



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TAYNNÁ KEVLA LOPES DE ARAUJO

**AUTENTICAÇÃO DE CAFÉS SOLÚVEIS USANDO  
*FINGERPRINTS* ESPECTRAIS UV-VIS E NIR**

**CAMPINA GRANDE - PB  
2023**

TAYNNÁ KEVLA LOPES DE ARAUJO

**AUTENTICAÇÃO DE CAFÉS SOLÚVEIS USANDO  
*FINGERPRINTS* ESPECTRAIS UV-VIS E NIR**

Trabalho de Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Química.

**Área de concentração:** Química Analítica

**Linha de Pesquisa:** Metodologias Analíticas Avançadas

**Orientador:** Prof. Dr. Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz

**Coorientador:** Prof. Dr. David Douglas de Sousa Fernandes

**CAMPINA GRANDE - PB  
2023**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

A663a Araujo, Taynná Kevla Lopes de.

Autenticação de cafés solúveis usando *fingerprints* espectrais UV-VIS e NIR [manuscrito] / Taynná Kevla Lopes de Araujo. - 2023.

72 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química ) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação : Prof. Dr. Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz, Departamento de Química - CCT. "

"Coorientação: Prof. Dr. David Douglas de Sousa Fernandes , Departamento de Química - CCT."

1. Café solúvel. 2. Espectroscopia. 3. Quimiometria. I.

Título

21. ed. CDD 542

TAYNNÁ KEVLA LOPES DE ARAUJO

**AUTENTICAÇÃO DE CAFÉS SOLÚVEIS USANDO  
*FINGERPRINTS* ESPECTRAIS UV-VIS E NIR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Linha de Pesquisa: Metodologias Analíticas Avançadas

Aprovada em: 31/07/2023.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz (Orientador)  
Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB)

---

Prof. Dr. Adriano de Araújo Gomes  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

---

Profa. Dra. Simone da Silva Simões  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

**A Deus.  
A minha mãe Adriana Lopes.  
Minha irmã Taíses Karen.  
Com amor e gratidão,  
Dedico.**

**Aos orientadores e amigos,  
Paulo Diniz  
e David Douglas,  
com admiração e gratidão,  
Dedico.**

## **AGRADECIMENTOS**

*A Deus pela vida e a espiritualidade por ampliar meus horizontes.*

*A minha mãe Adriana pelo amor, carinho, apoio, todos ensinamentos e por me fazer ser persistente.*

*A irmã Taíses, por todo cuidado e por nunca desistir de mim, enfim toda família.*

*Aos membros da banca Simone Simões e Adriano Araújo que muito colaboraram e enriqueceram o trabalho com suas considerações.*

*Com muita gratidão e admiração aos amigos e orientadores Paulinho e David, pois, sem eles nada disso seria possível. Desde a graduação incentivando apoiando e sempre com muita paciência me orientando, meu muito obrigada!*

*Aos amigos Wellington Lyra e Renato Navarro por todo apoio durante as análises experimentais. A Rossana por toda parceria e apoio.*

*Aos amigos Macgyver, Breno, Isabela e Shara por todo apoio.*

*Aos amigos de curso: Shirlene, Palloma, Cristiane e Joseilton.*

*Ao PPGQ/UEPB, Fapesq e UFPB.*

*Muito obrigada!*

***“Não foste formado para viver como os brutos,  
mas para seguir a virtude e o conhecimento”.***

***Dante Alighiere***

## RESUMO

Cafés solúveis, como qualquer outro produto alimentício, estão sujeitos à deterioração ao longo do tempo, o que leva a alterações no sabor, aroma e textura. Além disso, o processo de descafeinação também pode afetar suas características sensoriais gerais e o prazo de validade. Neste trabalho, as espectroscopias UV-VIS (para análise do café solúvel diluído) e NIR (para análise direta não destrutiva do pó, usando um dispositivo portátil) foram utilizadas para autenticar o tempo de prateleira e o processo de descafeinação de cafés solúveis usando a Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classes Orientada aos Dados (DD-SIMCA). No primeiro estudo de autenticação em relação ao tempo de prateleira, foi utilizado um total de 201 amostras, enquanto no segundo estudo de autenticação em relação ao processo de descafeinação foi utilizado um total de 148 amostras. Para ambas as abordagens de autenticação, os melhores resultados foram alcançados com sensibilidades entre 95,0 e 97,1% no conjunto de treinamento, enquanto sensibilidades e especificidades entre 96,2 e 100% foram obtidas no conjunto de teste. Considerando os dados UV-VIS em ambos os estudos, os melhores resultados foram obtidos utilizando o pré-processamento SNV. Enquanto que para os dados NIR, a primeira e a segunda derivadas de Savitzky-Golay com polinômio de segunda ordem e janela de 21 pontos levaram aos melhores resultados para o primeiro e o segundo estudos, respectivamente. Como consequência, ao autenticar os cafés solúveis em relação ao tempo de prateleira e o processo de descafeinação, os fabricantes podem garantir que os consumidores estejam desfrutando de um produto com frescor e qualidade. Assim, a metodologia proposta pode contribuir para a segurança do consumidor, fortalecer a reputação das marcas, garantir a conformidade regulatória e aprimorar a eficiência da produção e distribuição. Além disso, pode ajudar no planejamento do gerenciamento de estoque, reduzir o desperdício e minimizar as perdas financeiras, o que beneficia tanto os fabricantes quanto o meio ambiente, contribuindo para práticas sustentáveis.

**Palavras-chave:** café solúvel; espectroscopia; classificação de uma classe; quimiometria.

## ABSTRACT

Instant coffee, like any other food product, is subject to deterioration over time, which leads to changes in flavor, aroma, and texture. Additionally, the decaffeination process can also affect their overall sensory characteristics and shelf life. In this work, UV-VIS spectroscopy (for analysis of diluted instant coffee) and NIR spectroscopy (for direct non-destructive analysis of the powder, using a portable device) were employed to authenticate the shelf life and decaffeination process of soluble coffee samples using Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy (DD-SIMCA). In the first authentication study regarding shelf life, a total of 201 samples were used, while in the second authentication study concerning the decaffeination process, a total of 148 samples were used. For both authentication approaches, the best results were achieved with sensitivities ranging from 95.0 to 97.1% in the training set, while sensitivities and specificities between 96.2 and 100% were obtained in the test set. Considering the UV-VIS data in both studies, the best results were obtained using the Standard Normal Variate (SNV) as a preprocessing technique. Meanwhile, for NIR data, the first and second derivatives of Savitzky-Golay with a second-order polynomial and a 21-point window led to the best results for the first and second studies, respectively. As a result, by authenticating instant coffee samples in terms of shelf life and the decaffeination process, manufacturers can ensure that consumers are enjoying a product with freshness and quality. Therefore, the proposed methodology can contribute to consumer safety, enhance brand reputation, ensure regulatory compliance, and improve production and distribution efficiency. Additionally, it can assist in stock management planning, reduce waste, and minimize financial losses, benefiting both manufacturers and the environment, and contributing to sustainable practices.

**Keywords:** soluble coffee; spectroscopy; one-class classification; chemometrics.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Grãos do <i>Coffea Arabica</i> e <i>Coffea Canephora</i> .....	19
<b>Quadro 1</b> - Detalhes dos processos para os cafés arábica e robusta.....	23
<b>Figura 2</b> – Espectros UV-Vis médios brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1ª derivada de Savitzky-Golay (c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (d) para as amostras de cafés solúveis descafeinados (linha roxo), regulares (linha ciano) e cafés solúveis com tempo de prateleira expirado (linha verde) na faixa de 250-600 nm .....	49
<b>Figura 3</b> – Gráfico dos escores de PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de cafés solúveis regulares (círculos ciano), descafeinadas (círculos roxo) e cafés solúveis com tempo de prateleira expirado (círculos verde) utilizando espectros UV-Vis brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1ª derivada de Savitzky-Golay (c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (d). .....	51
<b>Figura 4</b> – Gráfico de pesos <i>versus</i> comprimento de onda (nm) para PC1 (linha preta) PC2 (linha vermelha) e PC3 (linha azul) utilizando dados UV-VIS brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1ª derivada de Savitzky-Golay (c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (d). .....	52
<b>Figura 5</b> – Gráficos das áreas de aceitação para os conjuntos de treinamento (a,c) e teste (b,d) para as autenticações de cafés solúveis com tempo de prateleira válido (na parte superior) e descafeinados (na parte inferior) utilizando espectroscopia UV-Vis. A linha vermelha é o limite da área para detecção de <i>outliers</i> . Amostras extremas (círculos cinza), <i>outliers</i> (círculos vermelho), amostras com tempo de prateleira expirado (círculos verde), amostras com tempo de prateleira válido (círculos laranja), descafeinadas (círculos roxo) e regulares (círculos ciano).....	54
<b>Figura 6</b> – Espectros NIR médios brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1ª derivada de Savitzky-Golay (c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (d) para as amostras de cafés solúveis descafeinados (linha roxo), regulares (linha ciano) e amostras com tempo de prateleira expirado (linha verde) na faixa de 250-600 nm .....	56
<b>Figura 7</b> – Gráfico dos escores de PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de cafés solúveis regulares (círculos ciano), descafeinadas (círculos roxo) e amostras de cafés solúveis com tempo de prateleira expirado (círculos verde) utilizando espectros UV-Vis brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1ª derivada de Savitzky-Golay (c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (d).....	57

**Figura 8** – Gráfico de pesos versus comprimento de onda (nm) para PC1 (linha preta) PC2 (linha vermelha) e PC3 (linha azul) utilizando dados UV-VIS brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1ª derivada de Savitzky-Golay (c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (d).....58

**Figura 9** – Gráficos das áreas de aceitação para os conjuntos de treinamento (a,c) e teste (b,d) para as autenticações de cafés solúveis como tempo de prateleira válido (na parte superior) e descafeinados (na parte inferior) utilizando espectroscopia NIR. A linha vermelha é o limite da área para detecção de outliers. Amostras extremas (círculos cinza), outliers (círculos vermelho), amostras com tempo de prateleira expirado (círculos verde), amostras com tempo de prateleira válido (círculos laranja), descafeinadas (círculos roxo) e regulares (círculos ciano). ..... 60

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Teor de alguns compostos de café arábica cru e torrado e conilon.....	20
<b>Tabela 2</b> – Características físicas e químicas do café solúvel .....	27
<b>Tabela 3</b> – Melhores resultados (com matriz de confusão, com a sensibilidade, especificidade e eficiência) obtidos por DD-SIMCA ( $\alpha = 0,05$ ) para autenticação de cafés solúveis com tempo de prateleira válido e descafeinados por espectroscopia UV-Vis. ....	53
<b>Tabela 4</b> – Melhores resultados (com matriz de confusão, com a sensibilidade, especificidade e eficiência) obtidos por DD-SIMCA ( $\alpha = 0,05$ ) para autenticação de cafés solúveis com tempo de prateleira válido e descafeinado por espectroscopia NIR. .....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5-ACQ	Ácido Clorogênico
ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ABICS	Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel
CATA	Verifique tudo que se aplica, do inglês <i>Check-All-That-Apply</i>
DD-SIMCA	Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classes Direcionada pelos Dados, do inglês <i>Data Driven-Soft Independent Modeling of Class Analogy</i>
FDA	Administração de Comidas e Alimentos do inglês, <i>Food and Drugs Administration</i>
FSCs	Fluídos Super Críticos, do inglês <i>Supercritical Fluids</i>
GRC	Café comercial torrado moído, do inglês <i>commercial ground roasted coffee</i>
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês <i>High- Performance Liquid Chromatography</i>
HPLC-UV	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção Ultravioleta, do inglês <i>High-Performance Liquid Chromatography- Ultraviolet</i>
HPLC-FLD	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de fluorescência, do inglês <i>High-Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet with fluorescence detection</i>
HR-CS-FAAS	Espectrometria de absorção atômica de chama de fonte contínua de alta resolução, do inglês <i>high-resolution continous source flame atomic absorption spectrometry</i>
IC	Café instantâneo solúvel, do inglês <i>instant (soluble) coffee</i>
iSPA-PLS-DA	Algoritmo das Projeções Sucessivas para Seleção de Intervalos em Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais, do inglês <i>Successive Projections Algorithm for Interval Selection in Partial Least-Squares</i>
KS	<i>Kennard-Stone</i>

LC-HRMS	Cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massas de alta resolução do inglês, <i>liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry</i>
LS FAAS	Espectrometria de absorção atômica de chama de fonte de linha, do inglês, <i>line source flame atomic absorption spectrometry</i>
NIR	Infravermelho Próximo, do inglês <i>Near Infrared</i>
OCC	Classificação de uma classe, do inglês <i>one-class classifiers</i>
OD	Distância ortogonal, do inglês <i>orthogonal distance</i>
PCA	Análise de Componentes Principais, do inglês <i>Principal Component Analysis</i>
PDE5	fosfodiesterase-5
PCs	Componentes Principais, do inglês <i>Components Principals</i>
PP	Perfil pivô do inglês, <i>Pivot Profile</i>
PTFE	Politetrafluoretileno
PLS-DA	Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais, do inglês <i>Partial Least Squares Discriminant Analysis</i>
QuEChERS	Rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro, do inglês <i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i>
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio, do inglês <i>Hydrogen nuclear magnetic resonance</i>
scCO <sub>2</sub>	dióxido de carbono supercrítico
SD	Distâncias entre pontuações, do inglês <i>distances between scores</i>
SFE	Extração com fluidos supercríticos, <i>Extraction of Supercritical Fluids</i>
SIMCA	Modelagem independente suave de analogia de classe, do inglês <i>Soft Independent Modeling of Class Analogy</i>
SNV	Varição Normal Padrão, do inglês <i>Standard Normal Variate</i>
SG-1d	Primeira derivada de Savitzky-Golay
SG-2d	Segunda derivada de Savitzky-Golay
SPA	Algoritmo das Projeções Sucessivas, do inglês <i>Successive Projection Algorithm</i>

SPA-LDA	Algoritmo das Projeções Sucessivas com Análise Discriminante Linear, do inglês <i>Successive Projections Algorithm for variable selection in association with Linear Discriminant Analysis</i>
TP	Verdadeiro Positivo, do inglês <i>True Positive</i>
TN	Verdadeiro Negativo, do inglês <i>True Negative</i>
UV-Vis	Ultra Violeta Visível, do inglês <i>Ultraviolet-Visible</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>19</b>
3.1	CAFÉS SOLÚVEIS.....	19
<b>3.1.1</b>	<b>Métodos analíticos para controle de qualidade de cafés solúveis...</b>	<b>28</b>
3.2	ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	32
3.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	35
3.4	QUIMIOMETRIA.....	37
<b>3.4.1</b>	<b>Análise de Componentes Principais (PCA)</b> .....	<b>38</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classes Orientada aos Dados (DD-SIMCA)</b> .....	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>45</b>
4.1	AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS DE CAFÉS SOLÚVEIS.....	45
4.2	AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS.....	45
4.3	AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS NIR.....	46
4.4	PROCEDIMENTO QUIMIOMÉTRICO.....	46
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>49</b>
5.1	ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	49
<b>5.1.1</b>	<b>Análise exploratória</b> .....	<b>50</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Autenticação de cafés solúveis por espectroscopia UV-Vis</b> .....	<b>52</b>
5.2	ESPECTROSCOPIA NIR.....	55
<b>5.2.1</b>	<b>Análise exploratória</b> .....	<b>56</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Autenticação de cafés solúveis por espectroscopia NIR</b> .....	<b>58</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>61</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVA FUTURA</b> .....	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais populares do mundo devido ao seu sabor e aroma característicos que advêm da complexidade dos seus componentes. O consumo de café tem sido associado a um perfil de consumo saudável, diminuindo a chance de doenças como diabetes tipo 2, depressão e ideação suicida, além de ter efeitos favoráveis no sistema digestivo e na microbiota intestinal (PEREIRA et al., 2020).

O pó de café solúvel (ou instantâneo) é um tipo popular de café seco, sendo necessário a secagem do extrato natural de café. Para prepará-lo, utilizam-se procedimentos de secagem convencionais, como secagem por pulverização, liofilização, liofilização por pulverização e secagem hidrocondutiva (TINOCO-CAICEDO; LOZANO-MEDINA; BLANCO-MARIGOTA, 2020; DEOTALE et al., 2022).

A presença da cafeína nos grãos de café, que estimula o sistema nervoso central, melhora o foco e reduz a fadiga, é uma das justificativas dadas pelos consumidores para o consumo de café (MONTAZ et al., 2021). No entanto, estudos mostram que consumir muita cafeína pode levar a uma série de problemas de saúde, incluindo dores de cabeça, irritabilidade, insônia e, em situações mais graves, vários tipos de câncer (TEMPLE, 2019; EHLERS; MALIK; HU, 2022). Essas descobertas aumentaram significativamente o mercado de café descafeinado, que agora é endossado até mesmo por especialistas médicos (TEIXEIRA *et al.*, 2012). Apesar dos inúmeros estudos sobre a composição do café integral, pouco se sabe sobre a composição físico-química e antioxidante do café descafeinado. Isso é particularmente verdadeiro em

relação ao teor de determinados nutrientes e qualquer potencial capacidade antioxidante (ABRAHO *et al.*, 2008).

O café solúvel é um produto delicado que é suscetível à oxidação e perda de sabor, assim como o café torrado em grãos e moído. A concentração de oxigênio na atmosfera ao redor do café solúvel é um fator crítico que afeta sua vida útil. Portanto, minimizar a concentração de oxigênio é necessário para prolongar sua vida útil. Outro fator que também pode contribuir para a deterioração do café solúvel é a exposição à luz e à umidade. Um alto teor de umidade pode causar aglomeração, tornando-o difícil de usar (MANZOCCO *et al.*, 2019; FARAH, 2009).

Para garantir a vida útil do café solúvel, é essencial mantê-lo com um teor de umidade abaixo de 4-5%  $m\ m^{-1}$  em base seca, a fim de manter sua qualidade original por vários anos, o que requer manter a umidade relativa do ar ao redor do produto abaixo de 35-40%. Vedar adequadamente os potes de café solúvel antes da venda também se faz necessário. Um café solúvel em pó com um teor de matéria seca acima de 95%  $m\ m^{-1}$  pode ter uma vida útil de vários anos. No entanto, cafés solúveis modernos e sofisticados, contendo compostos voláteis, como óleos de café em camada, precisam ser embalados em potes com um teor de oxigênio de no máximo 4% dentro da embalagem para manter uma qualidade aceitável por até 18 meses (MANZOCCO *et al.*, 2019; CLARKE, 2003).

Para avaliar a qualidade do café solúvel durante o armazenamento, as mudanças físicas e químicas podem ser monitoradas por análise instrumental (NÓBREGA *et al.*, 2023; YAZDANFAR *et al.*, 2022; NÚÑEZ *et al.*, 2021; YUSOP, XIAO e FU, 2019; VILLALÓN-LÓPEZ *et al.*, 2018; STELMACH, SZYMCZYCHA-MADEJA e POHL, 2016; da SILVEIRA, TAVARES e GLÓRIA, 2007) ou análise

sensorial (WANG et al., 2023; DEOTALE et al., 2022). Embora as espectroscopias nas regiões do ultravioleta-visível (UV-Vis) e infravermelho próximo (NIR; do inglês, *near-infrared*) não tenham sido previamente usadas para autenticar o tempo de prateleira do café solúvel, a espectroscopia UV-Vis já foi empregada para classificar extratos de café torrado e moído em relação ao tempo de prateleira (vencido/não vencido) e ao tipo (cafeinado/descafeinado) (SOUTO et al., 2010). Como resultado, a Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe (SIMCA; do inglês *Soft Independent Modelling of Class Analogy*) obteve uma precisão geral de apenas 84,6%, enquanto todas as amostras foram classificadas corretamente usando o Algoritmo das Projeções Sucessivas acoplado à Análise Discriminante Linear (SPA-LDA; do inglês *Successive Projections Algorithm-Linear Discriminant Analysis*). No entanto, como SPA-LDA é uma técnica de reconhecimento de padrão supervisionado discriminante que requer conhecimento prévio de todas as classes definidas e não pode prever precisamente amostras desconhecidas de classes que não tenham sido modeladas. Para resolver esse problema, classificadores de uma única classe (OCC; do inglês *One-Class Classifiers*), como o SIMCA Orientado aos Dados (DD-SIMCA; do inglês *Data-Driven SIMCA*), são usados para construir fronteiras de classes com base exclusivamente em informações analíticas de amostras representativas da classe-alvo (ZONTOV et al., 2017).

Neste estudo, a espectroscopia UV-Vis e um espectrômetro NIR portátil foram utilizados pela primeira vez para autenticar o tempo de prateleira e o processo de descafeinação de cafés solúveis a fim de fornecer uma ferramenta analítica adicional no controle de qualidade de cafés solúveis.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver metodologias analíticas simples, rápidas e de baixo custo que sigam os Princípios da Química Verde baseadas em *fingerprints* espectrais nas regiões do UV-Vis e NIR para autenticação de cafés solúveis comerciais em termos de tempo de prateleira e processo de descafeinação.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Desenvolver uma metodologia analítica baseada em espectroscopia UV-Vis para autenticação de cafés solúveis, realizando a análise química a partir da bebida como consumida, simulando uma xícara de café.
- ii. Desenvolver uma metodologia analítica baseada em espectroscopia NIR para autenticação de cafés solúveis, realizando a análise química diretamente no pó, sem a necessidade de preparo de amostra.
- iii. Empregar os fingerprints espectrais UV-Vis e NIR para construção de modelos DD-SIMCA para autenticação de cafés solúveis comerciais em termos de tempo de prateleira e processo de descafeinação.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 CAFÉS SOLÚVEIS

O gênero *Coffea*, que possui mais de 90 espécies, é membro da família *Rubiaceae* e cresce melhor entre as altitudes de 600 a 1200 m (GUIMARÃES et al., 2019). *Coffea arabica* (café arábica) e *Coffea canephora* (café robusta ou conilon) (Figura 1) são os dois tipos de café cultivados no Brasil, que é o maior produtor e exportador mundial desse produto, com significativa disparidade na área plantada para cada tipo, sendo 79% desse espaço destinado exclusivamente ao arábica. Em 2023, a produção brasileira foi de 37,4 milhões de sacas beneficiadas, de acordo com o relatório mais recente do Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA, 2023).

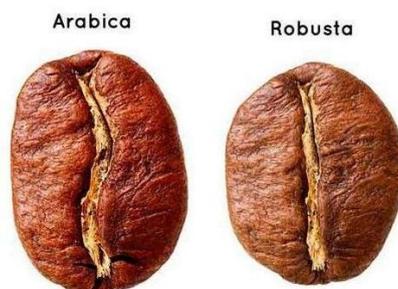


Figura 1 – Grãos do *Coffea arabica* e *Coffea canephora*  
Fonte: Kanuni Coffee (2021)

Em misturas de alta qualidade (combinações de várias qualidades de café), o café arábica está em alta demanda. Por se tratar de uma planta mais sensível, prospera em grandes altitudes e é plantada entre os trópicos de Câncer e Capricórnio (SPILLER, 2019). O café robusta pode ser cultivado ao nível do

mar e está sujeito a condições mais severas (LOURENÇONE et al., 2023). Comparado ao café arábica, contém mais cafeína e, por ter mais sólidos solúveis e menor acidez, é bastante empregado em cafés solúveis (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011; RAO; FULLER; GRIM, 2020).

A qualidade do café é bastante complexa no sentido de que uma variedade de produtos químicos pode ser encontrada à medida que as frutas amadurecem. Mais de 700 componentes contribuem para o aroma e sabor. Cafeína, trigonelina, carboidratos, lipídios e ácidos clorogênicos são os metabólitos mais significativos envolvidos no controle da qualidade e sabor (WINTGENS, 2012; SOUZA et al., 2019). É bastante óbvio, a partir da literatura disponível, que pouco se sabe sobre a conexão entre composição química, maturação do grão e qualidade do café (LEMOS et al., 2019). Além das características únicas de cada espécie, cultivar, clima, condições pré e pós-colheita e industrialização podem afetar sua composição química (REIS; CUNHA; CARVALHO, 2011; FARAH, 2012). A Tabela 1 ilustra algumas variações na composição química dos cafés arábica e robusta:

Tabela 1 - Teor de alguns compostos de cafés arábica e robusta cru e torrado.

Compostos	Composição Média (%)			
	Arábica cru	Arábica torrado	Robusta cru	Robusta torrado
Cafeína	0,9-1,2	1,0-1,3	1,6-2,0	1,7-2,4
Trigonelina	1,0-1,2	0,5-1,0	0,7-1,0	0,3-0,7
Cinzas	3,0-4,2	3,0-4,5	4,0-4,4	4,0-6,0
Ácidos clorogênicos	5,5-8,0	2,5-4,5	7,0-10,0	3,8-4,6
Outros ácidos	1,5-2,0	1,0-2,4	1,5-2,0	1,0-2,6
Sacarose	6,0-8,0	0,0	5,0-7,0	0,0
Açúcares redutores	0,1-1,0	0,2-0,3	0,4-1,0	0,2-0,3
Polissacarídeos	44,0-55,0	24,0-39,0	37,0-47,0	25,0-37,0
Proteínas	11,0-13,0	7,8-10,4	11,0-13,0	7,8-10,4
Aminoácidos	0,5	0,0	0,8	0,0
Lipídios	14,0-16,0	14,0-20,0	9,0-13,0	11,0-16,0
Sólidos Solúveis	23,8-27,3	26,8-30,1	26,0-30,0	28,0-32,0

Fonte: Clarke (2003) apud Ferrão et al. (2019)

Os processos de produção do café solúvel envolvem diversas tecnologias e critérios de qualidade que determinam o tipo e o preço do produto (STOKES; O'SULLIVAN; KERRY, 2017). Cada tipo de café possui um grau de torra distinto, sendo classificados como claro, médio e escuro, segundo a ABIC (2020). O grau de torra suave, ideal para máquinas de café expresso, tem maior acidez, suavidade de aroma e sabor e é menos amargo. O café com torra média tem cheiro e sabor fortes, tornando o filtro de papel ou pano a melhor opção. Por outro lado, um nível mais alto de torra escura reduz a acidez, enfatiza o amargor e escurece a bebida.

O processo de fabricação envolve a desidratação do extrato aquoso do café torrado, tendo como matéria-prima os grãos de café dos tipos arábica e robusta. Existem apenas dois ingredientes nele: café e água (JESZKA-SKOWRON et al., 2022). As partículas secas solúveis em água obtidas do café torrado são chamadas de café solúvel (ICO, 1968).

Os métodos tradicionais de produção de café solúvel são "*spray-drying*" e liofilização. A fabricação de café solúvel em escala industrial é comercialmente viável usando *spray-drying*. Na liofilização, a secagem do extrato de café concentrado é realizada através do contato direto com o ar quente à pressão atmosférica dentro de uma câmara de pulverização. Um bico de pressão é usado para atomizar o concentrado de café no topo de uma alta torre de secagem. Em contrapartida, o processo *spray-drying*, que tem uma temperatura do ar de entrada de 148-232°C e uma temperatura do ar de saída ou do produto de 65-121°C, evaporando rapidamente o produto dividindo gotas de concentrado de café líquido que emergem do orifício do atomizador (SHOFINITA et al., 2023).

Na base da torre é recolhido o pó de café seco com teor de umidade de 2 a 4%. O pó fino resultante pode então sofrer processamento adicional para produzir um produto aglomerado com tamanho de partícula maior. A aglomeração é conseguida molhando o café solúvel o suficiente para fazer com que as partículas de pó se unam e formem um agregado, ou submetendo-o a uma corrente de vapor dirigida normalmente para o plano das partículas de pó. Em seguida, uma esteira transportadora com entrada de ar frio é utilizada para secar os aglomerados (KIAN-POUR; OZMEN; TOKER, 2021).

A aglomeração é feita para aumentar a solubilidade do pó de café em água. Ao produzir pós de fluxo livre com uma faixa estreita de tamanhos de partícula em uma taxa de secagem rápida, o *spray-drying* é um método bastante útil. No entanto, devido à sua operação em alta temperatura, apresenta perdas potenciais de alguns componentes aromáticos de baixo ponto de ebulição no café (KULAPICHITR et al., 2019). Isso se deve ao fato de que, nas câmaras, uma parte do spray pode se estender para fora do fluxo de ar quente descendente, o que, como resultado da natureza pegajosa de algum pó, permite que algum pó se junte ao teto e à parede da câmara. O tempo de permanência das partículas no interior da câmara é prolongado devido ao volume comparativamente baixo de ar quente, o que pode criar circunstâncias que podem levar ao superaquecimento do produto (GRZELCZYK et al., 2022).

Posteriormente, o café descafeinado chegou ao mercado. Apenas uma pequena quantidade de cafeína pode ser encontrada no café descafeinado. Uma classe de fitoquímicos fenólicos chamada ácido clorogênico pode servir como o principal componente não cafeinado do café. De acordo com Haskell-Ramsay et al. (2018), o café descafeinado com alto teor de ácido clorogênico aumenta o

estado de alerta e diminui os sentimentos negativos. Dado que pode ser a ação sinérgica de produtos químicos não cafeinados no café, esses efeitos da utilização do ácido clorogênico sozinho não são imediatamente aparentes (ALONGI; CALLIGARIS; ANESE, 2019). Avaliações sistemáticas recentes demonstraram que consumir três xícaras de café por dia com moderação pode reduzir a mortalidade por todas as causas em indivíduos saudáveis. Em vez da cafeína, essas vantagens podem ser atribuídas aos ácidos fenólicos e diterpenóides como cafestol e kahweol, que são substâncias biologicamente ativas (TSUJIMOTO et al., 2017; LI et al., 2019).

Antes da torrefação, o grão de café cru e inteiro é descafeinado e, a depender do tipo de café utilizado, diferentes processos são requeridos, como relatado por Marco, Riemma e Iannone (2018):

**Quadro 1** – Detalhes dos processos para os cafés arábica e robusta.

Processo	Características e detalhes	
	Arábica	Robusta
Grãos de café a vapor	T = 90°C; t = 5h; abastecimento de energia, água e combustível	T = 90°C; t = 5h; abastecimento de energia, água e combustível
Pressurização	t = 0,25 h; fornecimento de dióxido de carbono, energia, água e combustível	t = 0,25 h; fornecimento de dióxido de carbono, energia, água e combustível
Estabilização das condições operacionais	T = 90°C; p = 25 MPa; t = 0,25 h; fornecimento de dióxido de carbono, energia, água e combustível	T = 90°C; p = 25 MPa; t = 0,25 h; fornecimento de dióxido de carbono, energia, água e combustível
Extração de cafeína	T = 90°C; P = 25 MPa; t = 11,5 h; fornecimento de dióxido de carbono, energia, água e combustível	T = 90°C; P = 25 MPa; t = 22h; fornecimento de dióxido de carbono, energia, água e combustível
Despressurização	T = 25°C; P = 0,1 MPa; t = 1h	T = 25°C; P = 0,1 MPa; t = 1h
Recuperação de cafeína	Abastecimento de água, energia e combustível	Abastecimento de água, energia e combustível

Fonte: Adaptado de Marco, Riemma e Iannone (2018, p. 394)

Existem quatro técnicas principais de descafeinação, as quais envolvem técnicas baseadas em solventes orgânicos, principalmente cloreto de metileno e acetato de etila, enquanto técnicas não baseadas em solventes removem a cafeína usando água ou dióxido de carbono supercrítico (scCO<sub>2</sub>) (FEUP, 2016; INMETRO, 2012; LIMA *et al.*, 2010; FARAH, 2009). Além da remoção da cafeína, outros ingredientes, como os ácidos clorogênicos, particularmente o ácido 5-ACQ, são perdidos durante a extração (TOCI *et al.*, 2006; ABRAHO *et al.*, 2008).

O café é sempre descafeinado ainda verde, ou seja, antes de ser torrado. Até meados da década de 1970, o cloreto de metileno era considerado o melhor solvente para extrair com sucesso a cafeína. No entanto, como resultado da alta toxicidade do solvente, começaram a ser levantadas questões sobre seus danos aos seres humanos. Apesar de a quantidade residual de cloreto de metileno no café descafeinado estar bem abaixo do limite imposto pela *Food and Drugs Administration* (FDA), de 10 ppm, a suspeita de carcinogenicidade desse solvente levou à escolha de um solvente menos tóxico, como o acetato de etila, uma substância natural encontrada em várias frutas e detectado no aroma do café (BALDINO *et al.*, 2021). Contudo, o uso do acetato de etila tem duas desvantagens significativas: é muito combustível e tem cheiro frutado. Além disso, exige manuseio cuidadoso, o que eleva os custos de fabricação e, muitas vezes, confere ao café seu aroma característico, alterando levemente o sabor (PATIL; GNANASUNDARAM, 2020).

O uso da água na descafeinação teve início na Suíça e é ecologicamente correto em termos de resultado final. Infelizmente, a água não é um solvente particularmente seletivo, portanto, a utilização desse procedimento resulta na remoção de vários sabores além da cafeína dos grãos de café (CLARKE, 2012;

VANDEPONSEELE *et al.*, 2020). Em comparação com outros procedimentos, uma bebida menos saborosa foi produzida como resultado. A utilização de  $\text{scCO}_2$  é o método mais eficaz para extrair a cafeína do café, deixando os outros precursores de sabor sozinhos. Com base em duas patentes criadas por Zosel, esse método foi desenvolvido com sucesso em escala industrial na década de 1970. Na primeira patente foi descrito o método para a recuperação da cafeína, enquanto na segunda foi proposta uma descrição abrangente visando à obtenção do café descafeinado (ZOSEL, 1981).

Zosel (1981) descreve em sua patente que:

Um processo para a descafeinação do café que compreende o contato do café com dióxido de carbono úmido no estado supercrítico para efetuar a remoção da cafeína e recuperar um café substancialmente descafeinado. As condições preferidas para contato do dióxido de carbono úmido são uma temperatura na faixa de 40-80°C, uma pressão na faixa de 120-180 atmosferas e um tempo de contato de 5 a 30 horas.

Como a extração de cafeína de grãos torrados resultaria na perda de fragrância, a cafeína deve ser coletada de grãos crus. Os compostos aromáticos e a cafeína são extraídos quando aplicados no grão torrado. A cafeína pode ser extraída do grão torrado em situações em que a extração de aromáticos pode ser tolerada, equilibrada ou desejada. Assim, a cafeína pode ser removida do grão torrado nos casos em que o café produzido é reconstituído com aromáticos por adição destes após o tratamento, como, por exemplo, na criação de café solúvel (ZOSEL, 1981).

Seu processo contou com 14 etapas que corrigiam alguns problemas do processo comum de descafeinação, no qual quase apenas a cafeína chega a ser removida do grão, sem modificar outros componentes. Isso pode diminuir a

concentração restante de cafeína no café cru para menos de 0,01%. Com o método inovador, o café cru pode ser transformado em café sem cafeína e pronto para ser torrado em apenas uma etapa (ZOSEL, 1981).

Devido às suas qualidades únicas, particularmente seu poder solvente e densidades semelhantes a líquidos com capacidades de transporte semelhantes a gases que podem ser modificadas ajustando a pressão e a temperatura, as abordagens baseadas em fluidos supercríticos foram apresentadas como uma alternativa aos processos convencionais (POURMORTAZAVI; HAJIMIRSADEGHI, 2007; CLARKE, 2012). A extração com fluidos supercríticos, uma das várias técnicas baseadas em  $scCO_2$ , foi uma das mais pesquisadas devido à capacidade de modular constantemente o poder/seletividade do solvente, este processo vem sendo comumente empregado para a extração de cafeína em grãos de café (ZABOT, 2020).

Conforme descrito anteriormente, o processo de secagem é de grande importância porque tem um grande impacto nas qualidades que são cruciais para o café solúvel, como sabor, umidade, cor, densidade, solubilidade, distribuição de tamanho de partícula e fluidez do pó (CLARKE, 2012).

Três categorias podem ser usadas para agrupar as qualidades essenciais do café solúvel, de acordo com Anandharamakrishnan (2019):

- (i) Qualidades físicas, incluindo cor, solubilidade, densidade aparente e compactada, índices de Carr e Hausner para fluidez do pó e teor de umidade;
- (ii) Características estruturais, incluindo a avaliação do tamanho, forma e microestrutura interna das partículas de café;

## (iii) Características de retenção de voláteis.

Do ponto de vista comercial, como o café solúvel é amplamente consumido no Brasil e no mundo, a produção deve seguir um conjunto de regras e certificações. Membros da Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel (ABICS), as empresas brasileiras de café solúvel possuem diversas certificações de qualidade e sustentabilidade para suas operações, produtos e serviços que atendem às necessidades de mercados e clientes em todos os continentes (ABICS, 2021). A Portaria ANVISA nº 130, de 19 de fevereiro de 1999 (BRASIL, 1999) apresenta os parâmetros físicos e químicos exigidos para a comercialização do café solúvel (Tabela 2), com destaque para a quantidade máxima de cafeína nos cafés solúveis descafeinados de 0,3% p p<sup>-1</sup>.

**Tabela 2** - Características físicas e químicas do café solúvel.

CARACTERÍSTICAS	LIMITE
Umidade	Máximo 5,0% p p <sup>-1</sup>
Resíduo mineral fixo	Máximo 14% p p <sup>-1</sup>
Cafeína - Café solúvel comum	Mínimo 2,0% p p <sup>-1</sup>
Cafeína - Café solúvel descafeinado	Máximo 0,3% p p <sup>-1</sup>
pH em solução a 2%	5,0 ± 0,5

Fonte: Brasil (1999)

Além disso, o produto solúvel não pode conter quaisquer aditivos ou conservantes para ser comercializado no território nacional (ABICS, 2022). A quantidade de defeitos e a qualidade da bebida são levados em consideração na hora da compra da matéria-prima pela indústria cafeeira. Para obter padronização e qualidades adequadas ao produto acabado, como aroma e

sabor, se necessário faz-se um *blend*. A gestão microbiológica também se faz necessária porque a presença de alguns microrganismos pode colocar os consumidores em risco para vários problemas de saúde (CHAMBERS et al., 2016; MAHING SAPUN et al., 2022).

### 3.1.1 Métodos analíticos para controle de qualidade de cafés solúveis

As qualidades básicas como aroma, sabor, corpo e acidez, historicamente avaliadas por degustadores experientes, determinam a qualidade da bebida (WANG et al., 2023; DEOTALE et al., 2022).

De acordo com Wang et al. (2023), alguns métodos como Check-All-That-Apply (CATA) e Pivot Profile (PP), são mais efetivos na avaliação sensorial do que outros métodos clássicos. Em seu estudo, foi utilizada uma combinação desses dois métodos (Pivot-CATA) para amostras de café solúvel de diferentes regiões geográficas (Brasil, Equador, Vietnã e Congo). Apenas um dos cafés foi produzido com grãos do tipo robusta. O Pivot-CATA apresentou espaços sensoriais e mapas comparáveis aos do PP e CATA. O Pivot-CATA tem várias vantagens em relação ao CATA, incluindo coleta de dados mais rápida, questionários mais simples que o PP e perfis sensoriais mais completos para itens comparáveis. Ao combinar os benefícios dos métodos PP e CATA para avaliar as qualidades sensoriais dos itens, o Pivot-CATA provou ser uma ferramenta mais promissora.

Os fatores de produção também influenciam diretamente nas propriedades sensoriais que são percebidas no produto final. Nesse sentido, Deotale et al. (2022) realizou uma análise da influência das técnicas de secagem

no perfil sensorial, utilizando nariz eletrônico (do inglês, *e-nose*) para análise do perfil de aroma e avaliação sensorial realizada por um grupo de 20 provadores semi-treinados. A liofilização por pulverização foi favorecida na análise sensorial baseada em lógica *fuzzy*, bem como na avaliação sensorial descritiva das qualidades de formação de espuma, porque manteve o melhor aroma do café, conforme determinado pela análise do nariz eletrônico e Análise de Componente Principais (PCA; do inglês, *Principal Component Analysis*). A análise da fragrância do café com base nos resultados de *e-nose* corroborou ainda mais esse fato. Uma retenção máxima (85%) de ácido clorogênico foi encontrada de acordo com a análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC; do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*).

Apesar de serem tradicionais, esta avaliação sensorial humana é visivelmente subjetiva e pouco confiável. Para resolver esses problemas, vários métodos analíticos têm sido alternativamente empregados para monitorar as mudanças físicas e químicas que influenciam na qualidade do café solúvel durante o armazenamento por meio de análise instrumental (NÓBREGA et al., 2023; YAZDANFAR et al., 2022; NÚÑEZ et al., 2021; YUSOP, XIAO e FU, 2019; VILLALÓN-LÓPEZ et al., 2018; STELMACH, SZYMCZYCHA-MADEJA e POHL, 2016; SILVEIRA, TAVARES e GLÓRIA, 2007).

Diferentes tipos e marcas de café solúvel foram examinados por Silveira, Tavares e Glória (2007) para avaliar suas propriedades de pH e cor, bem como suas quantidades de 10 aminas bioativas livres. Todas as amostras incluíam tiramina, seguida de cadaverina e serotonina. O teor de aminas totais do café solúvel seco variou de 0,28 a 2,76 mg/100 g. Entre lotes da mesma marca e entre marcas, os níveis de amina diferiram. As características da tonalidade de

cada tipo de café solúvel variavam. Não foi determinado como essas amins afetam o sabor do café e a saúde humana, bem como quais as variáveis que influenciam a síntese e o acúmulo de amins no café solúvel.

Em busca de determinar a concentração de ocratoxina A em cafés solúveis, Yazdanfar et al. (2022) utilizaram HPLC com detector de fluorescência (FLD). Na etapa de preparação, os extratos foram passados em colunas de imunoafinidade contendo anticorpos específicos para ocratoxina A e, então, injetados no HPLC-FLD para análise. Os comprimentos de onda do detector de 333 e 477 nm foram usados.

A cromatografia líquida também foi utilizada para a classificação, autenticação e quantificação de fraude de café solúvel por adição de chicória por Nuñez et al. (2021). Eles usaram Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA; do inglês, *Partial Least Squares-Discriminant Analysis*) para classificar amostras de café em relação às amostras de chicória. Ao comparar amostras de café comum e café descafeinado, as impressões digitais HPLC-UV produziram melhores resultados de classificação (taxa de classificação de 94,4% versus 83,3% para impressões digitais HPLC-FLD). Além disso, modelos PLS demonstraram fortes linearidades de calibração e baixos erros de calibração e predição, provando ser eficiente para detectar e quantificar níveis de fraude.

Estudos anteriores mostraram a eficiência da cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massas de alta resolução (LC-HRMS; do inglês, *liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry*) na determinação de contaminantes em amostras de café. Yusop, Xiao e Fu (2019) utilizaram um método modificado rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro (QuEChERS; do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) em

conjunto com LC-HRMS para rastrear, identificar e quantificar simultaneamente a fosfodiesterase-5 (PDE5) não declarada em pré-misturas de café solúvel. Com exceção do N-desetilacetildenafil em níveis de controle de qualidade baixo (53,8%) e médio (65,1%), todos os analitos alvo apresentaram boas recuperações de extração dentro da faixa de 84,7% a 123,5%. As 25 amostras de café solúvel foram processadas com sucesso usando a abordagem e descobriu-se que inibidores de PDE5 e seus análogos foram adicionados a 17 das amostras.

Em um estudo para comparar o perfil químico de amostras de varejo de cafés moídos torrados e solúveis, Villalón-López et al. (2018) utilizaram a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e a análise multivariada para distinguir entre amostras representativas de extratos aquosos de café solúvel e amostras de café comercial torrado moído. Estes últimos foram secos por pulverização ou liofilizados para prepará-los. Quando 33 componentes diferentes foram comparados, 5-(hidroximetil)furfural e carboidratos foram significativamente maiores no café solúvel, enquanto trigonelina, N-metilpiridínio, cafeína, ácidos cafeoilquínicos e 2-furilmetanol foram significativamente menores.

Stelmach, Szymczycha-Madeja e Pohl (2016), por sua vez, utilizaram uma análise direta de infusões de café solúvel por espectrometria de absorção atômica de chama de fonte de linha (LS FAAS; do inglês, *line source flame atomic absorption spectrometry*) e de fonte contínua de alta resolução (HR-CS-FAAS; do inglês, *high-resolution continuous source flame atomic absorption spectrometry*) para determinar o conteúdo total de Ca, Fe, Mg e Mn. Este estudo mostrou que HR-CS FAAS é um método eficaz para determinar os teores de Ca,

Fe, Mg e Mn em infusões de café solúvel sem a necessidade de qualquer pré-tratamento prévio destinado a digerir as amostras ou a acidificá-las. A análise do café solúvel tornou-se muito mais simples pela abordagem proposta, o que também torna o método muito atraente para a análise de rotina de várias amostras.

Mais recentemente, o estudo de Nóbrega et al. (2023) apresentou um método de classificação de cafés solúveis usando dois instrumentos NIR (um de bancada e um portátil) e análise multivariada. Os autores utilizaram técnicas OCC para autenticar os cafés solúveis descafeinados. Em seguida, técnicas discriminantes foram utilizadas para distinguir os cafés solúveis regulares de acordo com o grau de torra (tradicional e extra-forte). Usando DD-SIMCA e iSPA-PLS-DA, respectivamente, a classificação de cafés solúveis descafeinados e grau de torrefação obteve 100 e 98% de acertos. O estudo introduziu pela primeira vez métodos NIR para autenticação e verificação de conformidade de café solúvel descafeinado, bem como diferenciação de café solúvel regular com base no grau de torra (tradicional e extraforte) para monitoramento do café solúvel regular na cadeia produtiva. Aqui, ganha destaque a utilização do dispositivo NIR portátil devido à sua portabilidade, acessibilidade e flexibilidade.

### 3.2 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A espectroscopia UV-VIS é uma técnica que pode rastrear e analisar como a radiação ultravioleta e visível interage com as substâncias químicas entre os comprimentos de onda de 200 e 780 nm. O método se beneficia de uma variedade de interações físicas entre a luz e os componentes da amostra,

incluindo absorção, espalhamento, difração, refração e reflexão. Cromóforos específicos e uma série de espécies químicas com grupos moleculares funcionais bem definidos são necessários para que ocorra o fenômeno de absorção de luz UV e visível (ROBERTS *et al.*, 2018).

Com a ativação dos elétrons das espécies absorventes, os espectros de absorção distintos podem ser associados para moléculas individuais. A lei de Beer-Lambert, que é a relação entre a quantidade de luz incidente absorvida pela molécula, a amostra, o comprimento do caminho da luz e a concentração do composto absorvente ou molécula na matriz, é a descrição final da análise quantitativa baseada em espectroscopia UV-VIS. A técnica permite a medição da concentração da molécula alvo na matriz (WYPYCH, 2015).

Esta técnica é baseada na medição da absorção da radiação eletromagnética das regiões ultravioleta e visível, que pode fornecer informações químicas valiosas das posições, intensidades e formas das bandas, indicando a presença ou ausência de propriedades estruturais específicas ou grupos funcionais. No entanto, os espectros de UV-VIS geralmente contêm apenas algumas bandas de absorção largas e, muitas vezes, são bastante amplas e difíceis de associar com cromóforos individuais. Por esta razão, suas primeiras abordagens foram focadas na identificação e análise de quantificação de sistemas monocomponentes, geralmente pela implementação de metodologias colorimétricas que ainda são aplicadas atualmente (RÍOS-REINA; AZCARATE, 2023). Em aplicações colorimétricas, as dificuldades de isolar as interferências da matriz continuam e, para resolver isso, uma série de etapas de preparo de amostra podem ser realizadas para garantir a seletividade do analito e permitir

uma modelagem matemática por meio de regressão linear simples (ROBERTS et al., 2018).

No entanto, com o rápido progresso tecnológico das técnicas de instrumentação analítica, o advento de detectores sensíveis e acessíveis aumentou as capacidades de medição na região do UV-VIS, tornando possível produzir, quase instantaneamente, toda uma faixa espectral. Assim, esta técnica ressurgiu com propostas novas e desafiadoras para resolver, de forma direta e rápida, uma ampla variedade de problemas mudando o paradigma para análise de sistemas multicomponentes (RÍOS-REINA; AZCARATE, 2023).

Recentemente, a abordagem espectroscópica utilizando impressão digital (*fingerprint*) tem sido amplamente explorada de modo a obter o máximo de informação qualitativa e quantitativa da composição de amostras que um espectro pode proporcionar. Desse modo, diversas técnicas multivariadas são bastante aplicadas nos espectros UV-VIS e isto não seria viável sem o uso essencial da Quimiometria. Nesse sentido, tem se tornado possível a utilização da tecnologia UV-VIS em diversas matrizes químicas, permitindo a análise de grandes quantidades de dados espectrais e possibilitando a aquisição de informações como a concentração de uma ou mais espécies químicas, diferentemente do que era possível em épocas anteriores, (RÍOS-REINA; AZCARATE, 2023).

Exemplos paradigmáticos da aplicação de *fingerprints* espectrais UV-VIS foram descritos por Souto et al. (2010) e Souto et al. (2015) para análise de cafés. Souto et al. (2010) classificaram extratos de café torrado e moído em relação ao tempo de prateleira (vencido e não vencido) e ao tipo (cafeinado e descafeinado). Para isso, foram estudadas amostras de cafés não vencidos

descafeinados ( $n = 31$ ), não vencidos cafeinados ( $n = 54$ ), vencidos descafeinados ( $n = 22$ ) e vencidos cafeinados ( $n = 68$ ). Aplicando-se as técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões SIMCA e SPA-LDA foram obtidas precisões de 84,6 e 100%. Em outra abordagem, Souto et al. (2015) identificaram a adulteração de café torrado e moído devido à presença de cascas e paus. Neste estudo, foram utilizadas 45 amostras de cafés não adulterados e 57 cafés adulterados com teores de cascas e paus na faixa 1,04 a 7,63 g/100 g. SIMCA, PLS-DA e SPA-LDA foram empregadas para fins de classificação e obtiveram precisões de 76,2; 97,1 e 100%. Ambas as aplicações apresentam a vantagem de serem rápidas, simples, fácil de executar e exigiram apenas a extração de amostras com água quente.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Na espectroscopia de infravermelho, investiga-se como a absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho afeta o modo de vibração de ligações covalentes. As ligações covalentes das moléculas orgânicas não se comportam como “bastões rígidos”, mas sim como “molas vibrantes”. Moléculas orgânicas vibram de várias maneiras à temperatura ambiente, incluindo os modos vibracionais de estiramento, dobramento e torção (BROWN *et al.*, 2022).

A área do infravermelho próximo (NIR) do espectro eletromagnético é descrita como uma onda eletromagnética entre a luz visível e a luz infravermelha média, abrangendo a faixa de comprimentos de onda de 780 a 2526 nm. Em um espectro de vibração molecular, as bandas de absorção do espectro NIR

correspondem principalmente a sobretons e combinações de vibrações fundamentais (WANG, 2019).

A intensidade das bandas NIR depende da mudança no momento dipolar e da anarmonicidade da ligação. O átomo de hidrogênio é o mais leve e, portanto, exibe as maiores vibrações e os maiores desvios do comportamento harmônico. As principais bandas tipicamente observadas na região NIR correspondem a ligações contendo este e outros átomos leves (nomeadamente C—H, N—H, O—H e S—H). Em contraste, as bandas para ligações como C=O, C—C e C—Cl são muito mais fracas ou, até mesmo, ausentes. Vários grupos de hidrogênio podem gerar diferentes bandas de absorção. Além disso, de acordo com a lei de Lambert-Beer, as composições químicas dos alimentos e a intensidade da banda de absorção têm correlações positivas. Por isso, a maioria dos produtos químicos e biológicos exibe absorções únicas (também chamadas de *fingerprints* espectrais) podem ser usadas para análises qualitativas e quantitativas (WANG, 2019).

Devido às suas vantagens de análise rápida, alta reprodutibilidade, baixo custo, nenhum consumo de amostra e/ou reagentes, realização de análises online, etc., a espectroscopia NIR pode ser utilizado para avaliar a qualidade de produtos alimentícios para garantir a segurança alimentar e oferecer assistência técnica na produção de alimentos, além de permitir a identificação rápida de fraudes (QU *et al.*, 2015; CAPORASO; WHITWORTH; FISK, 2018; SU; SUN, 2018; MOGHADDAM *et al.*, 2022). Do ponto de vista prático, as composições químicas dos alimentos são primeiramente analisadas por um método de referência externo. Em seguida, espectros NIR de amostras são adquiridos para analisar rapidamente as variações do perfil químico. Finalmente, um modelo de

predição é construído para prever e analisar amostras desconhecidas com base em um método quimiométrico (WANG, 2019).

Contudo, a informação analítica contida nas bandas tipicamente largas dos espectros NIR é pouco seletiva e é influenciada por uma série de variáveis físicas, químicas e estruturais. Por isso, essa técnica requer Quimiometria para extrair o máximo possível de informações relevantes dos dados analíticos. Com o desenvolvimento da tecnologia, os métodos quimiométricos foram aprimorados e desenvolvidos para aumentar sua capacidade de analisar as variações do perfil químico e prever sua composição (WANG, 2019).

Baqueta et al. (2021) determinaram o perfil da xícara (*cupping*) de misturas de café torrado e moído usando um espectrômetro NIR portátil e PLS-DA em um estudo de caso industrial. A sensibilidade e a especificidade do modelo obtido variaram de 91 a 100%, 84 a 100% e 73 a 95% nos conjuntos de treinamento, predição e validação cruzada interna, respectivamente.

### 3.4 QUIMIOMETRIA

A Quimiometria combina ferramentas matemáticas, estatísticas e computacionais para selecionar ou planejar experimentos da melhor maneira possível, de modo que a análise dos dados experimentais possa produzir o máximo de informações possível (PERIS-DIÁZ; KREZEL, 2021; VARMUZA; FILZMOSER, 2016).

Os procedimentos quimiométricos permitem reduzir a dimensionalidade dos dados gerados em cada análise para possibilitar interpretações conjuntas das variáveis envolvidas em um estudo e suas relações (LI et al., 2020;

CLEMENTE et al., 2015). Assim, técnicas quimiométricas são frequentemente empregadas para a análise de grandes volumes de dados em uma variedade de campos, incluindo análise de alimentos (BOTELHO et al., 2014).

As abordagens quimiométricas podem ser divididas em três categorias principais: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e calibração multivariada (PERIS-DIÁZ; KREZEL, 2021). Neste cenário, destacam-se as técnicas de reconhecimento de padrões (RP) para análise exploratória (RP não supervisionado) e os métodos de classificação (RP supervisionado). Nesta seção, trataremos apenas da Análise de Componentes Principais (PCA) como técnica exploratória e da Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classes Orientada aos Dados (DD-SIMCA) como técnica de classificação.

### **3.4.1 Análise de Componentes Principais (PCA)**

O principal objetivo das técnicas de reconhecimento de padrões não supervisionadas é identificar quaisquer agrupamentos de amostras de ocorrência natural que tenham sido estabelecidos pelas medições experimentais sem usar informações de classe de amostra nos cálculos. Essas técnicas também são conhecidas como técnicas de análise exploratória de dados, pois não possuem uma regra de predição (CORREIA; FERREIRA; 2007; FERREIRA, 2015).

A técnica mais utilizada em Quimiometria é, sem dúvida, a PCA, que também é frequentemente utilizada em outras áreas científicas para representar as informações contidas em um determinado conjunto de dados (GRANATO et

al., 2018; KUMAR; SHARMA, 2018). Nesse procedimento, as classes às quais as amostras pertencem não são conhecidas antecipadamente. As informações são organizadas em uma matriz de dados  $\mathbf{X}$  com  $i$  colunas e  $j$  linhas, onde as linhas incluem informações das amostras e as colunas incluem as medições feitas para essas amostras (AVVAL et al., 2022).

Ao tentar manter o máximo possível da variabilidade contida no conjunto original, a PCA reduz a dimensionalidade do conjunto de dados e representa os dados fornecidos em muitas variáveis através de um número reduzido de novas variáveis, as chamadas componentes principais (PCs; do inglês, *Principal Components*) (BARKER; RAYENS, 2003; KUMAR; SHARMA, 2018). Nesse sentido, a primeira PC aponta na direção da maior variação do conjunto de dados; a segunda, que é perpendicular à primeira, aponta em uma direção diferente que caracteriza a variação que a primeira PC não explica e assim por diante (BJÖRKLUND, 2019). As informações mais importantes ou predominantes no conjunto de dados tornam-se mais evidentes em função das amostras serem projetadas no novo sistema de eixos (PCs) de dimensões menores. A partir das PCs são produzidos gráficos bidimensionais ou tridimensionais que mostram a similaridade entre as amostras (scores; do inglês, *scores*) e o papel desempenhado por cada variável na criação dessas PCs (pesos; do inglês, *loadings*). Com isso, é possível ver com mais clareza a disposição das amostras, agrupamentos potenciais e quais variáveis são as responsáveis pelas variações entre as amostras, o que possibilita a compreensão do conjunto de dados (GRANATO et al., 2018).

A PCA opera com a matriz  $\mathbf{X} = \{x_{ij}\}$  de tamanho  $I \times J$  ( $I$  amostras descritas por  $J$  variáveis), que é obtida da matriz de dados original  $\mathbf{X}_{\text{original}}$  por algum pré-

processamento (centralização, escalonamento, etc.). A matriz é então decomposta usando uma fórmula

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}_A \mathbf{P}_A^T + \mathbf{E} \quad (1)$$

onde  $A$  é o número de PCs,  $\mathbf{T}_A = \{t_{ia}\}$  ( $I \times A$ ) e  $\mathbf{P}_A = \{p_{ja}\}$  ( $J \times A$ ) são as matrizes de escores e pesos, respectivamente, e  $\mathbf{E} = \{e_{ij}\}$  é a matriz de resíduos. As colunas da matriz de pesos são os vetores unitários que definem a direção das PCs. As linhas da matriz de escores são as coordenadas das projeções dos pontos de dados no espaço das PCs. A matriz residual contém a variância não explicada pelo modelo.

O modelo PCA é o primeiro termo na Eq. (1) que explica os dados usando o número selecionado de PCs,  $A$ . A variância residual relativa:

$$R_A = \frac{|SS_{err}|}{|SS_{tot}|} = \frac{|\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \frac{e_{ij}^2}{x_{ij}^2}|}{|\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \frac{x_{ij}^2}{x_{ij}^2}|} \quad (2)$$

é usada como uma medida do desempenho do modelo PCA. A variância explicada complementar é calculada como  $1 - R_A$ . Ambos os valores podem ser obtidos para todo o modelo PCA (dando a variância residual total e a variância total explicada correspondentes), bem como para a contribuição individual de cada PC. Os valores geralmente são mostrados em um gráfico em função do número de PCs.

A relação entre o modelo PCA e cada objeto pode ser caracterizada por duas distâncias: a distância ortogonal e a distância no espaço dos escores. A distância ortogonal (OD; do inglês *orthogonal distance*),  $v_i$ ,

$$v_i = \sum_{j=1}^J e_{ij}^2 \quad (3)$$

é a distância euclidiana ao quadrado entre um ponto dos dados, correspondente ao objeto, e o espaço das PCs calculado no espaço das variáveis originais.

A distância de escore (SD; do inglês *score distance*),  $h_i$ :

$$h_i = \sum_{a=1}^A \frac{t_{ia}^2}{\lambda_a} \quad (4)$$

é calculada no subespaço dos escores de PCA como a distância de Mahalanobis quadrada ( $T^2$ ) entre a projeção do ponto e a origem do subespaço.

Ambas as distâncias são bem aproximadas pelas distribuições qui-quadrado escalonadas:

$$N_v \frac{v}{v_0} \text{ a } \chi^2(N_v), \quad N_h \frac{h}{h_0} \text{ a } \chi^2(N_h) \quad (5)$$

onde  $v_0$  e  $h_0$  são os fatores de escala, enquanto  $N_v$  e  $N_h$  são os números de graus de liberdade (DoF; do inglês, *degrees of freedom*). Os fatores de escala e DoFs são os parâmetros da distribuição que são desconhecidos e estimados usando uma abordagem orientada aos dados. No caso de um conjunto de dados regular (sem outliers), as estimativas são baseadas nos valores convencionais de média e variância calculadas para as ODs e SDs (RODIONOVA; KUCHERYAVSKIY; POMERANTSEV, 2021).

### 3.4.2 Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classes Orientada aos Dados (DD-SIMCA)

A classificação de uma classe (OCC; do inglês, *One-Class Classification*) é uma coleção exclusiva de abordagens usadas no reconhecimento de padrões. Um desses métodos mais utilizados é o modelo DD-SIMCA, que tem sido bem-sucedida na resolução de problemas de autenticação de alimentos,

medicamentos, combustíveis e outros itens, mesmo em casos moderadamente complexos. Esses modelos preveem a conformidade de objetos futuros desconhecidos a uma determinada classe de referência (classe alvo) de objetos usando regras de classificação definidas com um conjunto de treinamento de objetos pertencentes exclusivamente a essa classe.

O conceito DD-SIMCA também pode ser aplicado de forma muito mais ampla. Uma estatística conhecida como distância total é calculada como a soma ponderada das ODs e SDs. Ela é considerada uma ferramenta útil para uma variedade de tarefas, incluindo a identificação de outliers em métodos baseados em projeção (RODIONOVA; POMERANTSEV, 2020), o cálculo dos limites de detecção em análises qualitativas (RODIONOVA; POMERANTSEV, 2021) e a seleção de amostras semelhantes em métodos locais não lineares (ZHAO et al., 2022).

As propriedades/características das amostras representativas da classe alvo são usadas para construir a classe. Essas características, frequentemente chamadas de impressões digitais (*fingerprints*), são sinais analíticos produzidos por ferramentas como espectroscopia, cromatografia ou outras técnicas analíticas. Elas levam à criação de uma matriz primária ( $X_0$ ), que representa uma coleção de dados de amostras genuínas.

Existem duas etapas principais na construção de um modelo DD-SIMCA. A primeira delas é o desenvolvimento do modelo e a decomposição baseada em PCA da matriz de dados, conforme mostrado na Equação 4. As distâncias OD e SD para as amostras incluídas no conjunto de treinamento são então determinadas usando os resultados da decomposição do PCA, conforme as Equações 3 e 4 (ZONTOV *et al.*, 2017). A distância ortogonal (OD), que mede a

distância da amostra ao espaço que define a classe alvo, é calculada como a soma dos quadrados dos resíduos associados ao modelo PCA. A distância dos escores (SD) representa uma amostra dentro do espaço definido pelas PCs (RODIONOVA; TITOVA; POMERANTSEV, 2016; ZONTOV et al., 2017).

A Equação 6 é então usada para determinar a distância total  $c$  para cada amostra, onde  $N_h$  e  $N_v$  são os graus de liberdade e  $h_0$  e  $v_0$  são parâmetros de escala (ZONTOV et al., 2017):

$$c = N_h \frac{h}{h_0} + N_v \frac{v}{v_0} \text{ a } \chi^2(N_h + N_v) \quad (6)$$

onde os parâmetros  $N_h$  e  $N_v$  são o número de graus de liberdade e  $h_0$  e  $v_0$  são fatores de escala (POMERANTSEV, 2008). Como resultado, quando se acredita que as amostras da classe alvo não pertencem a ela, a terceira fase estabelece a área ou limite de aceitação para a classe alvo com base no valor do erro tipo I ( $\alpha$ ), taxa de falsa rejeição. O critério  $c \leq c_{crit}$  (Equação 7) determina a regra de decisão. Uma amostra é reconhecida como pertencente à classe alvo se sua medida de distância global for menor que a distância crítica (ZONTOV et al., 2017).

$$c \leq c_{crit}(\alpha) = \chi^{-2}(1 - \alpha, N_h + N_v) \quad (7)$$

O termo  $(1 - \alpha)$  representa o quantil da distribuição qui-quadrado para  $(N_h + N_v)$  graus de liberdade (ZONTOV et al., 2017).

A seleção do número ótimo de PCs também é uma etapa crucial na construção do modelo. A validação cruzada geralmente é utilizada como um método para determinar o número correto de PCs, equilibrando os valores de sensibilidade e variância em função do número de PCs.

Somente amostras-alvo (grupo de interesse) são incluídas nos conjuntos de treinamento e validação cruzada. Ao fazer isso, o modelo de treinamento é criado sem o uso de dados de amostras não-alvo, o que está de acordo com a definição de técnicas de classe única. Este método é chamado de "rigoroso", pois utiliza apenas dados da classe alvo e, portanto, considera apenas erros do tipo I (RODIONOVA; OLIVERI; POMERANTSEV, 2016). No entanto, se dois ou mais conjuntos não-alvo estiverem disponíveis, uma segunda estratégia pode ser usada. Esse segundo método é "compatível", o que significa que mais dados referentes a amostras não-alvo são incorporados ao modelo e usam erros do tipo I ( $\alpha$ ) e tipo II ( $\beta$ ) para o desenvolvimento do modelo (RODIONOVA; OLIVERI; POMERANTSEV, 2016). A aceitação equivocada da hipótese nula, ou a aceitação de amostras do grupo não-alvo/alternativo como pertencentes ao grupo-alvo, é denominada erro tipo II. É crucial observar que, como os erros dos tipos I e II, taxas de falso negativo, falso positivo, verdadeiro positivo e verdadeiro negativo são estatisticamente dependentes da hipótese nula original (MILLER; MILLER, 2010).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS DE CAFÉS SOLÚVEIS

Foram adquiridas 148 amostras de cafés solúveis com tempo de prateleira válido, sendo: 44 amostras de cafés solúveis descafeinados e 99 de cafés solúveis regulares. Estas amostras foram adquiridas em supermercados locais nas cidades de João Pessoa-PB e Barreiras-BA. Decorrente de um estudo anterior (NÓBREGA et al., 2023) foram obtidas 53 amostras de cafés solúveis com tempo de prateleira expirado, sendo: 12 amostras de cafés solúveis descafeinados e 41 de cafés solúveis regulares. Assim, um total de 201 amostras de diferentes marcas e lotes de fabricação foram utilizadas.

### 4.2 AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS

Para obtenção dos espectros eletrônicos de absorção dos extratos aquosos de cafés solúveis, primeiramente preparou-se uma solução estoque, pesando-se 1,0 g de cada amostra e dissolvendo-a em água fervente (q.s.p.). Após resfriamento, os extratos foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL, aferindo-o. Antes de preparar as soluções de trabalho, varreduras espectrais na região do UV-VIS foram realizadas para evitar saturação dos espectros obtidos. Em seguida, uma alíquota de 15 mL de cada solução estoque foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, aferindo-os. Água deionizada recém-destilada ( $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) foi utilizada em todo o trabalho.

Os espectros UV-Vis foram registrados usando um espectrofotômetro de absorção molecular ultravioleta-visível, modelo 1800, da Shimadzu, na faixa de

200-900 nm equipado com cubeta de quartzo, com um caminho óptico de 1 cm e resolução de 1 nm. As medidas espectrofotométricas foram realizadas utilizando água deionizada como branco.

#### 4.3 AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS NIR

Para aquisição dos espectros NIR, primeiramente, utilizando uma balança analítica foi pesado um total de 8,0 g das amostras de cafés solúveis em placas de Petri lisas de poliestireno (60 × 15 mm). Todas as análises foram realizadas em triplicata e à temperatura ambiente ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Os espectros foram obtidos a partir de um espectrofotômetro NIR portátil, modelo DLP NIRscan Nano Evaluation Module, da Texas Instruments, na faixa de 900 a 1700 nm com resolução digital de 228 pontos e 32 varreduras usando transformada de Hadamard. O branco das amostras foi realizado empregando uma pastilha de politetrafluoretileno (PTFE).

#### 4.4 PROCEDIMENTO QUIMIOMÉTRICO

Os espectros UV-Vis e NIR foram inicialmente pré-processados com diferentes técnicas, incluindo variação normal padrão (SNV) e primeira e segunda derivada Savitzky-Golay com um polinômio de segunda ordem e janela de 21 pontos (SG-1d e SG-2d).

Inicialmente, PCA foi empregada para rastrear o agrupamento natural das amostras. Em seguida, o algoritmo de amostragem uniforme de Kennard-Stone (KS) (KENNARD; STONE, 1969) foi usado para dividir as amostras de cada

classe-alvo em treinamento (2/3) e teste (1/3). As classes-alvo foram definidas individualmente usando apenas amostras genuínas: amostras não vencidas (incluindo cafeinadas e descafeinadas) no primeiro estudo e descafeinadas (apenas não vencidas) no segundo estudo. Para o primeiro estudo, o conjunto de treinamento consistiu em 100 amostras não vencidas, enquanto o conjunto de teste foi composto por 48 amostras não vencidas e 53 amostras vencidas. No segundo estudo, o conjunto de treinamento compreendeu 34 amostras descafeinadas não vencidas, enquanto o conjunto de teste foi composto por 15 amostras descafeinadas não vencidas e 99 regulares não vencidas. As amostras de treinamento de cada classe-alvo foram utilizadas exclusivamente na etapa de construção dos modelos, enquanto as amostras de teste foram incluídas juntamente com as demais amostras não-alvo para avaliar a capacidade preditiva dos modelos construídos.

Para a construção dos modelos DD-SIMCA foi adotado nível de significância de 0,05 para os erros tipo I e II e significância dos outliers. A área de aceitação foi baseada na distribuição qui-quadrado no modo robusto. O melhor compromisso entre o número de casos de TP nos conjuntos de treinamento e teste foi o critério adotado para a escolha do número ótimo de PCs (ZONTOV et al., 2017).

As amostras-alvo foram usadas para avaliar a sensibilidade dos conjuntos de treinamento e teste, enquanto as amostras não-alvo são usadas para avaliar a especificidade. A sensibilidade é calculada como o número de decisões verdadeiras positivas (TP) dividido pelo número total de casos positivos, enquanto a especificidade é calculada como o número de decisões verdadeiras negativas (TN) dividido pelo número total de casos negativos. Além disso, a

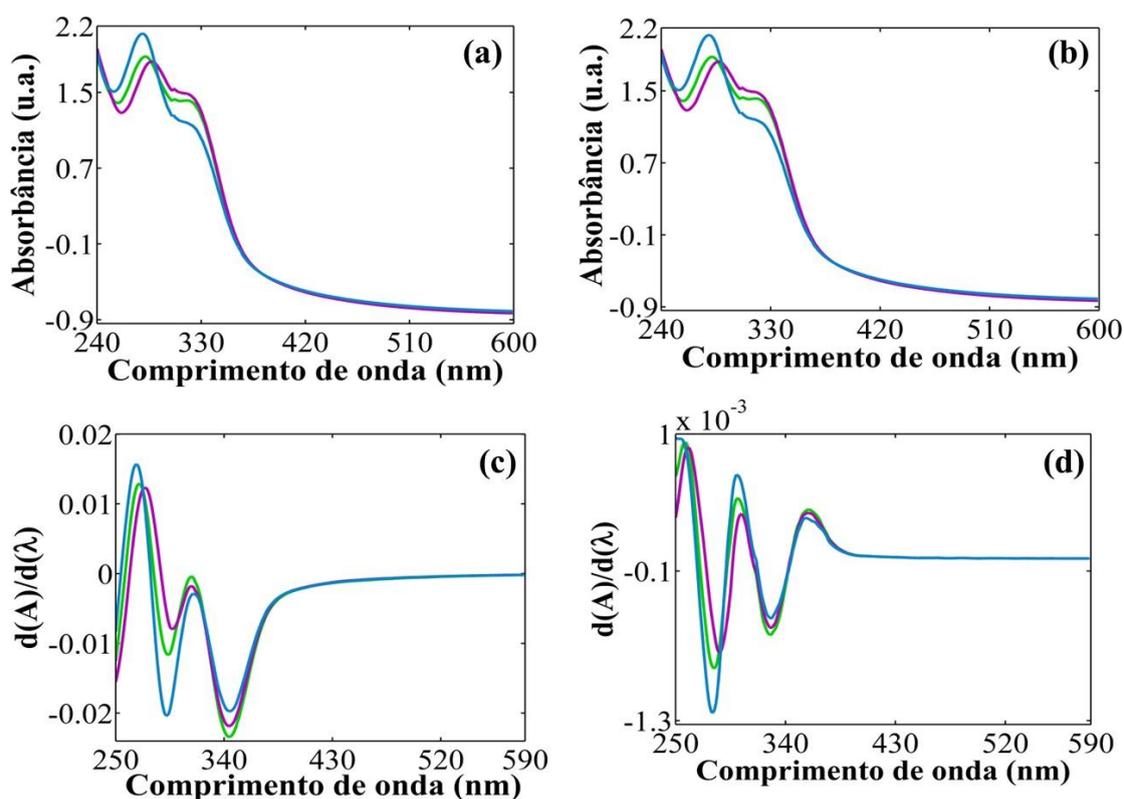
eficiência foi calculada como a média geométrica de sensibilidade e especificidade nos conjuntos de treinamento e teste (GOMES et al., 2022).

Rotinas feitas em laboratório foram executadas para KS e PCA, enquanto a interface DD-SIMCA está disponível em <https://github.com/yzontov/dd-simca>. Todos os procedimentos quimiométricos foram realizados usando Matlab® 2019a (Mathworks Inc.).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Na Figura 2a são apresentados os espectros médios brutos de UV-Vis para os extratos aquosos obtidos de cafés solúveis descafeinados (em roxo) e regulares (em ciano) e cafés solúveis com tempo de prateleira expirado (em verde). Os espectros pré-processados com SNV, primeira e segunda derivadas de Savitzky-Golay são mostrados nas Figuras 2b, 2c e 2d, respectivamente.



**Figura 2** – Espectros UV-Vis médios brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1ª derivada de Savitzky-Golay (c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (d) para as amostras de cafés solúveis descafeinados (linha roxo) e regulares (linha ciano) e cafés solúveis com tempo de prateleira expirado (linha verde).

Como pode ser visto no espectro bruto, as absorções mais fortes ocorrem em torno de 275, 290 e 320 nm e decorre das transições eletrônicas  $n \rightarrow \pi^*$  de moléculas de cafeína, ácidos clorogênicos e trigonelina (SOUTO et al., 2010). Pode-se observar, ainda, que o perfil espectral das amostras descafeinadas (em roxo) e das amostras com tempo de prateleira expirado (em verde) são bastante semelhantes, enquanto que as amostras regulares (em ciano) apresentam uma absorção mais intensa em 250 nm associada à banda C=O da cafeína.

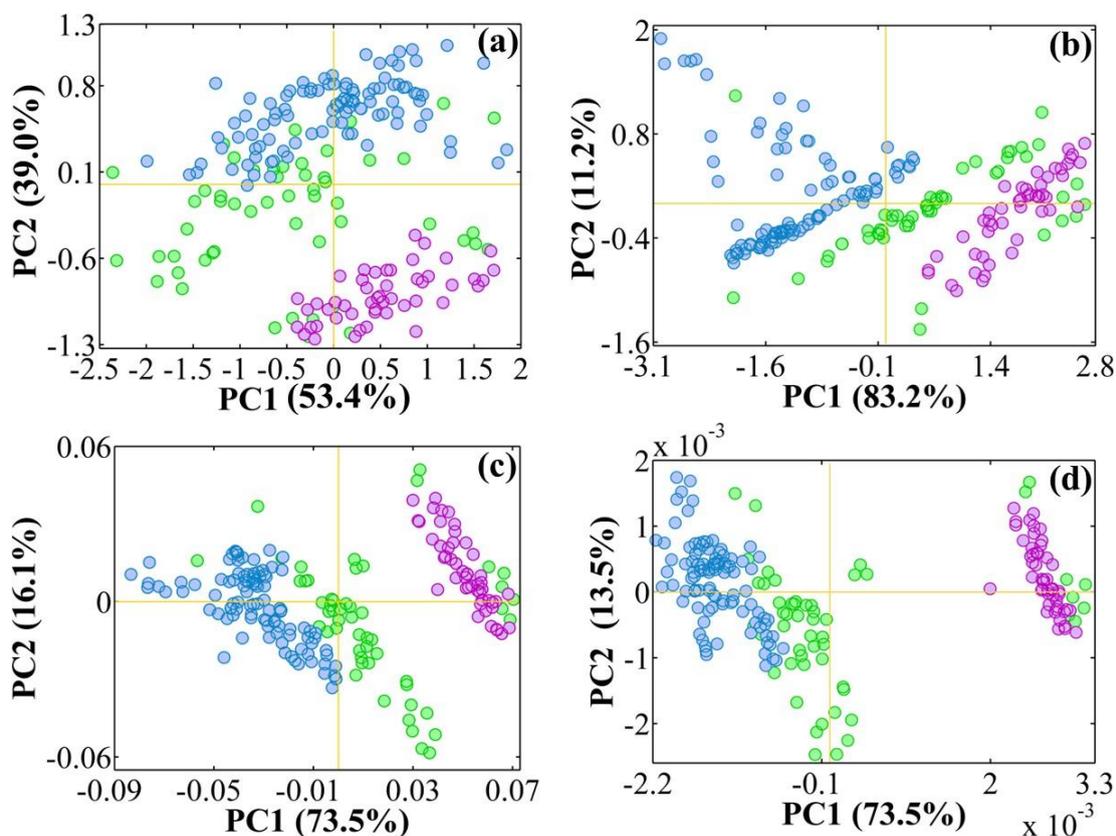
### 5.1.1 Análise exploratória

Devido às similaridades espectrais entre as diferentes classes, a discriminação baseada apenas em uma inspeção visual torna-se inviável. Portanto, como forma de solucionar este problema aplicou-se PCA à matriz dos dados espectrais brutos e pré-processados.

Na Figura 3, os gráficos de escores de PC1 *versus* PC2 obtidos para os diferentes pré-processamentos nos permite visualizar uma separação entre as amostras descafeinadas das amostras regulares. Além disso, pode-se verificar que independentemente do pré-processamento utilizado, as amostras com tempo de prateleira expirado se sobrepõem bastante às amostras com tempo de prateleira válido.

Na Figura 3a, o gráfico de PCA é realizado utilizando os dados brutos e destaca-se que mesmo a PC1 apresentando a maior variância explicada a tendência de separação ocorre ao longo de PC2 entre as amostras descafeinadas e regulares. Já ao utilizar SNV (Fig. 3b), 1° derivada de Savitzky-

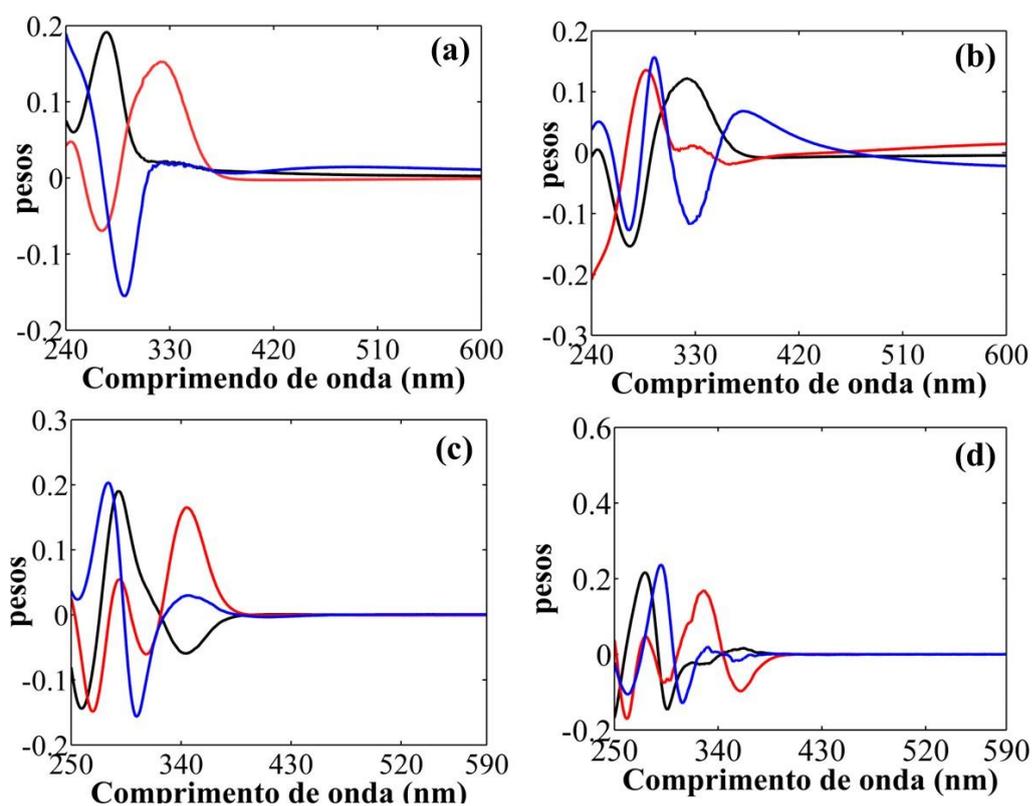
Golay (Fig. 3c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (Fig. 3d), a tendência de separação observada anteriormente acontece ao longo de PC1.



**Figura 3** – Gráfico dos escores de PC1 *versus* PC2 para as amostras de cafés solúveis regulares (círculos ciano) e descafeinadas (círculos roxo) e cafés solúveis com tempo de prateleira expirado (círculo verde) utilizando espectros UV-Vis brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1ª derivada de Savitzky-Golay (c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (d).

Na Figura 4 são apresentados os gráficos de pesos *versus* comprimento de onda correspondendo aos dados brutos (Fig. 4a), SNV (Fig. 4b), 1ª (Fig. 4c) e 2ª (Fig. 4d) derivadas de Savitzky-Golay para PC1 (linha preta), PC2 (linha vermelha) e PC3 (linha azul). As três primeiras PCs respondem por 98,0; 98,9; 99,2 e 98,0% da variância total explicada dos dados, respectivamente. Verifica-se que os maiores valores de pesos correspondem aos comprimentos de ondas associados às bandas de absorção da cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos.

Para os dados brutos (Fig. 4a), 1<sup>o</sup> (Fig. 4c) e 2<sup>a</sup> (Fig. 4d) derivada de Savitzky-Golay os pesos mais relevantes ao longo de PC1 estão associados à cafeína e trigonelina na região de 240-280 nm e em menor intensidade para os ácidos clorogênicos.



**Figura 4** – Gráfico de pesos *versus* comprimento de onda (nm) para PC1 (linha preta), PC2 (linha vermelha) e PC3 (linha azul) utilizando dados UV-VIS brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1<sup>a</sup> derivada de Savitzky-Golay (c) e 2<sup>a</sup> derivada de Savitzky-Golay (d).

### 5.1.2 Autenticação de cafés solúveis por espectroscopia UV-Vis

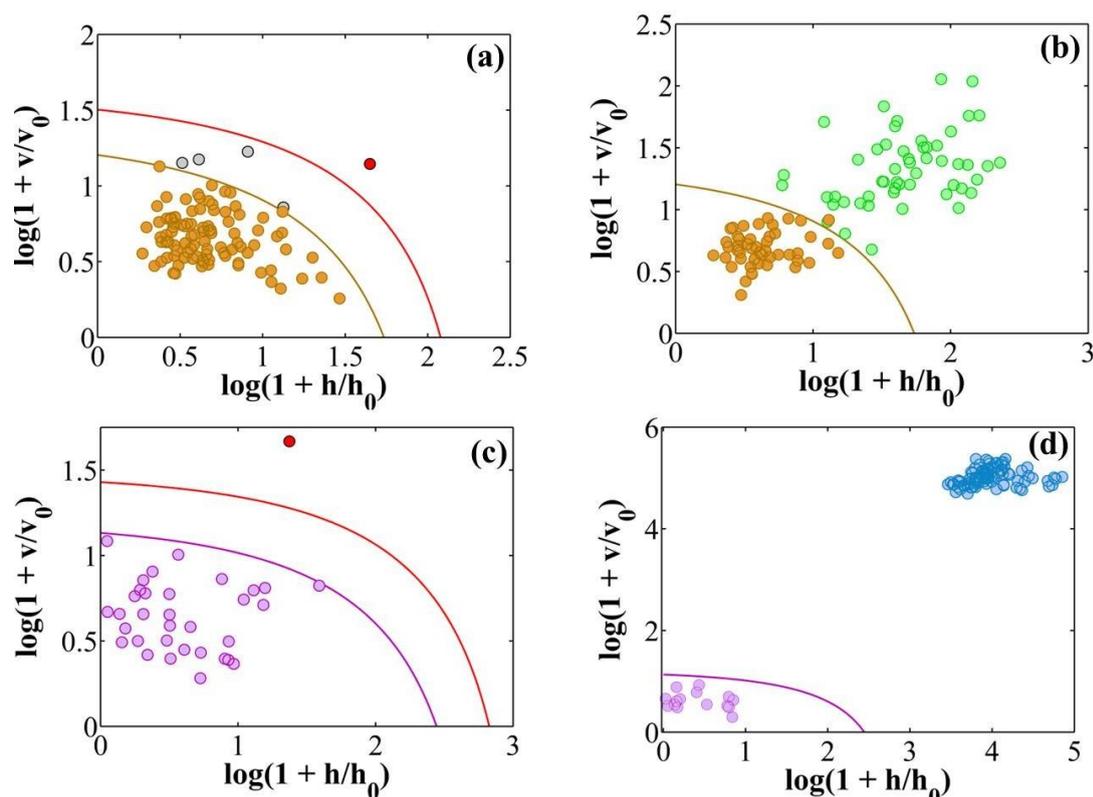
A Tabela 3 apresenta a matriz de confusão com a sensibilidade, especificidade e eficiência para os melhores resultados obtidos por DD-SIMCA com os diversos pré-processamentos na autenticação dos cafés solúveis usando espectroscopia UV-Vis.

**Tabela 3** - Melhores resultados (com matriz de confusão, com a sensibilidade, especificidade e eficiência) obtidos por DD-SIMCA ( $\alpha = 0,05$ ) para autenticação de cafés solúveis com tempo de prateleira válido e descafeinados por espectroscopia UV-Vis.

Espectroscopia UV-Vis										
Pré-processamento		Classe alvo: Cafés solúveis não vencidos					Classe alvo: Cafés solúveis descafeinados			
		PCs	TREINAMENTO	TESTE			PCs	TREINAMENTO	TESTE	
			Classe alvo (n=100)	Classe alvo (n=48)	Outras (n=53)			Classe alvo (n=34)	Classe alvo (n=15)	Outras (n=99)
Brutos	Classe alvo	1	98	47	48	Classe alvo	2	33	15	-
	Outras		2	1	5	Outras		1	-	99
	Sensibilidade (%)		98,0	97,9		Sensibilidade (%)		97,1	100	
	Especificidade (%)		-	9,4		Especificidade (%)		-	100	
	Eficiência (%)		30,4			Eficiência (%)		99,0		
SNV	Classe alvo	6	95	47	-	Classe alvo	1	33	15	-
	Outras		5	1	53	Outras		1	-	99
	Sensibilidade (%)		95,0	97,9		Sensibilidade (%)		97,1	100	
	Especificidade (%)		-	100		Especificidade (%)		-	100	
	Eficiência (%)		98,0			Eficiência (%)		99,0		
SG-1d	Classe alvo	1	95	47	46	Classe alvo	2	33	15	-
	Outras		5	1	7	Outras		1	-	99
	Sensibilidade (%)		95,0	97,9		Sensibilidade (%)		97,1	100	
	Especificidade (%)		-	13,2		Especificidade (%)		-	100	
	Eficiência (%)		35,6			Eficiência (%)		99,0		
SG-2d	Classe alvo	1	95	46	44	Classe alvo	3	33	14	-
	Outras		5	2	9	Outras		1	1	99
	Sensibilidade (%)		95,0	95,8		Sensibilidade (%)		97,1	93,3	
	Especificidade (%)		-	17,0		Especificidade (%)		-	100	
	Eficiência (%)		40,2			Eficiência (%)		96,7		

PCs: componentes principais; SNV: variação normal padrão; SG-1d: primeira derivada Savitzky-Golay com polinômio de segunda ordem e janela de 21 pontos; SG-2d: segunda derivada Savitzky-Golay com polinômio de segunda ordem e janela de 21 pontos.

Mediante isso, como as sensibilidades em todas técnicas de pré-processamento foram maiores que as estimativas “*a priori*” (ou seja, 95%) para o valor  $\alpha$  predefinido de 0,05, todos os modelos são considerados adequados para fins de predição. Além disso, pode-se perceber que os melhores resultados foram obtidos utilizando o pré-processamento SNV. Para a autenticação de cafés solúveis com tempo de prateleira válido, a modelagem apresentou sensibilidades de 95,0 e 97,9% para os conjuntos de treinamento e teste, respectivamente, e especificidade de 100%, projetando corretamente todas as amostras vencidas fora da área de aceitação. Estes resultados são ilustrados nos gráficos de aceitação obtidos para o modelo construído e para a etapa de teste nas Figura 6a e 6b, respectivamente.



**Figura 5** – Gráficos das áreas de aceitação para os conjuntos de treinamento (a,c) e teste (b,d) para as autenticações de cafés solúveis com tempo de prateleira válido (na parte superior) e descafeinados (na parte inferior) utilizando espectroscopia UV-Vis. A linha vermelha é o limite da área para detecção de *outliers*. Amostras extremas (círculos cinza), outliers (círculos vermelho), vencidas (círculos verde), amostras com tempo de prateleira válido (círculos laranja), descafeinadas (círculos roxo) e regulares (círculos ciano).

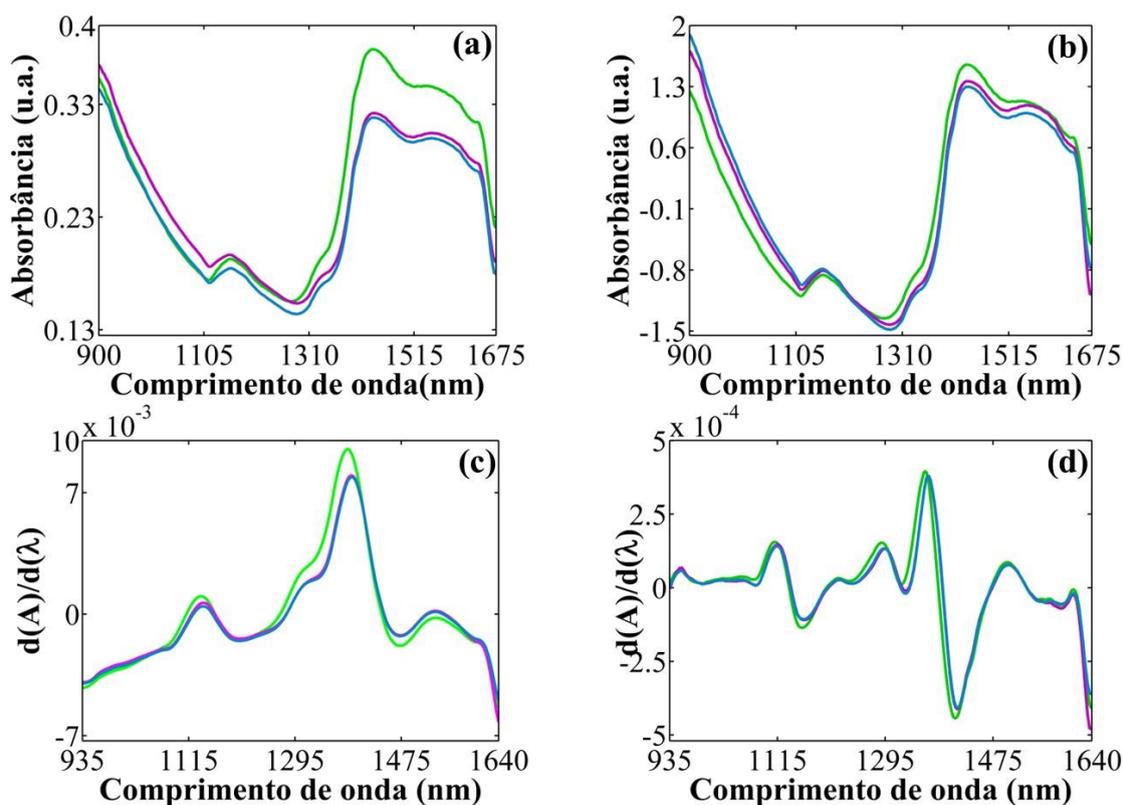
Para a autenticação de cafés descafeinados, verifica-se na Tabela 3 que todos os modelos construídos, independentemente da técnica de pré-processamento utilizada ou não, apresentaram 97,1% de sensibilidade, sendo a mesma amostra assinalada como outlier ou amostra extrema. Isso evidencia que o DD-SIMCA é sensível para identificar amostras anômalas, confirmando a robustez/viabilidade desse tipo de modelagem. Para o conjunto de teste, todas as amostras descafeinadas foram projetadas corretamente dentro da área de aceitação, bem como todas as amostras de teste foram projetadas corretamente fora da área de aceitação, atingindo sensibilidade e especificidade de 100% ao usar dados brutos e os pré-processamentos SNV e 1ª derivada de Savitzky-Golay. Os resultados obtidos para SNV são mostrados nos gráficos de aceitação obtidos para o modelo construído e para a etapa de teste nas Figuras 5c e 5d, respectivamente. Na Figura 5, amostras extremas, discrepantes e vencidas são mostradas como círculos cinzas, vermelhos e verdes, respectivamente.

## 5.2 ESPECTROSCOPIA NIR

Os espectros NIR médios brutos e pré-processados com SNV, primeira e segunda derivadas de Savitzky-Golay são mostrados nas Figuras 6a a 6d, respectivamente. Verifica-se que as amostras de cafés solúveis descafeinados e regulares têm perfis espectrais semelhantes, enquanto os cafés solúveis com tempo de prateleira expirado são mais diferenciados.

Observa-se que devido à baixa resolução do dispositivo portátil, a absorção de bandas na região NIR são devidas ao terceiro (900–1000 nm), segundo (1100–1200 nm) e primeiro (1400–1500 nm) sobretons do estiramento

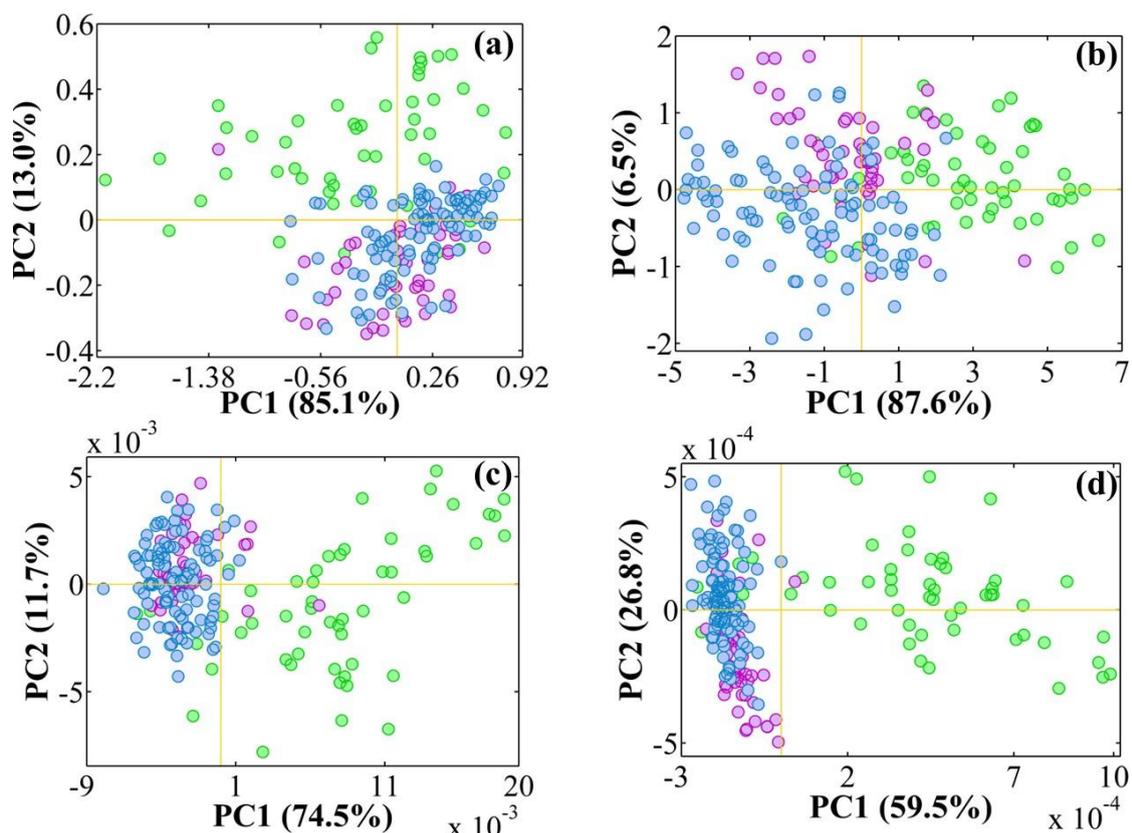
C—H, segundo e primeiro sobretom do estiramento O—H e primeiro sobretom N—H de estiramentos de carboidratos, lipídios, cafeína, ácidos clorogênicos, água e proteínas (NÓBREGA et al., 2023; BAQUETA et al., 2021).



**Figura 6** – Espectros NIR médios brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1ª derivada de Savitzky-Golay (c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (d) para as amostras de cafés solúveis descafeinados (linha roxo), regulares (linha ciano) e vencidas (linha verde).

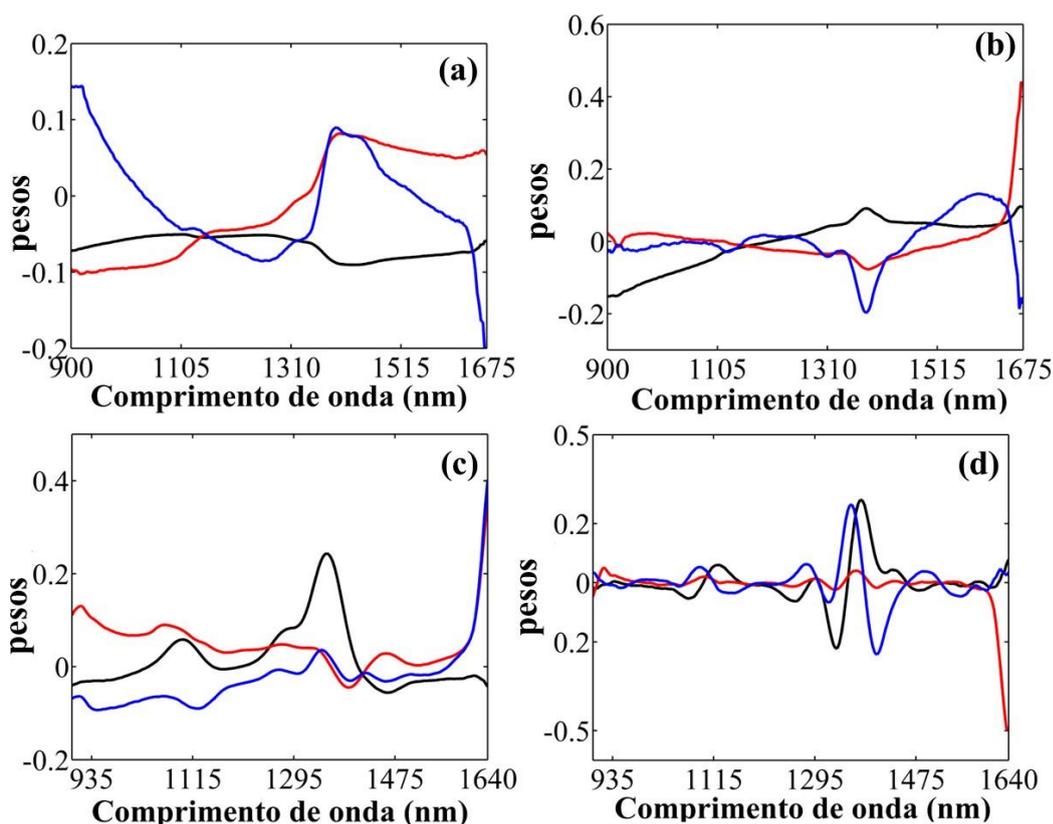
### 5.2.1 Análise exploratória

Os gráficos de escores de PC1 *versus* PC2 obtidos para os dados brutos e pré-processados com SNV, primeira e segunda derivadas de Savitzky-Golay (Figuras 7a a 7d), respectivamente, confirmam as tendências já observadas anteriormente.



**Figura 7** – Gráfico dos escores de PC1 versus PC2 para as amostras de cafés solúveis regulares (círculos ciano), descafeinadas (círculos roxo) e amostras de cafés solúveis com tempo de prateleira expirado (círculos verde) utilizando espectros UV-Vis brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1ª derivada de Savitzky-Golay (c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (d).

As Figuras 8a a 8d mostram que os maiores valores de pesos correspondem aos comprimentos de ondas associados às informações analíticas relacionadas às bandas de absorção de água, lipídios, carboidratos, ácidos clorogênicos, cafeína e proteínas. As linhas preta, vermelha e azul correspondem aos pesos de PC1, PC2 e PC3, respectivamente, obtidos para os dados brutos (Fig. 8a), SNV (Fig. 8b), 1ª (Fig. 8c) e 2ª (Fig. 8d) derivadas de Savitzky-Golay. Essas três primeiras PCs respondem por 98,9; 97,6; 93,2 e 95,3% da variância total explicada dos dados, respectivamente.



**Figura 8** – Gráfico de pesos *versus* comprimento de onda (nm) para PC1 (linha preta) PC2 (linha vermelha) e PC3 (linha azul) utilizando dados UV-VIS brutos (a) e pré-processados com SNV (b), 1ª derivada de Savitzky-Golay (c) e 2ª derivada de Savitzky-Golay (d).

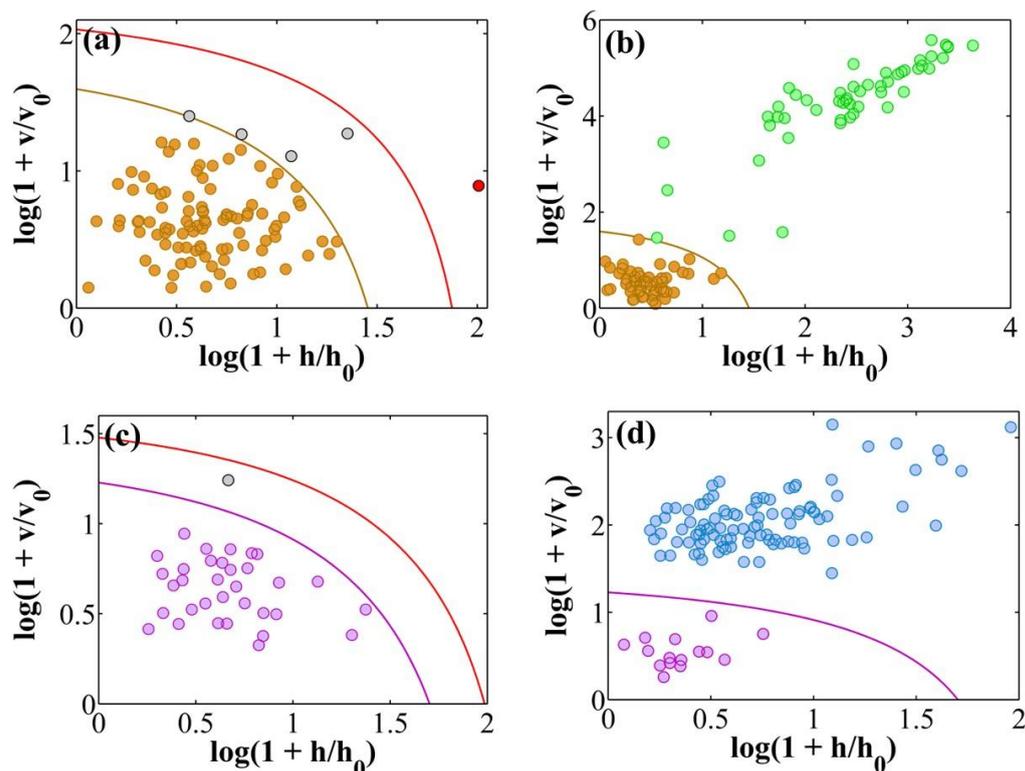
### 5.2.2 Autenticação de cafés solúveis por espectroscopia NIR

Na Tabela 4 são apresentados os melhores resultados obtidos por DD-SIMCA para autenticação dos cafés solúveis utilizando espectroscopia NIR. O melhor resultado para a autenticação de cafés não vencidos foi obtido para SG-1d, com sensibilidades de 95,0 e 100% para os conjuntos de treinamento e teste, respectivamente, e especificidade 96,23%, com 2 amostras não alvo projetadas dentro da área de aceitação (Figuras 9a e 9b). Já para a autenticação de cafés descafeinados, o melhor resultado foi alcançado para SG-2d, com sensibilidades de 97,1 e 100% para os conjuntos de treinamento e teste, respectivamente, e especificidade de 99,0% (Figuras 9a e 9b).

**Tabela 4** - Melhores resultados (com matriz de confusão, com a sensibilidade, especificidade e eficiência) obtidos por DD-SIMCA ( $\alpha = 0,05$ ) para autenticação de cafés solúvel com tempo de prateleira válido e descafeinado por espectroscopia NIR.

Espectroscopia NIR										
Pré-processamento		Classe alvo: cafés solúveis não vencidos					Classe alvo: cafés solúveis descafeinados			
		PCs	TREINAMENTO	TESTE			PCs	TREINAMENTO	TESTE	
			Classe alvo (n=100)	Classe alvo (n=48)	Outras (n=53)			Classe alvo (n=34)	Classe alvo (n=15)	Outras (n=99)
Brutos	Classe alvo	3	96	48	6	Classe alvo	5	33	14	17
	Outras		4	-	47	Outras		1	1	82
	Sensibilidade (%)		96,0	100		Sensibilidade (%)		97,1	93,3	
	Especificidade (%)		-	88,7		Especificidade (%)		-	82,8	
	Eficiência (%)		92,9			Eficiência (%)		89,1		
SNV	Classe alvo	5	95	48	3	Classe alvo	1	33	15	73
	Outras		5	-	50	Outras		1	-	26
	Sensibilidade (%)		95,0	100		Sensibilidade (%)		97,1	100	
	Especificidade (%)		-	94,3		Especificidade (%)		-	26,3	
	Eficiência (%)		95,5			Eficiência (%)		50,7		
SG-1d	Classe alvo	5	95	48	2	Classe alvo	2	31	15	46
	Outras		5	-	51	Outras		3	-	53
	Sensibilidade (%)		95,0	100		Sensibilidade (%)		97,1	100	
	Especificidade (%)		-	96,2		Especificidade (%)		-	53,5	
	Eficiência (%)		96,4			Eficiência (%)		80,4		
SG-2d	Classe alvo	2	95	48	3	Classe alvo	7	33	15	-
	Outras		5	-	50	Outras		1	-	99
	Sensibilidade (%)		95,0	100		Sensibilidade (%)		97,1	100	
	Especificidade (%)		-	94,3		Especificidade (%)		-	100	
	Eficiência (%)		95,5			Eficiência (%)		99,0		

PCs: componentes principais; SNV: variação normal padrão; SG-1d: primeira derivada Savitzky-Golay com polinômio de segunda ordem e janela de 21 pontos; SG-2d: segunda derivada Savitzky-Golay com polinômio de segunda ordem e janela de 21 pontos.



**Figura 9** – Gráficos das áreas de aceitação para os conjuntos de treinamento (a,c) e teste (b,d) para as autenticações de cafés solúveis com tempo de prateleira válido (na parte superior) e descafeinados (na parte inferior) utilizando espectroscopia NIR. A linha vermelha é o limite da área para detecção de outliers. Amostras extremas (círculos cinza), outliers (círculos vermelho), amostras com tempo de prateleira expirado (círculos verde), amostras com tempo de prateleira válido (círculos laranja), descafeinadas (círculos roxo) e regulares (círculos ciano).

Conforme citado anteriormente, apenas Nóbrega et al. (2023) empregou espectroscopia NIR para autenticar 30 amostras de cafés solúveis descafeinados contra 73 regulares. Todas as amostras foram corretamente identificadas por um espectrofotômetro NIR portátil para o modelo construído com 8 PCs usando espectros pré-processados com um filtro de média móvel de 7 pontos acoplado a SNV. No trabalho aqui proposto, o número de amostras foi aumentado para 48 amostras descafeinadas e 99 regulares, resultando em apenas um erro de classificação usando um modelo construído com 7 PCs usando espectros processados por SNV. Portanto, o presente estudo se destaca por apresentar um maior número de amostras com um modelo mais parcimonioso que emprega um pré-processamento mais simples e menos PCs.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia proposta, empregando espectroscopia UV-Vis e NIR, provaram ser ferramentas analíticas eficazes para avaliação da qualidade de cafés solúveis. Neste caso, DD-SIMCA autenticou com sucesso o tempo de prateleira e o processo de descafeinação. Em termos de autenticação de cafés com tempo de prateleira válido, a espectroscopia UV-Vis alcançou a melhor capacidade preditiva, projetando erroneamente apenas uma amostra alvo fora da área de aceitação, enquanto a espectroscopia NIR projetou incorretamente três amostras não-alvo dentro da área de aceitação. Por outro lado, para autenticação dos cafés descafeinados, ambas as metodologias classificaram corretamente todas as amostras no conjunto de teste. Portanto, as metodologias propostas têm potencial como ferramentas analíticas ambientalmente amigáveis que se alinham aos princípios da Química de Alimentos Verde (do inglês, *Green Food Chemistry*). Elas também desempenham um papel importante no atendimento às demandas do consumidor, especialmente no que diz respeito a restrições alimentares ou preocupações com a saúde relacionadas à ingestão de cafeína, além de ajudar a garantir a transparência e a conformidade da rotulagem.

## **7 PERSPECTIVA FUTURA**

Espera-se desenvolver um sistema analítico baseado em histogramas de cor assistido por Quimiometria (CACHAS) para autenticação de cafés solúveis em termos do tempo de prateleira e do processo de descafeinação.

## REFERÊNCIAS

- ALCANTARA, G. M. R. N.; DRESCH, D.; MELCHERT, W. R. Use of non-volatile compounds for the classification of specialty and traditional Brazilian coffees using principal component analysis. **Food Chemistry**, v. 360, p. 130088, 2021.
- ALONGI, M.; CALLIGARIS, S.; ANESE, M. Fat concentration and high-pressure homogenization affect chlorogenic acid bioaccessibility and  $\alpha$ -glucosidase inhibitory capacity of milk-based coffee beverages. **Journal of Functional Foods**, v. 58, p. 130-137, 2019.
- ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Spray-freeze-drying of coffee. In: **Caffeinated and Cocoa Based Beverages**. Woodhead Publishing, 2019. p. 337-366.
- ARAÚJO, T. K. L. et al. Non-destructive authentication of Gourmet ground roasted coffees using NIR spectroscopy and digital images. **Food Chemistry**, v. 364, p. 130452, 2021.
- AVVAL, T. G. et al. Practical guide on chemometrics/informatics in X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). II. Example applications of multiple methods to the degradation of cellulose and tartaric acid. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 40, n. 6, p. 063205, 2022.
- BALDINO, L.; SCOGNAMIGLIO, M.; REVERCHON, E. Elimination of tryptamines from green coffee by supercritical CO<sub>2</sub> extraction. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 6, p. 1345-1351, 2021.
- BAQUETA, M. R., *et al.* (2021). Multivariate classification for the direct determination of cup profile in coffee blends via handheld near-infrared spectroscopy. **Talanta**, 222, 121526.
- BELCHIOR, V., et al. Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Spectroscopy (ATR-FTIR) and chemometrics for discrimination of espresso coffees with different sensory characteristics. **Food Chemistry**, v. 273, p. 178-185, 2019.

BJÖRKLUND, M. Be careful with your principal components. **Evolution**, v. 73, n. 10, p. 2151-2158, 2019.

BOTELHO, B. G. **Desenvolvimento e validação de métodos para análise direta de alimentos usando ferramentas quimiométricas, espectroscopia no infravermelho e imagens digitais**. Tese de doutorado. Instituto de Ciências Exatas – ICEX, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

BRASIL. **Portaria Nº 130, de 19 de fevereiro de 1999**. O Secretário de Vigilância Sanitária, do Ministério da Saúde, no uso de suas atribuições e considerando: a necessidade de constante aperfeiçoamento das ações de controle sanitário na área de alimentos visando a proteção à saúde da população e a necessidade de fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devem obedecer o CAFÉ SOLÚVEL. 1999. [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/svs1/1999/prt0130\\_19\\_02\\_1999.htm](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/svs1/1999/prt0130_19_02_1999.htm) !.

CHAMBERS IV, E. et al. Development of a “living” lexicon for descriptive sensory analysis of brewed coffee. **Journal of Sensory Studies**, v. 31, n. 6, p. 465-480, 2016.

CLARKE, R. J. (ed.). **Coffee: Chemistry**. Springer Science & Business Media, 2012.

CLARKE, R. J. Instant coffee. In B. Caballero (Ed.). **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition** (pp. 1493-1498). Academic Press, 2003.

CLEMENTE, A. da C. S.; CIRILLO, M. A.; MALTA, M. R.; CAIXETA, F.; PEREIRA, C. C.; ROSA, S. D. V. F da. Operações pós-colheita e qualidade físico-química e sensorial de café. **Coffee Science**, v. 10, p. 233, 2015.

CORTÉS, V. et al. Monitoring strategies for quality control of agricultural products using visible and near-infrared spectroscopy: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 85, p. 138-148, 2019.

CRAIG, A. P. et al. Mid infrared spectroscopy and chemometrics as tools for the classification of roasted coffees by cup quality. **Food Chemistry**, v. 245, p. 1052-1061, 2018.

DEOTALE, S. M. et al. Stability of instant coffee foam by nanobubbles using spray-freeze drying technique. **Food and Bioprocess Technology**, v. 13, p. 1866-1877, 2020.

DEOTALE, Shweta M. et al. Influence of drying techniques on sensory profile and chlorogenic acid content of instant coffee powders. **Measurement: Food**, v. 6, p. 100030, 2022.

EHLERS, A. et al. Risk assessment of energy drinks with focus on cardiovascular parameters and energy drink consumption in Europe. **Food and Chemical Toxicology**, v. 130, p. 109-121, 2019.

FARAH, A. Coffee as a speciality and functional beverage. In P. Paquin, **Functional and speciality beverage technology** (pp. 370-395). Woodhead Publishing, 2009.

FARAH, A. Decaffeination. In: **Functional and Speciality Beverage Technology**. Woodhead Publishing, 2009. p. 370-395.

FERRÃO, R. G. et al. **Conilon Coffee**. 3 ed. Vitória: Incaper, 2019.

FLORES-VALDEZ, M. et al. Identification and quantification of adulterants in coffee (*Coffea arabica* L.) using FT-MIR spectroscopy coupled with chemometrics. **Foods**, v. 9, n. 7, p. 851, 2020.

GOMES, A. A.; AZCARATE, S. M.; DINIZ, P. H. G. D.; FERNANDES, D. D. S.; VERAS, G. Variable selection in the chemometric treatment of food data: A tutorial review. **Food Chemistry**, v. 370, p. 131072, 2022.

GRANATO, D. et al. Trends in chemometrics: Food authentication, microbiology, and effects of processing. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, n. 3, p. 663-677, 2018.

GRZELCZYK, J. et al. Evaluation of the thermal stability of bioactive compounds in coffee beans and their fractions modified in the roasting process. **Food Chemistry**, v. 387, p. 132888, 2022.

GUIMARÃES, R. J. et al. Coffee growing and post-harvest processing. In: **Coffee**. 2019. p. 26-88.

HASKELL-RAMSAY, C. F., et al. The acute effects of caffeinated black coffee on cognition and mood in healthy young and older adults. **Nutrients**, v. 10, n. 10, p. 1386, 2018.

JESZKA-SKOWRON, Magdalena, et al. Comprehensive Analysis of Metabolites in Brews Prepared from Naturally and Technologically Treated Coffee Beans. **Antioxidants**, v. 12, n. 1, p. 95, 2022.

KATZ, S. N. Decaffeination of Coffee. In: Clarke, R.J., Macrae, R. (eds) **Coffee**. Dordrecht: Springer, 1987.

KENNARD, R. W., & STONE, L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v. 11, p. 137–148, 1969.

KIAN-POUR, N.; OZMEN, D.; TOKER, O. S. Modification of Food Powders. **Food Powders Properties and Characterization**, p. 125-153, 2021.

KIM, H. J. et al. Identification of headspace volatile compounds of blended coffee and application to principal component analysis. **Preventive Nutrition and Food Science**, v. 24, n. 2, p. 217, 2019.

KULAPICHITR, F. et al. Impact of drying process on chemical composition and key aroma components of Arabica coffee. **Food Chemistry**, v. 291, p. 49-58, 2019.

KUMAR, R.; SHARMA, V. Chemometrics in forensic science. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 191-201, 2018.

LEMOS, M. F. et al. Chemical and sensory profile of new genotypes of Brazilian *Coffea canephora*. **Food Chemistry**, v. 310, p. 125850, 2020.

LI, Y. et al. Quality assessment of herbal medicines based on chemical fingerprints combined with chemometrics approach: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 185, p. 113215, 2020.

LIN, H. et al. Identification of non-volatile compounds generated during storage that impact flavor stability of ready-to-drink coffee. **Molecules**, v. 27, n. 7, p. 2120, 2022.

LIU, X. **Organic Chemistry I**. Kwantlen Polytechnic University, 2021. Disponível em: <https://kpu.pressbooks.pub/organicchemistry/>. Acesso em: 23 mai. 2023.

LORENÇONE, P. A. et al. Climate change and its consequences on the climatic zoning of *Coffea canephora* in Brazil. **Environment, Development and Sustainability**, p. 1-22, 2023.

LUCA, S. et al. Characterization of the effects of different roasting conditions on coffee samples of different geographical origins by HPLC-DAD, NIR and chemometrics. **Microchemical Journal**, v. 129, p. 348-361, 2016.

LUO, S.; YAN, C.; CHEN, D. Preliminary study on coffee type identification and coffee mixture analysis by light emitting diode induced fluorescence spectroscopy. **Food Control**, v. 138, p. 109044, 2022.

MAHINGSAPUN, R. et al. Enhancement of Arabica coffee quality with selected potential microbial starter culture under controlled fermentation in wet process. **Food Bioscience**, v. 48, p. 101819, 2022.

MALIK, V. S.; HU, F. B. The role of sugar-sweetened beverages in the global epidemics of obesity and chronic diseases. **Nature Reviews Endocrinology**, v. 18, n. 4, p. 205-218, 2022.

MANUEL, M. N. B. et al. One-class classification of special agroforestry Brazilian coffee using NIR spectrometry and chemometric tools. **Food Chemistry**, v. 366, p. 130480, 2022.

MANZOCCO, L.; MELCHIOR, S.; CALLIGARIS, S.; NICOLI, M. C. Packaging and the Shelf-life of Coffee. Reference Module in Food Science, Elsevier, 2019.

MAPA. Ministério da Agricultura e Pecuária. Secretaria de Política Agrícola Sumário Executivo. **Café Abril-2023**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/sumarios-executivos-de-produtos-agricolas/cafe-pdf>. Acesso em: 23 abr. 2023.

MARCO, I. de; RIEMMA, S.; IANNONE, R. Life cycle assessment of supercritical CO<sub>2</sub> extraction of caffeine from coffee beans. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 393-400, 2018.

MIHAILOVA, A. et al. The use of multispectral imaging for the discrimination of Arabica and Robusta coffee beans. **Food Chemistry: X**, v. 14, p. 100325, 2022.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6. ed. London: Pearson Education Limited, 2010.

MOMTAZ, S. et al. Caffeine and mitochondria with a focus on the central nervous system. In: **Mitochondrial Physiology and Vegetal Molecules**. Academic Press, 2021. p. 413-437.

NÓBREGA, R. O., *et al.* Classification of instant coffees based on caffeine content and roasting degree using NIR spectrometry and multivariate analysis. **Microchemical Journal**, v. 190, p. 108624, 2023.

NÚÑEZ, Nerea et al. Non-targeted high-performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detection fingerprinting for the classification, authentication, and fraud quantitation of instant coffee and chicory by multivariate chemometric methods. **LWT**, v. 147, p. 111646, 2021.

PATIL, G. N.; GNANASUNDARAM, N. A review on process parameters of various process intensification techniques for ethyl acetate production. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 13, p. 920-33, 2020.

PEREIRA, G. V. de M.; CARVALHO NETO, D. P.; MAGALHÃES JÚNIOR, A. I.; PRADO, F. G.; PAGNONCELLI, M. G. B.; KARP, S. G.; SOCCOL, C. R. Chemical composition and health properties of coffee and coffee by-products. In **Advances in Food and Nutrition Research**. 1 ed. Volume 91. Elsevier, 2020.

PERIS-DÍAZ, M. D.; KREŽEL, A. A guide to good practice in chemometric methods for vibrational spectroscopy, electrochemistry, and hyphenated mass spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 135, p. 116157, 2021.

POMERANTSEV, A. L. Acceptance areas for multivariate classification derived by projection methods. **Journal of Chemometrics: A Journal of the Chemometrics Society**, v. 22, n. 11-12, p. 601-609, 2008.

POURMORTAZAVI, S. M.; HAJIMIRSADEGHI, S. S. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. **Journal of Chromatography A**, p. 1163, n. 1-2, p. 2-24, 2007.

PURDIANI, M. Hubungan Penggunaan Minuman Berkafein Terhadap Pola Tidur Dan Pengaruhnya Pada Tingkah Laku Mahasiswa/i Universitas Surabaya Monica Purdiani. **Calyptra: Jurnal Ilmiah Mahasiswa Universitas Surabaya**, v. 3, n. 1, p. 1–15, 2014.

QU, J. H. et al. Applications of near-infrared spectroscopy in food safety evaluation and control: a review of recent research advances. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 55, n. 13, p. 1939-1954, 2015.

RAO, N. Z.; FULLER, M.; GRIM, M. D. Physiochemical characteristics of hot and cold brew coffee chemistry: The effects of roast level and brewing temperature on compound extraction. **Foods**, v. 9, n. 7, p. 902, 2020.

RÍOS-REINA, R.; AZCARATE, S. M. How Chemometrics revives the UV-Vis spectroscopy applications as an analytical sensor for spectralprint (nontargeted) analysis. **Chemosensors**, v. 11, n. 1, p. 8, 2022.

ROBERTS, J. et al. The use of UV-Vis spectroscopy in bioprocess and fermentation monitoring. **Fermentation**, v. 4, n. 1, p. 18, 2018.

RODIONOVA, O. Y.; OLIVERI, P.; POMERANTSEV, A. L. Rigorous and compliant approaches to one-class classification. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 159, p. 89-96, 2016.

RODIONOVA, O. Y.; POMERANTSEV, A. L. Detection of outliers in projection-based modeling. **Analytical chemistry**, v. 92, n. 3, p. 2656-2664, 2019.

RODIONOVA, O.; KUCHERYAVSKIY, S.; POMERANTSEV, A. L. Efficient tools for principal component analysis of complex data— a tutorial, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 213, p. 104304, 2021.

SHOFINITA, D. et al. Drying methods of coffee extracts and their effects on physicochemical properties: a review. **Food and Bioprocess Technology**, p. 1-26, 2023.

SILVEIRA, T. M. L.; TAVARES, E.; GLÓRIA, M. B. A.. Profile and levels of bioactive amines in instant coffee. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 6, p. 451-457, 2007.

SOUTO, U. T. C. P. et al. Identification of adulteration in ground roasted coffees using UV– Vis spectroscopy and SPA-LDA. **LWT Food Sci. Technol.**, v. 63, n. 2, p. 1037–1041, 2015.

SOUTO, U. T. C. P. et al. UV–Vis spectrometric classification of coffees by SPA–LDA. **Food Chem.**, v. 119, n. 1, p. 368–371, 2010.

SPILLER, M. A. The coffee plant and its processing. In: **Caffeine**. CRC Press, 2019. p. 79-95.

STELMACH, Ewelina; SZYMCZYCHA-MADEJA, Anna; POHL, Pawel. A simplified determination of total concentrations of Ca, Fe, Mg and Mn in addition to their bioaccessible fraction in popular instant coffee brews. **Food Chemistry**, v. 197, p. 388-394, 2016.

STOKES, C. N.; O’SULLIVAN, M. G.; KERRY, J. P. Hedonic and descriptive sensory evaluation of instant and fresh coffee products. **European Food Research and Technology**, v. 243, p. 331-340, 2017.

SU, W. H.; SUN, D. W. Fourier transform infrared and Raman and hyperspectral imaging techniques for quality determinations of powdery foods: A review.

**Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, n. 1, p. 104-122, 2018.

SUHANDY, D.; YULIA, M. The classification of arabica gayo wine coffee using UV-visible spectroscopy and PCA-DA method. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, 2018. p. 09002.

TAN, Juzhong; XU, Jie. Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination: A review. **Artificial Intelligence in Agriculture**, v. 4, p. 104-115, 2020.

TEMPLE, J. L. Trends, safety, and recommendations for caffeine use in children and adolescents. **Journal of the American Academy of Child & Adolescent Psychiatry**, v. 58, n. 1, p. 36-45, 2019.

TINOCO-CAICEDO, D. L.; LOZANO-MEDINA, A.; BLANCO-MARIGORTA, A. M. Conventional and advanced exergy and exergoeconomic analysis of a spray drying system: a case study of an instant coffee factory in Ecuador. **Energies**, v. 13, n. 21, p. 5622, 2020.

TOCI, A. T. et al. Fingerprint and authenticity roasted coffees by <sup>1</sup>H-NMR: the Brazilian coffee case. **Food science and biotechnology**, v. 27, n. 1, p. 19-26, 2018.

VANDEPONSEELE, A. et al. Study of influential parameters of the caffeine extraction from spent coffee grounds: From brewing coffee method to the waste treatment conditions. **Clean Technologies**, v. 3, n. 2, p. 335-350, 2021.

VARMUZA, K.; FILZMOSER, P. **Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics**. CRC press, 2016.

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

VILLALÓN-LÓPEZ, Nayelli et al. An  $^1\text{H}$  NMR-based metabolomic approach to compare the chemical profiling of retail samples of ground roasted and instant coffees. **Food Research International**, v. 106, p. 263-270, 2018.

WANG, Shiqin et al. Comparison of pivot profile, CATA, and pivot-CATA for the sensory profiling of instant black coffee. **Food Quality and Preference**, v. 108, p. 104858, 2023.

WANG, X. Near-infrared spectroscopy for food quality evaluation. In: **Evaluation technologies for food quality**. Woodhead Publishing, 2019. p. 105-118.

WYPYCH, G. Mechanisms of UV stabilization. In: **Handbook of UV Degradation and Stabilization**. 2. ed. ChemTec Publishing, 2015. p. 37-65.

YAZDANFAR, Najmeh et al. Concentration of ochratoxin A in coffee products and probabilistic health risk assessment. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 104376, 2022.

YUSOP, A. Y. M.; XIAO, L.; FU, S.. Determination of phosphodiesterase 5 (PDE5) inhibitors in instant coffee premixes using liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry (LC-HRMS). **Talanta**, v. 204, p. 36-43, 2019.

ZABOT, G. L. Decaffeination using supercritical carbon dioxide. In: **Green sustainable process for chemical and environmental engineering and science**. Elsevier, 2020. p. 255-278.

ZONTOV, Y. V. et al. DD-SIMCA—a MATLAB GUI tool for data driven SIMCA approach. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 167, p. 23-28, 2017.

ZOSEL, Kurt. **Process for the decaffeination of coffee**. U.S. Patent n. 4,260,639, 7 abr. 1981.