WILLIAMSON, K.; HATZAKIS, E. Evaluating the effect of roasting on coffee lipids using a hybrid targeted-untargeted NMR approach in combination with MRI. **Food Chemistry**, v. 299, 125039, nov. 2019.

YERETZIAN, C.; JORDAN, A.; BADOUD, R.; LINDINGER, W. From the green bean to the cup of coffee: Investigating coffee roasting by on-line monitoring of volatiles. **Eur. Food Res. Technol.**, v. 214, p. 92-104, feb. 2002.

YERETZIAN, C.; OPITZ, S.; SMRKE, S.; WELLINGER, M. Coffee Volatile and Aroma Compounds – From the Green Bean to the Cup. In: FARAH, A. (ed.). **Coffee Production, Quality and Chemistry**. London: Royal Society of Chemistry, 2019. p. 726–759.

YUWITA, F.; IFMALINDA; MAKKY, M. Non-destructive Evaluation of Fat Content of Coffee Beans Solok Radjo Using Near Infrared Spectroscopy. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 327, 012005, jan. 2019.

ZONTOV, Y. V.; RODIONOVA, O. Y.; KUCHERYAVSKIY, S. V.; POMERANTSEV, A. L. DD-SIMCA – A MATLAB GUI tool for data driven SIMCA approach. **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, v. 167, p. 23-28, aug. 2017.