

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO E QUIMIOMETRIA: POTENCIAL PARA CONTROLE DE QUALIDADE DE CAFÉS¹

Tiago Bervelieri Madeira²; Lycio Shinji Watanabe³; Yuri Renan Bovolenta⁴; Suzana Lucy Nixdorf⁵

¹Trabalho financiado com recursos da Universidade Estadual de Londrina e dos órgãos de fomento Fundação Araucária, CNPq e CAPES

²Bolsista CAPES pelo Programa de Doutorado Associado em Química UEL/UEPG/UNICENTRO, PR, madeiratb@gmail.com

³Bolsista CAPES pelo Programa de Mestrado em Química UEL, PR, shinjiwatanabe2003@hotmail.com

⁴Bolsista Técnico Fundação Araucária, LIPOA, UEL, PR, yurirenan@hotmail.com

⁵Professora, PhD, Universidade Estadual de Londrina, PR, s.nixdorf@hotmail.com

RESUMO: Visando tornar à detecção de fraudes do café torrado e moído menos subjetiva que as abordagens tradicionalmente empregadas - microscopia e análise sensorial investigou-se o potencial da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) com a quimiometria como ferramenta para o controle de qualidade do café. A escolha da técnica deveu-se ao fato desta ser rápida, simples, repetitiva, sustentável, pela observância de preceitos da química verde, já que preserva a amostra não exigindo preparo, possibilitando atender desta forma, à demanda de mercado pela crescente valorização do segmento de cafés especiais. Para isso, buscou-se inicialmente determinar um perfil de café de qualidade, selecionando-se amostras premiadas pela sua bebida dos Concursos Café Qualidade Paraná de 2012 e 2013. Após a coleta, os grãos torrados foram moídos em moinho, enquanto os grãos crus necessitaram o uso de nitrogênio líquido como agente refrigerante. As amostras pulverizadas foram peneiradas e, suas umidades determinadas por termobalança de infravermelho. As amostras dos adulterantes foram torradas de forma visual, até ao ponto que não pudessem ser distinguidas das amostras de café torrado. Para obtenção dos espectros NIR, 2,5 g de amostra foram adicionados à célula de quartzo do tipo *spinning*, procedendo-se a aquisição dos dados espectrais em espectrômetro NIR e a criação de um banco de dados para cada tipo de amostra. Os espectros NIR foram tratados por quimiometria, sem nenhum pré-processamento matemático. A análise multivariada permitiu a correlação das amostras premiadas com sua classificação sensorial, pelo posicionamento próximo no plano bidimensional gerado pela análise de componentes principais (ACP). Os espectros NIR possibilitaram ainda, a distinção entre os cafés premiados pela boa qualidade sensorial crus e torrados, separando-os dos de qualidade inferior desclassificados, bem como dos adulterantes e dos cafés comerciais.

PALAVRAS-CHAVE: cafés premiados, cafés comerciais, adulterantes.

NEAR INFRA-RED ESPECTROSCOPY AND CHEMOMETRICS: POTENTIAL FOR COFFEE QUALITY CONTROL

ABSTRACT: In order to detect ground roasted coffee fraud, in a less subjective approach than traditionally - microscopy and sensory analysis, the potential of near-infrared spectroscopy (NIR) with chemometrics was investigated as a tool for coffee quality control. Technique choice was due to the fact that it is fast, simple, repetitive, and sustainable in observance of precepts of green chemistry, since it preserves the sample without the need of preparation, enabling by this way, attend to specialty coffee segment market demand growing. For this, first quality coffee profile was determinate, with samples selecting by their beverages rewarded in Coffee Quality Contests Paraná 2012 and 2013. After collection, we proceeded to grind roasted beans and raw material needs to use liquid nitrogen as a refrigerant. Samples were sieved, and its moisture determined by infrared thermobalance. Samples of adulterants were roasted visually, to the point that they could not be distinguished from roasted coffee samples. To obtain NIR spectra, 2.5 g of sample was added to a spinning type quartz cell, proceeding to spectral data acquisition in NIR spectrometer, performed to create a sample database for each kind of sample. Acquired NIR spectra were treated by chemometrics without prior mathematical pre-processing. Multivariate analysis allowed correlation of samples awarded with its sensory rating, by positioning near to two-dimensional plane generated by principal component analysis (PCA). NIR spectra still allowed the distinction between raw and roasted coffees awarded by good sensory quality, separating them from inferior quality declassified coffee, as well as from adulterants and commercial coffees.

KEYWORDS: award-winning coffees, commercial coffees, adulterants.

INTRODUÇÃO

O café é um dos produtos básicos mais valiosos, constituindo-se na segunda maior mercadoria comercializada no mundo, permanecendo atrás somente do petróleo (OIC, 2015; Nabais et al., 2008). O Brasil é reconhecido como um dos

maiores produtores e exportadores de grãos de café e de café processado, com elevado consumo interno, entretanto, a qualidade do produto comercializado internamente não é normatizada (Ramos, 1997). Os diversos constituintes físicos e físico-químicos presentes no café são os responsáveis pela aparência do grão torrado, pelo sabor e aroma característicos das bebidas. Entre esses constituintes destacam-se os compostos voláteis, fenólicos (ácido clorogênico), ácidos graxos, proteínas, açúcares, acidez, e degradação de parede celular dos grãos, com consequentes alterações em seus constituintes, e ainda algumas enzimas, cuja presença, teores e atividade, conferem ao café um sabor e aroma peculiares (Pimenta, 2003). No contexto do excedente de produção mundial, a qualidade do café tem sido considerada o principal critério de seleção no melhoramento dessa cultura (Thierry et al., 2006). A qualidade da bebida café, caracterizada por seu sabor e aroma, é influenciada por diversos fatores pré e pós-colheita que garantem a expressão final da qualidade do produto. A qualidade final da bebida está intrinsecamente relacionada à composição dos grãos torrados. O grau de torra afeta diretamente o sabor do café, definindo os vários compostos que serão extraídos durante a formação da bebida, diretamente associado com a cor do grão torrado, em condições normais de grãos de boa qualidade. Em termos da qualidade da bebida, o intervalo de temperatura entre 205°C a 220°C representa a temperatura de torra do “pico do sabor”, ou seja, onde se terá a melhor chance para sentir o caráter original do café (Melo, 2004). A importância econômica do café deixa claro que estudos relacionados à sua composição, detecção de fraudes e avaliação de sua qualidade são de suma importância (Moreira, Trugo, 1997), constituindo-se em pré-requisitos à comercialização, especialmente em um mercado cada vez mais globalizado, que controla com eficácia a qualidade dos produtos (ABIC, 2014). No Brasil há relatos de impurezas adicionadas ao café tais como cascas e paus, milho, cevada, trigoilho, açúcar mascavo e soja. A análise microscópica constitui em um método subjetivo e, conseqüentemente, a confiabilidade dos resultados é pequena, já que depende da experiência do analista e, por isso, está sujeita a erros humanos, além de ser demorada e onerosa (Assad et al., 2002). A espectroscopia é uma técnica de uso crescente, devido à sua rapidez, simplicidade e segurança, bem como a sua capacidade de medir vários atributos simultaneamente sem necessitar de métodos dispendiosos de preparo de amostras. Mais especificamente, os métodos de espectroscopia no visível, próximo (NIR) e faixa de infravermelho médio constituem-se em técnicas rápidas, de baixo custo e livre de produtos químicos sem a necessidade de processamento da amostra, e portanto, não destrutiva, que tem sido amplamente utilizada para detectar a composição química de alimentos, o que a torna adequada para ser implementada de forma rotineira (Pedro, Ferreira, 2005; Yan-De et al., 2007; Jing et al., 2010; Santos et al., 2012a). As técnicas analíticas vêm sendo cada vez mais, associadas a estudos quimiométricos, visando maximizar os resultados. Estes estudos, baseados na estatística, permitem avaliar a qualidade da matriz de forma planejada e detectar a existência de correlações entre diferentes perfis de matéria-prima, valendo-se de técnicas de agrupamento (Reis e Andrade, 1996). Visando atender a demanda de mercado na busca de métodos eficazes e rápidos para detecção e controle de fraudes do café torrado e moído, o presente trabalho tem como objetivo demonstrar o potencial da espectroscopia NIR associado à quimiometria, como método analítico para detecção de adulterações e estudo da qualidade em café.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de cafés considerados de boa qualidade foram selecionadas por meio de sua premiação nos Concursos Café Qualidade Paraná de 2012 e 2013, referentes às safras de 2011/2012 e 2012/2013 respectivamente. Após a coleta das amostras procedeu-se a moagem dos grãos crus em moedor (Arbel MCF55, São José do Rio Preto, Brasil) utilizando nitrogênio líquido como agente refrigerante, a fim de minimizar processos oxidativos e degradação térmica dos grãos crus. A amostra pulverizada foi posteriormente peneirada em granulometria de 22 *mesh* (Granutest, Paulínia, Brasil). A umidade das amostras foi determinada utilizando analisador de umidade por infravermelho (IV 2000, GEHAKA, SP, Brasil). As amostras classificadas como de torração clara foram torradas em torrador convencional e definidas segundo experiência em função da cor visual aparente. As amostras de adulterantes foram torradas de forma que não pudessem ser distinguidas de forma visual das amostras de café torradas. As medidas da coloração das amostras de cafés torrados premiados foram determinadas utilizando colorímetro Konica Minolta CR-400 (Quioto, Japão). Pesou-se 2,5 g de cada amostra, adicionou-se essa massa a uma célula de quartzo do tipo *spinning*, e procedeu-se a aquisição dos dados espectrais em espectrômetro NIR Foss® modelo XDS Rapid Analyser Content (Dinamarca). Após a leitura, realizou-se a criação de um banco de dados para amostras premiadas pela boa qualidade sensorial de cafés crus e torrados, amostras de adulterantes, amostra de cafés comerciais e desclassificadas no Concurso, consideradas de qualidade sensorial inferior. Os espectros NIR sem nenhum tratamento matemático prévio foram tratados por análises quimiométricas. As análises estatísticas multivariadas de componentes principais e de agrupamento hierárquico foram realizadas com o auxílio do *software* Statistica 8.0 Statsoft. Com relação ao concurso de 2012, foi possível a obtenção das amostras cruas. Já no concurso de 2013 foram obtidas as amostras cruas e torradas, com acesso à ordem de classificação das amostras premiadas no concurso Café Qualidade Paraná do ano de 2013.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, realizou-se a criação de um banco de dados espectral de infravermelho próximo (NIR), a partir de 41 amostras de cafés crus premiados pela boa qualidade sensorial dos Concursos Café Qualidade Paraná de 2012 e 2013,

realizado pela EMATER, e de uma mistura contendo quantidades iguais de todas as amostras analisadas (*blend*), a fim de se obter um espectro representativo, que descrevesse cafés crus de boa qualidade.

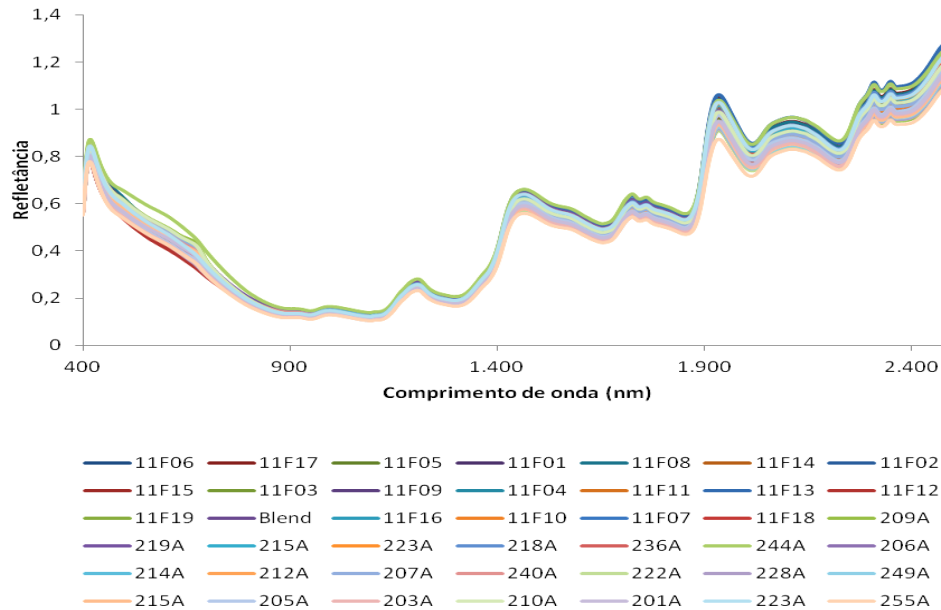


Figura 1. Espectros NIR referentes as 41 amostras de cafés crus premiados pela boa qualidade sensorial e de seu *blend*.

A partir da Figura 1, pode-se observar que todas as amostras analisadas apresentaram o mesmo perfil espectral, diferindo apenas na intensidade de algumas bandas, relativas à refletância de algumas faixas específicas de comprimento de onda.

Realizou-se o mesmo procedimento de aquisição de dados e criação de um banco de dados espectral para as amostras de cafés torrados premiados no Concurso Café Qualidade Paraná no ano de 2013. Os Espectros de infravermelho próximo puros referentes a estas amostras estão expressos na Figura 2.

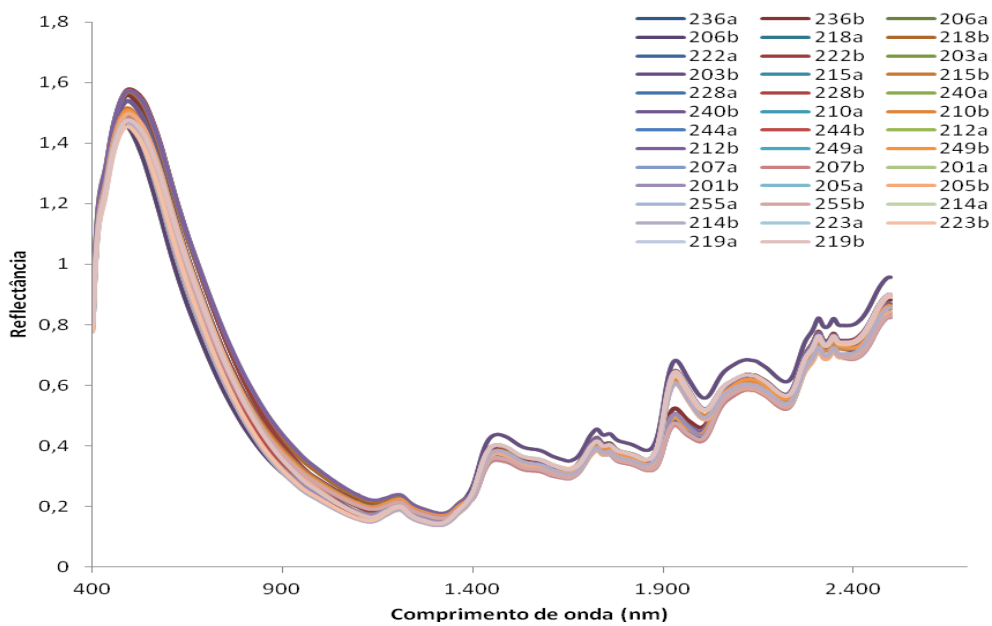


Figura 2. Espectros NIR das amostras de café torradas premiadas no concurso Café qualidade Paraná 2013.

Com relação à Figura 2, observa-se que todas as amostras de cafés torrados premiados tiveram o mesmo perfil espectral apresentando apenas diferenças nas intensidades relativas de algumas bandas. Comparando-se os espectros NIR da Figura 2 com os da Figura 1, referentes às amostras de café cru premiadas, observam-se mudanças com relação ao surgimento e na intensidade de algumas bandas, principalmente na região entre 400 a 1100 nm que podem ser atribuídas

a diferença de cor entre as amostras. Após o comprimento de onda de 1100 nm as diferenças entre os espectros das amostras crus e torradas surgiram principalmente devido às intensidades relativas entre as bandas, porém não mostraram o surgimento marcante de novas bandas características. Isto pode ser atribuído a torra clara, utilizada para análise sensorial, não propiciando assim menor formação de compostos de Maillard e reações de caramelização (Manzocco et al., 2000).

O teste de correlação entre os dados espectrais dos cafés premiados crus e torrados apresentaram elevados valores de coeficientes superiores a 0,9, permitindo a aplicação de técnicas de análise multivariada, visando uma melhor descrição da variância existente entre estes dados. A Figura 3 mostra o resultado da análise de componentes principais (ACP) dos dados espectrais referentes às amostras de cafés torrados premiados no Concurso Café Qualidade Paraná 2013. Para esta análise utilizou-se como variáveis os valores de refletância pura de cada amostra, compreendida entre 1990 a 2498 nm, pelo fato desta região apresentar maior possibilidade de diferenciação entre amostras de cafés torrados e adulterantes também torrados, que apresentam dificuldades na diferenciação visual e microscópica destes componentes.

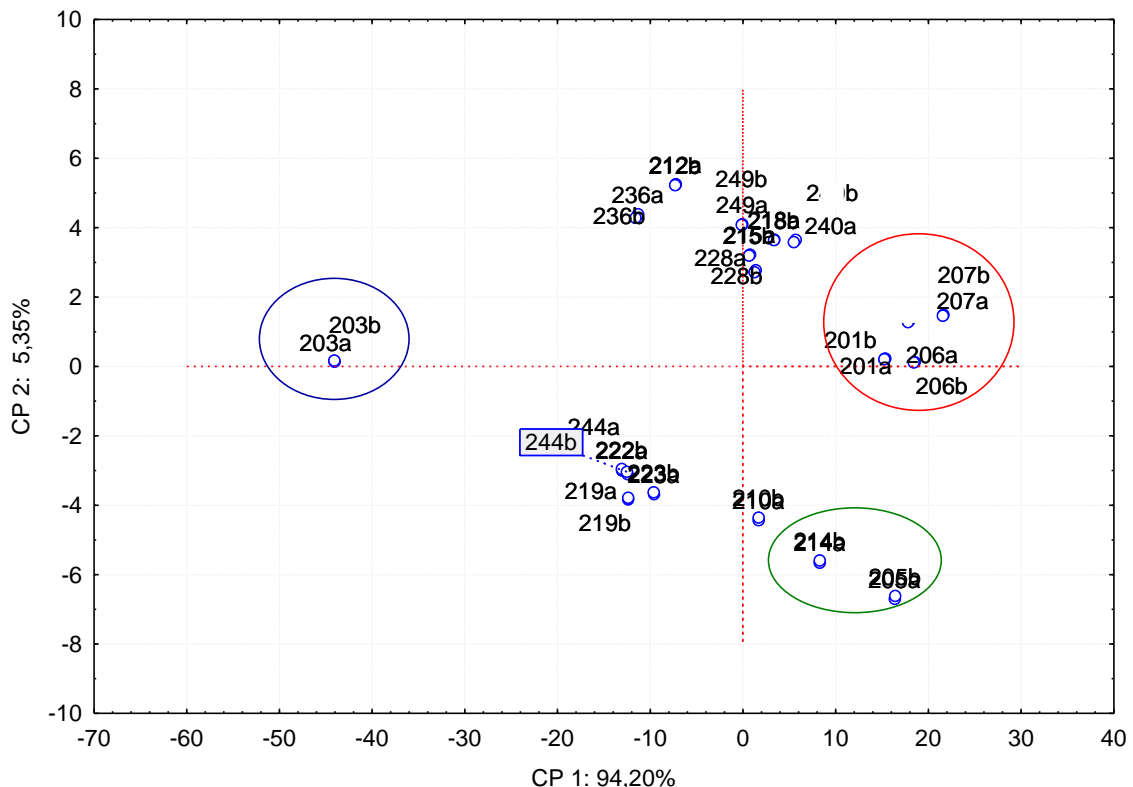


Figura 3. Projeção das variáveis no plano bidimensional referente aos dados espectrais das amostras de cafés torrados premiados com relação às suas refletâncias difusas obtidas entre os comprimentos de onda de 1990 a 2498 nm.

Com relação às amostras de cafés torrados premiados pode-se observar na Figura 3, que juntos os componentes principais 1 e 2 explicam 99,55% da variância dos dados. A amostra 203 foi a que apresentou maior distância no plano bidimensional em relação às demais, seguida pelas amostras 214 e 205. Com relação à classificação dos cafés no Concurso, as amostras 203, 214 e 205 não atingiram nota mínima para classificação, sendo, portanto desclassificadas por apresentarem qualidade inferior em relação às demais. Por outro lado, ainda na Figura 3, pode-se destacar que as amostras 201, 206 e 207, classificadas em 1º, 2º e 3º lugares, respectivamente, no Concurso Café Qualidade Paraná 2013, apresentaram-se relativamente próximas entre si no plano bidimensional, indicando que os espectros NIR das amostras permitem correlação com sua qualidade sensorial.

Depois da aquisição de dados espectrais das amostras de cafés premiados, testou-se o potencial da técnica para o auxílio na identificação de possíveis amostras adulteradas em sua composição, para isto, realizou-se a aquisição de dados espectrais NIR de amostras de adulterantes torrados, descritos na literatura como encontrados em amostras de cafés comerciais, e comparou-se com os obtidos a partir de amostras de café de boa qualidade (Figura 4).

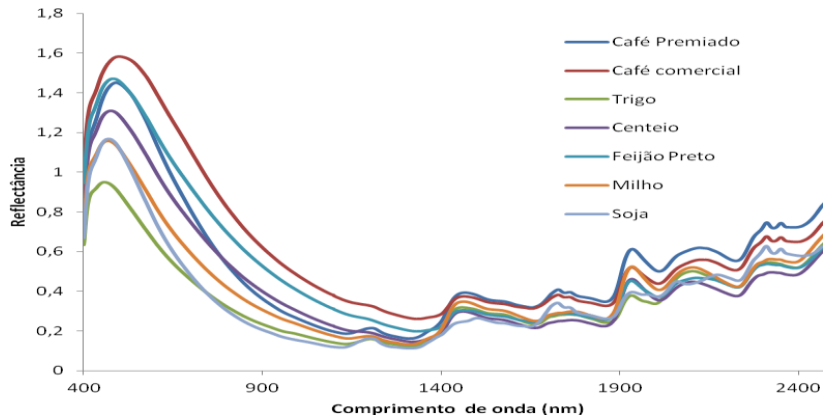


Figura 4. Comparação entre o espectro NIR de amostras torradas de cafés comerciais e premiados pela boa qualidade sensorial e de matrizes comumente utilizadas para adulteração

Realizou-se novamente um teste de correlação e observou-se que os valores dos coeficientes foram não nulos, sendo a região de maior potencial de diferenciação entre as amostras a acima de 1900 nm. A Figura 5 mostra o resultado da combinação de todas as análises de componentes principais, visando à distinção entre todas as matrizes estudadas, utilizando também como variáveis de análise, os valores de refletância de cada amostra obtidos entre 1990 a 2498 nm no espectrômetro NIR.

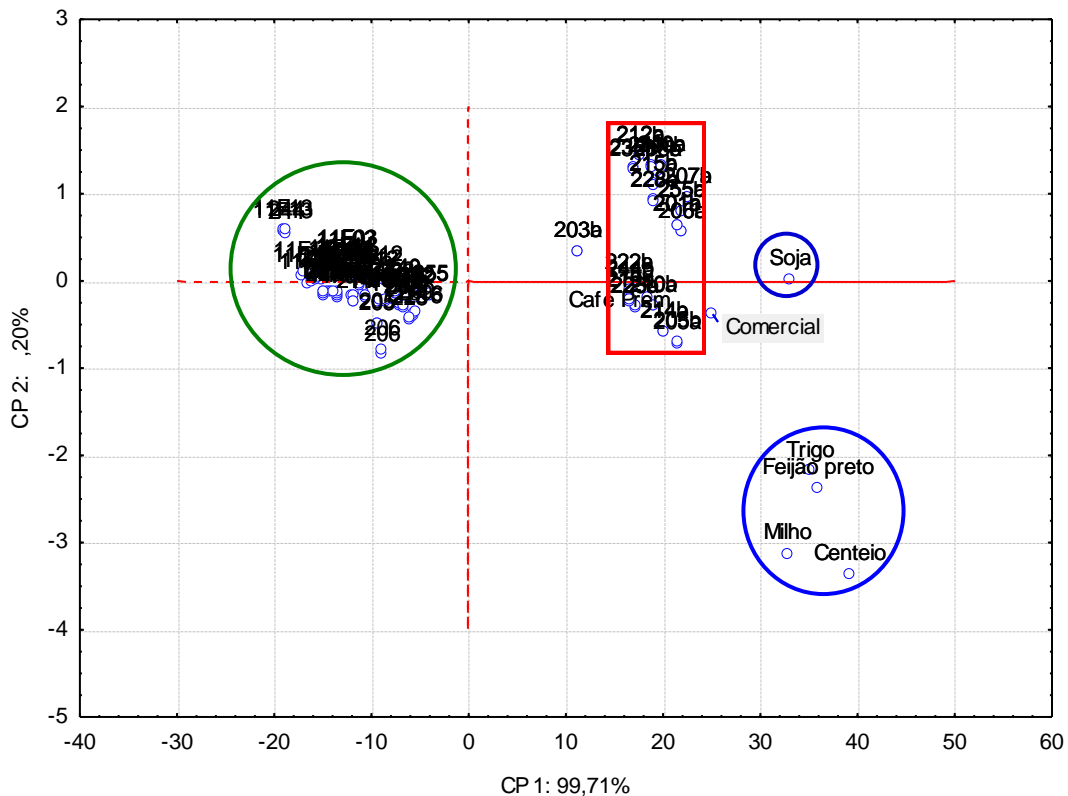


Figura 5. Projeção das diferentes matrizes no plano bidimensional por análise de componentes principais utilizando valores de refletância NIR entre 1990 a 2498 nm.

Observando a Figura 5, pode-se notar que juntos os componentes principais 1 e 2 explicam 99,91% da variância dos dados. Pode-se observar ainda que devido à aquisição e criação de banco de dados espectrais, foi possível separar e distinguir todas as matrizes (cafés premiados crus, círculo verde; cafés torrados premiados, retângulo vermelho e amostras de adulterantes, círculo azul) por análise multivariada, demonstrando o potencial da técnica NIR na possível identificação e distinção de amostras de café de boa qualidade sensorial de amostras de qualidade inferior ou possivelmente adulteradas.

CONCLUSÕES

1. Os espectros NIR das amostras mostraram possível correlação com suas respectivas classificações por análise sensorial.
2. Foi possível separar as diferentes matrizes de adulterantes, cafés crus e torrados premiados pela boa qualidade sensorial e cafés comerciais, com o auxílio da espectroscopia NIR associada a técnicas de análise multivariada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 17 jan. 2014.
- ASSAD, E.D.; CORREA, T.B.S.; CUNHA, S. A. R. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por meio de comportamento espectral de imagens digitais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.37, n.2, p.211-216, 2002.
- JING, M., CAI, W., SHAO, X. Quantitative determination of the components in corn and tobacco samples by using near-infrared spectroscopy and multiblock partial least squares. *Analytical Letters* 43 (12), 1910-1921, 2010.
- MANZOCCO, L.; CALLIGARIS, S.; MASTROCOLA, D.; NICOLI, M. C.; LERICI, C. R. Microstructure and nutritional. *Trends in Food Science and Technology*, Cambridge, v. 11, n. 9-10, p. 340-346, 2000.
- MELO, W. L. B. A importância da informação sobre o grau de torra do café e sua influência nas características organolépticas da bebida. Embrapa: Comunicado Técnico 58, São Carlos, 2004.
- MOREIRA, R.F.A.; TRUGO, L.C. Aplicação da cromatografia por exclusão e da cromatografia gasosa de alta resolução na análise do café. *Química Nova*, São Paulo, v.20, n.1, p.5-8, 1997.
- NABAIS, J.V.; CARROTT, P.; CARROTT, M. M. L. R.; LUZ, V.; ORTIZ, A. L. Influence of Preparation Conditions in the Textural and Chemical Properties of Activated Carbons from a Novel Biomass Precursor: The Coffee Endocarp. *Bioresource Technology*, v.99, p.7224-7231, 2008.
- OIC – ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ. Disponível em: <<http://www.ico.org>>. Acesso em: 22 janeiro de 2015.
- PEDRO, A.M.K.; FERREIRA, M.M.C.. Nondestructive determination of solids and carotenoids in tomato products by near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Analytical Chemistry* 77, 2505–2511. 2005.
- PIMENTA, C.J. Qualidade de café. Lavras: UFLA. 304p., 2003.
- RAMOS W. O mercado interno e a qualidade do café (entrevista) EPAMIG - Informe Agropecuário, v.18, n.187, p.73-76, 1997.
- REIS, C.; ANDRADE, J. C. Planejamento Experimental para Misturas Usando Cromatografia em Papel. *Química Nova*, São Paulo, v. 19, n. 3, 1996.
- Santos, K. M.; Moura, M. F. V.; Azevedo, F. G.; Lima, K. M. G.; Raimundo Jr., I. M.; Pasquini, C. Classification of Brazilian Coffee Using Near-Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration. *Analytical Letters* 45, (7) 774-781. 2012b.
- THIERRY LEROY, FABIENNE RIBEYRE, BENOÎT BERTRAND, PIERRE CHARMETANT, MAGALI DUFOUR, CHRISTOPHE MONTAGNON, PIERRE MARRACCINI AND DAVID POT. Genetics of coffee quality. *Brazil Journal of Plant Physiology*, v.18, n., p.229-242, 2006.
- YAN-DE, L., YI-BIN, Y., XIAPING, F. AND GUI SAN, L. Experiments on predicting sugar content in apples by FT-NIR technique. *Journal of Food Engineering* 80, 986–989. 2007.