

Universidade Federal de Alfenas
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ



Desenvolvimento de Metodologia Analítica para a Determinação de
Adulterantes em Café por Termogravimetria e Quimiometria

Lucas Henrico Pereira

Alfenas/MG

2019

Lucas Henrico Pereira

Desenvolvimento de Metodologia Analítica para a Determinação de
Adulterantes em Café por Termogravimetria e Quimiometria

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química pela Universidade Federal
de Alfenas.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Marcello Garcia Trevisan

Co-Orientador: Dr. Tiago Augusto Catelani

Alfenas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

Pereira, Lucas Henrico.
Desenvolvimento de Metodologia Analítica para a
Determinação de Adulterantes em Café por Termogravimetria e
Quimiometria / Lucas Henrico Pereira. – Alfenas/MG, 2019.
79 f.: il. -

Orientador(a): Marcello Garcia Trevisan.
Dissertação (mestrado em Química) - Universidade Federal de
Alfenas, 2019.
Bibliografia.

1. Café. 2. Quimiometria. 3. Análise Termogravimétrica. I.
Trevisan, Marcello Garcia. II. Título.

LUCAS HENRICO PEREIRA

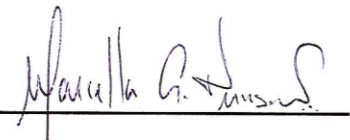
“Desenvolvimento de Metodologia Analítica para a Determinação de Adulterantes em Café por Termogravimetria e Quimiometria.”

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovado em: 21 / 11 / 2019

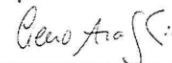
Prof. Dr. Marcello Garcia Trevisan - UNIFAL

Assinatura:



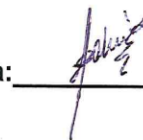
Prof. Dr. Cícero Flávio Soares Aragão - UFRN

Assinatura:



Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida - UNIFAL

Assinatura:



Dedico este trabalho aos meus pais Aloisio e Rosana à minha irmã Hellen.

Ao meu Orientador e Co-Orientador Marcello Trevisan e Tiago Catelani, por tornar possível a conclusão desse trabalho.

E a todos meus amigos e familiares que estiveram comigo nessa etapa

Agradecimento

Durante o caminho para essa conquista tive muitas experiencias, aprimorei minha visão e conhecimento.

Aprendi a conviver, a não desistir de lutar, a tentar novamente, a superar e a surpreender, então assim agradeço:

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pela sabedoria adquirida e pela forma e persistência renovada a cada dia.

Aos meus pais, Aloisio e Rosana os quais me inspiraram sempre a prosseguir buscando meus ideais e a não desistir diante dos obstáculos encontrados pelo caminho. À minha irmã Hellen, pelo apoio durante esta caminhada, principalmente nos momentos difíceis. Aos meus avós, tios e primos, que sempre me apoiaram e acreditaram em meus sonhos e também os que já não estão entre nós, mas que fizeram parte desta conquista.

Descobri que não só, envolvi, mas fui absorvido por tamanho entusiasmo e empenho, e tendo a sensação, hoje, de que tudo que foi escolhido teve um proposito para o crescimento.

Aos amigos, que firmam parte desta conquista diretamente ou indiretamente ao meu lado, torcendo e sonhando junto por esta realização e chegando este dia tão esperado.

Aos meus orientadores, Marcello Trevisan e Tiago Catelani, pela paciência, apoio e orientação no desenvolvimento desse trabalho.

Ao grupo LacFar, pelo convívio diário, apoio para esta realização.

À UNIFAL, o Programa de Pós-Graduação em Química e a CAPES, CNPq e FINEP pelo financiamento do trabalho.

Obrigado!!

“Mas como sabem pode-se encontrar a felicidade mesmo nas horas mais sombrias, se a pessoa lembrar de ascender a luz”.

“Daqui a um tempo teremos que escolher entre o que é certo e o que é fácil”.

Alvo Dumbledore

Resumo

O Brasil é o país com maior produção e exportação de grãos de café, sendo um produto mundialmente consumido e com altos valores econômicos. Desta maneira pode sofrer algum tipo de adulteração de forma fraudulenta ou acidental. As adulterações fraudulentas caracterizam-se pela utilização de produtos mais baratos e que sejam difíceis sua detecção pelo consumidor. Os principais adulterantes que podem ser encontrados na mistura com o café são o milho, centeio, arroz, cevada, trigo e também cascas e paus provenientes do benefício do café, devido ao baixo custo econômico, certa similaridade com o café e a grande disponibilidade. Diversas técnicas já são utilizadas para a detecção de tais adulterantes, bem como a espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica e cromatografia líquida de alta eficiência. Dentre as análises térmicas a mais utilizada é a calorimetria exploratória diferencial. Portanto o presente trabalho teve como objetivo determinar a adulteração em amostra de café pela técnica de análise termogravimétrica, associado aos métodos quimiométricos. A análise Termogravimétrica (TG) é uma técnica na qual determina a perda de massa ou ganho de massa ou percentual de massa em função da temperatura ou do tempo. As amostras foram preparadas em várias misturas contendo casca e palha de café e milho. Estes materiais foram torrados, moídos e preparados em diferentes proporções (1%, 2%, 3%, 5%, 8%, 10%, 12%, 15%, 18%, 20%, 22%, 25%, 28%, 30%, 32%, 35%, 38%, 40%, 42%, 45%, 48%, 50%) (m/m) com o pó de café. Os estudos de degradação térmica desses materiais foram realizados em TG, para a realização das análises as atmosferas empregadas foram em nitrogênio e ar sintético. Para quantificar o nível de adulteração, foram construídos modelos PLS (Partial Least Squares) utilizado o software Matlab. Os resultados dos erros de calibração para atmosfera de gás nitrogênio (milho 2,34, casca 3,91 e palha 3,57), erros de predição (milho: 2,63, casca 1,40, palha 7,70), variáveis latentes (milho 4, casca 3, palha 4) e os erros de calibração para atmosfera de ar sintético (milho 2,54, casca 3,56, palha 2,66), variáveis latentes (milho 4, casca 5, palha 4) com a aplicação dos modelos quimiométricos, foi possível confirmar os resultados anteriores obtidos pela técnica de termogravimetria e, desta forma, a ferramenta quimiométrica PLS é promissora para o estudo da adulteração em amostras de café por vários adulterantes.

Palavras Chaves: Café, Quimiometria, Análise Termogravimétrica.

Abstract

Brazil is the country with largest production and export of coffee beans, being a globally consumed product with high economic values. This way may be tampered with in a fraudulent or accidental manner. Fraudulent tampering is characterized by the use of cheaper products that are difficult for consumers to detect. The main adulterants that can be found in the coffee mix are corn, rye, rice, barley, wheat and also husks and straw for the coffee benefit, due to the low economic cost, some similarity with coffee and the high availability. Several techniques are already used for the detection of such adulterants, as well as infrared spectroscopy, electron microscopy, high performance liquid chromatography. Among the most used thermal analysis is the differential scanning calorimetry. Therefore, the present work aimed to determine the adulteration in coffee samples by thermogravimetric analysis technique, associated with chemometric methods. Thermogravimetric (TG) analysis is a technique in which determine mass loss or mass gain or mass percentage as a function of temperature or time. The samples were prepared in various mixtures containing the main contaminants such different proportions (1%, 2%, 3%, 5%, 8%, 10%, 12%, 15%, 18%, 20%, 22%, 25%, 28%, 30%, 32%, 35%, 38%, 40%, 42%, 45%, 50%) (w / w) with coffee powder. The thermal degradation studies of these materials were performed in TG, to perform the analyzes the atmospheres employed were in nitrogen and synthetic air. To quantify the level of tampering, PLS (Partial Least Squares) models were built using the Matlab software. Results of calibration errors for nitrogen gas atmosphere (corn 2.34; husk 3.91; straw 3.57), prediction errors (corn 2.63; husk 1.40; straw 7.70), latent variables (corn 4; husk 3; straw 4) and calibration errors for synthetic air atmosphere (corn 2.54; husk 3.56; straw 2.66), latent variables (corn 4; husk 5; straw 4) with the application of chemometric models, it was possible to confirm the previous results obtained by the technique, thermogravimetry and thus the PLS chemometric tool is promising for the study of adulteration in adulterated coffee samples.

Keywords: Coffee, Chemometrics, Thermogravimetric Analysis.

Lista de Figuras

Figura 1: Área de produção de café no território brasileiro.....	20
Figura 2: Representação esquemática da decomposição em variáveis latentes das matrizes X e Y para o modelo PLS.....	30
Figura 3: Café: a. antes da torra; b. durante a torra; c. após a torra e moagem.....	36
Figura 4: Milho: a. antes da torra; b. durante a torra; c. após a torra e moagem.....	36
Figura 5: Casca: a. antes da torra; b. durante a torra; c. após a torra e moagem.....	36
Figura 6: Palha Melosa: a. antes da torra; b. durante a torra; c. após a torra e moagem.....	37
Figura 7: a. Curva de TG da amostra de café torrado em gás N ₂ ; b. Curva de DTG da amostra de café torrado em gás N ₂ ; c. Curva de TG da amostra de café cru em gás N ₂ ; d. Curva de DTG da amostra de café cru em gás N ₂ ; e. Curva de TG da amostra de café descafeinado em gás N ₂ ; f. Curva de DTG da amostra de café descafeinado em gás N ₂	38
Figura 8: a. Curva de TG da amostra de milho torrado em gás N ₂ ; b. Curva de DTG da amostra de milho torrado em gás N ₂ ; c. Curva de TG da amostra de milho cru em gás N ₂ ; d. Curva de DTG da amostra de milho cru em gás N ₂	39
Figura 9: a. Curva de TG da amostra de casca torrado em gás N ₂ ; b. Curva de DTG da amostra de casca torrado em gás N ₂ ; c. Curva de TG da amostra de casca cru em gás N ₂ ; d. Curva de DTG da amostra de casca cru em gás N ₂	40
Figura 10: a. Curva de TG da amostra de palha melosa torrado em gás N ₂ ; b. Curva de DTG da amostra de palha melosa torrado em gás N ₂ ; c. Curva de TG da amostra de café palha melosa em gás N ₂ ; d. Curva de DTG da amostra de palha melosa cru em gás N ₂	40
Figura 11: a. Curva de TG das amostras puras torradas em gás N ₂ ; b. Curva de DTG das amostras puras torradas em gás N ₂ ; c. Curva de TG das amostras cru em gás N ₂ ; d. Curva de DTG das amostras cru em gás N ₂	41
Figura 12: a. Curva de DTG das misturas café com milho em ar N ₂ ; b. Ajuste do modelo de regressão PLS para café com adulterante milho utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada predição.	43

Figura 13: a. Curva de DTG das misturas café com casca em ar N ₂ ; b. Ajuste do modelo de regressão PLS para café com adulerante casca utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada predição.....	45
Figura 14: a. Curva de DTG das misturas café com palha melosa em ar N ₂ ; b. Ajuste do modelo de regressão PLS para café com adulerante palha melosa utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada predição.....	46
Figura 15: Espectro na região do Infravermelho do Café cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.....	47
Figura 16: Espectro na região do Infravermelho do Milho cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.....	48
Figura 17: Espectro na região do Infravermelho do Casca cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.....	48
Figura 18: Espectro na região do Infravermelho do Palha Melosa cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.....	49
Figura 19: a. Curva de TG da amostra de café torrado em gás ar sintético; b. Curva de DTG da amostra de café torrado em gás ar sintético; c. Curva de TG da amostra de café cru em gás ar sintético; d. Curva de DTG da amostra de café cru em gás ar sintético; e. Curva de TG da amostra de café descafeinado em gás ar sintético; f. Curva de DTG da amostra de café descafeinado em gás ar sintético.....	53
Figura 20: a. Curva de TG da amostra milho torrado em gás ar sintético; b. Curva de DTG da amostra milho torrado em gás ar sintético; c. Curva de TG da amostra milho cru em gás ar sintético; d. Curva de DTG da amostra milho cru em gás ar sintético.....	54
Figura 21: a. Curva de TG da amostra casca torrada em gás ar sintético; b. Curva de DTG da amostra casca torrada em gás ar sintético; c. Curva de TG da amostra casca cru em gás ar sintético; d. Curva de DTG da amostra casca cru em gás ar sintético.....	54

Figura 22: a. Curva de TG da amostra palha melosa torrada em gás ar sintético; b. Curva de DTG da amostra palha melosa torrada em gás ar sintético; c. Curva de TG da amostra palha melosa cru em gás ar sintético; d. Curva de DTG da amostra palha melosa cru em gás ar sintético.....	55
Figura 23: a. Curva de TG das amostras puras torradas em ar sintético; b. Curva de DTG das amostras puras torradas em ar sintético; c. Curva de TG das amostras puras crus em ar sintético; d. Curva de DTG das amostras puras crus em ar sintético.....	56
Figura 24: a. Curva de DTG das misturas café com milho em ar sintético; b. Ajuste do modelo de regressão PLS para café com adulterante milho utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada predição.....	57
Figura 25: a. Curva de DTG das misturas café com casca em ar sintético; b. Ajuste do modelo de regressão PLS para café com adulterante casca utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada predição.....	58
Figura 26: a. Curva de DTG das misturas café com palha melosa em ar sintético; b. Ajuste do modelo de regressão PLS para café com adulterante palha melosa utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada predição.....	60
Figura 27: Espectro na região do Infravermelho do Café cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.....	62
Figura 28: Espectro na região do Infravermelho do Milho cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.....	63
Figura 29: Espectro na região do Infravermelho do Casca cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.....	63
Figura 30: Espectro na região do Infravermelho do Palha Melosa cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.....	64

Lista de Tabelas

Tabela 1: Limites de contaminantes inorgânicos.....	18
Tabela 2: Composição química do Café torrado.....	21
Tabela 3: Composição química do Milho.....	22
Tabela 4: Composição química da Casca do Café.....	23
Tabela 5: Fatores que afetam a curva de TG.....	25
Tabela 6: Parâmetros de modelo de regressão PLS para café com adulterante milho utilizando dados de DTG.....	44
Tabela 7: Parâmetros de modelo de regressão PLS para café com adulterante casca utilizando dados de DTG.....	45
Tabela 8: Parâmetros de modelo de regressão PLS para café com adulterante milho utilizando dados de DTG.....	47
Tabela 9: Parâmetros de modelo de regressão PLS para café com adulterante casca utilizando dados de DTG.....	58
Tabela 10: Parâmetros de modelo de regressão PLS para café com adulterante palha melosa utilizando dados de DTG.....	59
Tabela 11: Parâmetros de modelo de regressão PLS para café com adulterante palha melosa utilizando dados de DTG.....	60

Lista de Abreviaturas

DRIFTS: Espectroscopia por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier
DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG: Termogravimetria Derivada
ESI-MS: Espectrometria de Massa com ionização por eletro spray
FT-IR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
ICP-OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma indutivamente acoplado
LD: Limite de Detecção
LQ: Limite de Quantificação
LV: Variável Latente
NIR: Infravermelho Próximo
PCR: Regressão por Componentes Principais
PLS: Mínimos Quadráticos Parciais
PLS-DA: Análise Discriminante por Mínimos Quadráticos Parciais
RMSE: Erro Quadrático Médio
RMSEC: Erro Quadrático Médio de Calibração
RMSECV: Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada
RMSEP: Erro Quadrático Médio de Predição
SEL: Seletividade
SEN: Sensibilidade
TG: Termogravimetria

Sumário

1. Introdução	15
2. Revisão de Literatura	17
2.1 Adulteração.....	17
2.2 Café.....	19
2.2.1 Principais Adulterantes encontrados no café.....	22
2.3 Análise Termogravimétrica.....	24
2.3.1 Aplicações Termogravimétricas.....	26
2.4 Métodos Quimiométricos e Parâmetro de Validação.....	27
2.4.1 Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	29
2.4.2 Parâmetro de Validação.....	32
3. Objetivo	33
3.1 Objetivo Geral.....	33
3.2 Objetivos Específico.....	33
4. Materiais e Métodos	34
4.1 Preparo das Amostras.....	34
4.2 Determinação dos Adulterantes Presentes na amostra de café.....	34
4.2.1 Análise Termogravimétrica.....	34
4.2.2 Construção dos Modelos Multivariados e Parâmetro de Validação.....	35
4.3 Determinação do Evento para as Amostras.....	35
5. Resultados e Discussão	36
5.1 Preparo das Amostras.....	36
5.2 Análise Termogravimétrica.....	37
5.2.1 Análise Termogravimétrica utilizando como Gás de Arraste o Nitrogênio.....	37
5.2.1.1 Determinação dos Eventos Térmicos de Desidratação.....	47
5.2.2 Análise Termogravimétrica utilizando como Gás de Arraste o ar Sintético.....	51
5.2.2.1 Determinação dos Eventos Térmicos de Desidratação.....	62
6. Conclusão	67
Referência Bibliográfica	68

1. Introdução

A adulteração de produtos alimentícios foi identificada a partir do século XVIII, dessa maneira houve a necessidade de desenvolver estudos para a detecção destas adulterações, desse modo foram desenvolvidos procedimentos analíticos para identificação desta temática (TAVARES, 2012).

Os produtos alimentícios que possuem altos valores econômicos, tais como o leite, o pescado, as carnes e o café, possui características físicas nas quais favorecem as fraudes, essas características pode ser exemplificadas como o adicionamento de outros produtos com valores econômicos inferiores a aqueles que tem a intenção de adulterar, e a dificuldade do consumidor identificar tais adulterantes. Dessa forma, a detecção da adulteração fraudulenta de alimentos é de grande interesse para a indústria e as autoridades reguladoras, que exigem métodos laboratoriais adequados para o monitoramento da qualidade e da segurança alimentar dos produtos (ELLIS, 2015).

O Brasil é o maior produtor e exportador de café no mundo, sendo um produto de grande comercialização no mercado nacional e internacional, tal que é uma bebida consumida por diversas classes devido ao seu aroma e sabor típico, e também possui efeitos fisiológicos benéficos a saúde (ABIC, 2017).

Para se adequar as exigências dos consumidores, são realizados pelo Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (**INMETRO**) ensaios que procuram avaliar a pureza das amostras de café, ou seja, verificar a presença de impurezas e a incidência de substâncias estranhas adicionadas ao produto com o propósito de fraudá-lo, as chamadas "misturas". A presença de uma quantidade excessiva de cascas, por exemplo, modifica, sensivelmente, o aspecto e o aroma do café puro (INMETRO,1998).

A determinação da legitimidade alimentar, é um quesito muito importante na segurança e no controle de qualidade alimentício. Os testes de autenticidade é um critério de qualidade para ingredientes alimentícios e os alimentos, isso se resulta em proteção legislativa de alimentos. Assim, há uma grande necessidade de técnicas padronizadas para autenticação de alimentos. Os testes de autenticidade, não servem apenas para consumidores; as partes interessadas incluem indústrias de alimentos que estão buscando a oportunidade de garantir a conformidade de seus produtos alimentares e a marca. (DANEZIS, 2016).

Vários procedimentos analíticos têm sido propostos para a detecção de fraudes em café, empregando as técnicas, tais como: microscopia eletrônica, cromatografia (líquida e gasosa),

espectrometria de massa, espectroscopia no infravermelho (médio, próximo e transformada de Fourier), ressonância magnética nuclear (SYAHARIZA, 2005), espectroscopia de absorção molecular (UV-VIS) (SOUTO, 2015), voltametria de pulso diferencial (MORAIS, 2019), eletroforese capilar (DANIEL, 2017), calorimetria exploratória diferencial (BRONDI, 2017) e espectroscopia Raman por imagem (SABIN, 2012).

Na Termogravimetria é monitorada a variação de massa por uma termobalança em função da temperatura ou tempo de maneira controlada. A variação na massa é representada em percentual, possibilitando a comparação de várias curvas em um eixo normalizada. A DTG que é a derivada primeira da curva TG em função da temperatura ou tempo, fornece dados sobre a razão da mudança de massa em relação ao tempo (dm/dt) (IONASHIRO, 2014).

A espectroscopia de infravermelho (IR) é uma ferramenta não destrutiva e não invasiva que fornecem informações sobre a composição molecular, estrutura e interações dentro de uma amostra. Essa técnica mede os níveis de energia vibracional, que estão associados às ligações químicas na amostra. O espectro da amostra é característico, como uma impressão digital, e a espectroscopia vibracional é usada para identificação, caracterização, elucidação da estrutura, monitoramento de reação, controle de qualidade e garantia de qualidade. A espectroscopia de infravermelho encontrou uma ampla variedade de aplicações na análise da qualidade de alimentos (ROPODI, 2016).

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e aplicar uma metodologia analítica para a determinação de adulterantes em café utilizando técnica de Análise Termogravimétrica a partir das curvas de DTG e a quantificação foi realizada utilizando mínimos quadráticos parciais (PLS) através do software Matlab.

2. Revisão de Literatura

2.1 Adultrações

Existem dois tipos de adultração: a adultração por alteração ou adultração ocasionada pelo ambiente, em que estes fatores são ocasionais pela luz, umidade, temperaturas extremas, que levam a modificações sensoriais e o estado sanitário do produto, podendo surgir por erro na obtenção da matéria prima, processamento, preservação e embalagem. E adultração por falsificação, quando se introduz produtos diferentes ao da matéria prima, visando o aumento da quantidade do produto levando o consumidor ao erro de forma direta e capciosa na sua comercialização (REIS, 2013).

As adultrações em alimentos, visando sempre conferir maiores lucros, procuram ocultar ou mascarar as más condições estruturais e sanitárias dos produtos, e atribuir-lhes requisitos que não possuem (EVANGELISTA, 1998).

As adultrações em café podem ocorrer de forma fraudulenta ou acidental. As fraudes são feitas com produtos mais baratos e materiais que são difíceis de serem detectados pelo consumidor, desde que estejam com o mesmo grau de torração do café. Estas substâncias são mascaradas pela adsorção do óleo e aderência das partículas mais finas do pó de café à sua superfície, tornando-se difícil seu reconhecimento, sendo, então, necessária a utilização de técnicas analíticas adequadas. Nesse sentido, a química analítica tem desenvolvido um papel de grande importância no desenvolvimento de metodologias para a identificação de adulterantes presentes no café, e, aliada às ferramentas quimiométricas, fornecem informações para um controle de qualidade dos alimentos (NOGUEIRA, 2006).

Obviamente, a quantidade de adulterante está em um intervalo de um mínimo que torna a fraude comercialmente vantajosa até um limite depois que se torna evidente (DANIEL, 2017). As plantas de café industriais geralmente assam o café e os adulterantes juntos, em crescentes de níveis de torrefação (leve, médio, médio-escuro ou escuro), o que afeta diretamente a qualidade do produto, especialmente as características sensoriais da bebida (SOUTO, 2015).

Os principais materiais utilizados para fraudar café são o milho, centeio, cevada e o trigo, também cascas e paus provenientes do beneficiamento do café, devido ao custo econômico baixo, certa similaridade com o café e a grande disponibilidade (BRONDI, 2017).

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

Instrução Normativa, o percentual máximo em conjunto de impureza (cascas e paus), sedimentos (pedras, torrões e areias) e materiais estranhos (milho, centeio, açúcar, cevada, semente de açaí, etc.) permitido no grão de café torrado e moído é de 1,3%. Isoladamente, o percentual de substâncias estranhas permitido no café é de 0,1%. Quando forem detectados níveis de impureza acima de 1%, o café será considerado “fora do tipo” e, se o conjunto de impureza for igual ou superior a 1,3%, o café será desclassificado (ANVISA, 2013). A qualidade dos grãos de café, o sabor, a quantidade de imperfeições, o nível de torrefação e o processo de moagem incidem sobre o produto final. Por estas razões, e levando em conta que a adição de adulterantes não pode ser facilmente detectada após a torrefação e moagem, a determinação da adulteração de café torrado é altamente complexa (TOCI, 2016).

No café admite-se a presença de elementos metálicos e não metálicos, dentro de limites estabelecidos. Os níveis de contaminantes inorgânicos deverão ser os mais baixos possíveis, devendo prevenir-se a contaminação do alimento na fonte, aplicar a tecnologia mais apropriada na produção, manipulação, armazenamento, processamentos e envase, de forma a evitar que o alimento contaminado seja comercializado ou consumido. Quando são aplicados os limites estabelecidos pela ANVISA aos produtos alimentícios desidratados ou secos, diluídos, transformados ou compostos por um ou mais ingredientes, deve-se considerar o seguinte:

- a) as mudanças de concentração do contaminante decorrentes dos processos de desidratação, secagem ou diluição;
- b) as mudanças de concentração do contaminante decorrentes dos processos de transformação;
- c) as proporções relativas dos ingredientes no produto;
- d) O limite de quantificação (ANVISA, 2013).

A Tabela 1 mostra alguns elementos inorgânicos e seus respectivos limites permitidos em café (mg/kg):

Tabela 1- Limites de contaminantes inorgânicos

	Elemento	mg/kg
Café torrado em grão e pó	Arsênio	0,20
	Chumbo	0,50
	Cádmio	0,10
Café solúvel em pó ou granulado	Arsênio	0,50
	Chumbo	1,00
	Cádmio	0,20

Fonte: Ministério da Saúde Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2013).

Segundo Souto, (2015) O controle de qualidade da bebida depende dos seus atributos básicos (aroma, sabor, corpo e acidez), que tradicionalmente são avaliados por provadores habilidosos. No entanto, esta avaliação sensorial humana é marcadamente imparcial e pouco confiável.

2.2 Café

A planta de café é originária da Etiópia, centro do continente Africano, onde ainda faz parte da vegetação natural. Foi a Arábia, o país no qual foi responsável pela propagação da cultura de plantio do café. A palavra café não é originária da Kaffa, local de origem da planta e sim da palavra árabe qahwa, que significa vinho. Por esse motivo, o café era conhecido como “vinho da Arábia”, quando chegou à Europa no século XIV (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ, 2019).

Os manuscritos mais antigos mencionam que no Yêmen o consumo era o fruto in natura, somente no século XVI, na Pérsia, os primeiros grãos de café foram torrados para se transformar na bebida que hoje é conhecida (ABIC, 2019).

A partir de 1615, o café começou a ser saboreado no continente Europeu, trazido por viajantes em suas frequentes viagens ao oriente. Até o século XVII, somente os árabes produziam o café. Os alemães, franceses e italianos procuravam desesperadamente uma maneira de desenvolver o plantio em suas colônias. Mas foram os holandeses que conseguiram as primeiras mudas e as cultivaram nas estufas do jardim botânico de Amsterdã, fato que tornou a bebida do café uma das mais consumidas no continente na época, passando a fazer parte definitiva dos hábitos dos europeus (ABIC, 2019).

Com as experiências holandesas e francesas, o cultivo do café foi levado para outras colônias. O crescente mercado consumidor europeu propiciou a expansão do plantio em países africanos e a sua chegada ao Novo mundo. O café chegou ao Suriname, Cuba, São Domingos, Porto Rico e as Guianas. Foi por meio das Guianas que o café chegou ao norte do Brasil. Desta maneira, o segredo árabe se espalhou para todo o mundo (ABIC, 2019).

O café chegou ao norte brasileiro, mais precisamente em Belém em 1727, trazido da Guiana Francesa. Já naquela época o café possuía grande valor comercial. Devido as nossas condições climáticas, o cultivo de café se espalhou rapidamente, com a produção voltada somente para o mercado interno. Em um espaço relativamente de curto tempo, passou a ser o segundo produto-

base da economia interna. Desenvolveu-se com total independência, ou seja, apenas com recursos nacionais, sendo, afinal, a primeira realização exclusivamente brasileira que visou a produção de riquezas (ABIC, 2019).

Por quase um século, o café foi a grande riqueza brasileira e as dívidas geradas pela economia cafeeira aceleraram o desenvolvimento e o inseriram nas relações internacionais de comércio. A cultura do café ocupou vales e montanhas, possibilitando o desenvolvimento de cidades e dinamização de importantes centros urbanos por todo o interior do estado de São Paulo, sul de Minas Gerais e norte do Paraná. Ferrovias foram construídas para permitir o escoamento da produção, substituindo o transporte animal e impulsionando o comércio inter-regional de outras importantes mercadorias (ABIC, 2019).

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo responsável por 30% do mercado internacional, e também o segundo maior consumidor. Diante de diversos climas, altitudes e tipos de solo, os produtores brasileiros obtêm variados padrões de qualidades e aromas, entre as duas espécies cultivadas, arábica e robusta, os quais apresentam uma grande variedade de linhagens. Na figura 1 apresenta as áreas de produção cafeeiras estão concentradas em quase todo país, onde se destacam os estados produtores: Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo e Paraná, Bahia e Rondônia (ABIC, 2017).



Figura 1: Área de produção de café em território brasileiro.

Fonte: ABIC, 2017

A qualidade do café é definida por conjuntos de atribuições químicas, físicas, sensoriais e higiênico-sanitário que proporciona prazer e segurança aos seus consumidores ao degustá-los. A composição química do grão de café é influenciada por vários fatores ambientais, culturais e genéticos, bem como pelos métodos de colheita, torrefação, moagem, armazenamento e processamento, que afetam diretamente a qualidade (TAVARES, 2012). O café contém

ingredientes minerais como Ca, K, Fe, P, Ni, Mg e Cr, polifenóis, cafeína, melanoidinas, carboidratos, dentre outros. Essas características afetam o custo do café industrializado (NUHU, 2014). Segundo Szymczycha-Madeja (2014), em seu trabalho desenvolveu uma metodologia para a determinação de elementos em café pela técnica de ICP-OES e a partir dos resultados obtidos foram encontrados os seguintes elementos: Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr e Zn.

O sabor característico do café como bebida é proveniente do grão, estando diretamente relacionado com as variedades e influenciado por tratos agrícolas, processo de secagem, fermentação, torrefação, moagem e envase. (CAIXETA, 1999). Os compostos químicos dos grãos são reflexos de uma série de atributo que, somados, conferem ao café sabor e aroma peculiares (MALTA, 2003). Pode-se dizer ainda, que o sabor da bebida é o critério mais importante para avaliação a qualidade do café e está fortemente relacionado à preferência do consumidor (FARAH, 2006).

A composição química do café torrado varia com a espécie e o grau de torração, desta forma se encontra a composição na tabela 2.

Tabela 2- Composição química do café

Constituintes químicos	Percentuais (m/m)	
	Grão Cru	Grão Torrado
Minerais	3,0-4,2	3,5-4,5
Cafeína	0,9-1,2	~1,0
Trigonelina	1,0-1,2	0,5 – 1,0
Cinzas	3,0-4,2	3,0 – 4,5
Ácido clorogênico total	5,5-8,0	1,2 – 2,3
Outros ácidos	1,5-2,0	1,0 – 1,5
Sacarose	6,0-8,0	0,0
Açúcares redutores	0,1-1,0	0,2 – 0,3
Oligossacarídeos	6,0-8,0	0-3,5
Polissacarídeos total	50,0-55,0	24,0 – 39,0
Proteínas	11,0-13,0	13,0 – 15,0
Aminoácidos	2,0	0,0
Lipídeos	12,0-18,0	14,5 – 20,0
Sólidos solúveis	23,8-27,3	26,8 – 30,1

Fonte: Rosa (2010); Tavares (2012).

Os açúcares também estão relacionados com a qualidade da bebida e das quantidades desses componentes dependem, principalmente, da espécie e do local de cultivo do cafeeiro, além do estágio de maturação dos frutos. Os ácidos clorogênicos contribuem para a formação do sabor e do aroma do café.

2.2.1 Principais adulterantes encontrados no café

Diversos materiais, tais como, milho, arroz, cevada, trigoilho, soja, cacau, caramelo de açúcar, feijão, açaí, cascas e gravetos têm sido utilizados para adulterar o café. As cascas e os gravetos são na maioria das vezes utilizados de forma intencional, e, dessa forma, vários meios tais como: torrefação elevada e moagem fina têm sido empregados para encobrir ou mascarar a presença da casca no pó. É sabido que os contaminantes utilizados para fraudar o café torrado e moído devem possuir algumas características específicas, sendo elas: baixo valor econômico (em relação ao café), disponibilidade no mercado, e similaridade ao café após a torração e moagem (FUNDAÇÃO, 2012).

O milho é um dos cereais mais utilizados como adulterante encontrado no café, pois possui alta similaridade física com o café após a torrefação (FUNDAÇÃO, 2012), e por apresentar baixo custo em relação ao café (menos que 10% do valor da saca de café) (TAVARES, 2012). Na tabela 3 encontra-se sua composição química.

Tabela 3- Composição química do milho

Constituintes químicos	Percentuais (m/m)
Matéria seca	61,0
Amido	78,0
Proteína	6,0 – 12,0
Fibra detergente neutra	2,0 – 4,0
Óleo	3,0 – 6,0
Minerais	1,0 – 4,0

Fonte: Tavares (2012).

Na composição da casca seca do café predominam os carboidratos insolúveis destacando as celuloses e hemiceluloses que, juntamente com outros compostos, como ceras e ligninas, formam uma barreira protetora contra injúrias e dificultam a saída de água durante a etapa de secagem.

A composição química da casca do café encontra-se na tabela 4.

Tabela 4- Composição química da casca do café

Constituintes químicos	Percentuais (m/m)
Matéria seca	84,2 - 92,8
Proteína bruta	10,3 – 11,4
Fibra bruta	17,7-21,0
Fibra detergente neutra	48,4 – 51,7
Fibra detergente ácido	33,0 – 42,0
Extrato etéreo	1,8 – 1,9
Extrato não nitrogenado	43,0-44,0
Celulose	14,7-42,0
Cálcio	0,21 – 0,43
Matéria mineral	6,5-7,8
Fósforo	0,09 – 0,12
Cafeína	0,48-1,3
Taninos	1,3-3,0
Lignina	9,3-13,6
Hemicelulose	4,3-15,4

Fonte: Reis (2013); Barcelos (1997).

A fibra detergente neutra possibilita a separação do conteúdo celular (fração solúvel), formada por proteínas, carboidratos solúveis e gorduras da parede celular, da fração insolúvel na fibra detergente neutra, constituída de celulose, hemicelulose, lignina, proteína danificada pelo calor e matéria mineral (cinzas) (GERON, 2014).

A casca e a palha melosa têm sido muito utilizadas como adulterantes de café devido sua grande semelhança com o café, após a torra e a moagem e por estarem em grandes disponibilidades e quantidades (TAVARES, 2012).

O feijão é pouco utilizado na fraude do café, pois quando torrado e moído, adquire cheiro e sabor desagradável. O feijão pode ser detectado pela identificação do amido, o qual se apresenta ao microscópio na forma de grãos reniformes, ovoides, irregularmente cilíndricos ou quase esféricos (FUNDAÇÃO, 2012).

Segundo o blog *The Coffee Traveler*, em março de 2017, foi noticiado no Jornal Diário da Manhã de Goiânia, no qual o Procon de Goiás havia autuado 18 indústrias de café que estavam comercializando café torrado e moído com impurezas, destas impurezas foram detectados

cascas e paus. As análises foram realizadas pela Associação Brasileira da Indústria do café (Abic), com base na resolução 277/05 da ANVISA. As amostras apreendidas de café foram encontradas com as seguintes porcentagens de impureza: “*Café Romeiro de Trindade (10,5%)*, *Café 2 Irmãos (8,5%)*, *Café Ouro Forte (6,5%)*, *Café Monjolo (5%)*, *Café Diamante Negro (4%)*, *Café Serra de Caldas (3,5%)*, *Café Trocical (3,5%)*, *Café Colono (3%)*, *Café Ipameri (3%)*, *Café Olímpico (3%)*, *Café Rio Verde (3%)*, *Café Franciscano (2,5%)*, *Café Rio Negro (2,5%)*, *Café Ouro Rico (2,5%)*, *Café Faixa Nobre (2,5%)*, *Café Goiás (2%)*, *Café Caseiro Tradicional (1,5%)* e *Café Recheio (1,5%)*”.

2.3 Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica é uma técnica na qual se determina a perda de massa ou ganho de massa ou percentual de massa em função da temperatura ou do tempo de maneira controlada. Na análise termogravimétrica existem três modos de programa de temperatura que são normalmente utilizados:

- I. Análise termogravimétrica isotérmica, em que a massa da amostra é registrada como uma função do tempo mantendo a temperatura constante.
- II. Análise termogravimétrica quase-isotérmica, em que a amostra é aquecida (ou resfriada) enquanto a massa da amostra permanece constante ou a variação da massa não alcança um valor máximo preestabelecido; atingindo esse valor a temperatura permanecerá constante até não haver mais variação de massa ou até que um valor de variação de massa mínimo preestabelecido seja atingido.
- III. Análise termogravimétrica dinâmica, em que a amostra é aquecida em um ambiente no qual a mudança de temperatura ocorre de maneira pré-determinada, preferencialmente numa razão de aquecimento linear (IONASHIRO, 2014).

Os instrumentos comerciais modernos consistem de uma microbalança analítica sensível, também chamado termobalança; um forno, um sistema de gás de purga para proporcionar uma atmosfera inerte ou, por vezes, reativa, e um sistema computadorizado para o controle de instrumentos e aquisição e processamento de dados (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Os fatores que podem influenciar o aspecto da curva TG pertencem a dois grandes grupos: Fatores instrumentais e fatores ligados às características da amostra, estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Principais fatores que afetam as curvas de TG

Fatores Instrumentais	Razão de aquecimento do forno
	Atmosfera do forno
	Geometria do suporte de amostra e do forno
Características da amostra	Tamanho da partícula
	Quantidade de amostra
	Solubilidade dos gases liberados na própria amostra
	Calor de reação
	Compactação da amostra
	Natureza da amostra
	Condutividade térmica da amostra

Fonte: Ionashiro, (2014).

Na termogravimetria, a massa da amostra é continuamente registrada como função da temperatura ou do tempo. Portanto, nas curvas TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem as variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidade quantitativas (IONASHIRO, 2014).

Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou do tempo. Portanto, nestes métodos são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nas quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

As vantagens da termogravimetria derivada são:

- I. As curvas DTG indicam com precisão as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima.
- II. Os picos agudos permitem distinguir exatamente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG.
- III. As áreas dos picos correspondem à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas, etc. (IONASHIRO, 2014).

2.3.1 Aplicações da Termogravimétrica

As aplicações da Termogravimétrica podem ser assim descritas:

- I. Estudos da decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e dos mais variados tipos de materiais, tais como minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos, etc.
- II. Estudos sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos e de sublimação de sólidos.
- III. Estudos sobre corrosão de metais em atmosferas controladas, em faixas muito amplas de temperatura (IONASHIRO, 2014).

A informação obtida por métodos termogravimétricos é mais limitada do que a obtida com os outros dois métodos, porque uma variação de temperatura deve provocar uma variação na massa do analito. Então, os métodos termogravimétricos estão limitados a reações de decomposição e de oxidação e a processos físicos como vaporização, sublimação e desorção (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Outras aplicações referentes a análise Termogravimétricas são:

- I. Determinação da pureza e estabilidade térmica de padrões.
- II. Investigação das temperaturas corretas de secagem e adequação das formas de pesagem para a análise gravimétrica.
- III. Controle de produtos automotivos.
- IV. Análise composicional de sais inorgânicos.
- V. Análises poliméricas.
- VI. Determinação de resinas de vidro na indústria eletrônicas.
- VII. Perda por secagem nas indústrias farmacêuticas.
- VIII. Acompanhamento da estabilidade térmicas de produtos diversos (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

As aplicações utilizando as análises térmicas para a determinação de adulterantes tem crescido nos últimos anos, pois são técnicas rápidas e não precisam de preparo prévio sofisticado da amostra. Na literatura encontra-se muitos trabalhos utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial na determinação de adulterantes em alimentos, tais como na de açúcar em mel (ESCRICHE, 2017); óleo de palma em manteiga (GRAS, 2016); óleo de girassol em azeite extravirgem (WETTEN, 2015); calorimetria exploratória diferencial e espectroscopia no infravermelho com análise quimiométrica para a determinação de

adulteração de café com milho (BRONDI, 2017), em seu trabalho realizou três níveis de torra a torra clara (235 °C por 15 min), média (240 °C por 20 min) e a escura (250 °C por 25 min) para o café, já o milho utilizado para a adulteração do café foi torrado a 240 °C por 10 min, após a torra e a moagem foi feita a mistura dos café com o milho 10 amostra para cada nível de torragem, em seguida foi analisada em DSC com a seguinte metodologia modelo DSC-7020 EXSTAR (SII NanoTechnology Inc.). As amostras (aproximadamente 3,0 mg) foram colocadas em cadinho de alumínio hermeticamente fechadas e aquecidas de uma temperatura inicial de 50 °C a uma temperatura final de 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min⁻¹). A célula DSC foi previamente calibrada com índio (pureza maior que 99,99%, $T_{fus} = 156,6 \pm 0,3$ °C e calor de fusão de $28,6 \pm 0,5$ J g⁻¹).

Em análise farmacêutica como na investigação de falsificação de medicamentos (JENDRZEJEWSKA, et al., 2018); de comprimidos lícitos e ilícitos de Diazepam (BIBI, et al., 2015); detecção de Sildenafil em produtos comerciais (MARIA; NOORDIN, 2014).

A literatura é escassa na utilização de TG como técnica de aplicação de determinação de adulterantes, por essa razão esse trabalho tem potencial para agregar na literatura científica.

A análise simultânea TG/DTA são técnicas que permite registrar a perda de massa e a resposta térmica de qualquer material homogêneo submetido a uma rampa de aquecimento sob condições controladas de um fluxo de gás. O TG/DTA foi descrito como método preciso para determinar o teor de umidade em vários produtos alimentícios (VUATAZ, 2010).

2.4 Métodos Quimiométricos e Parâmetros de Validação

O termo quimiometria foi proposto no final da década 70 para descrever as técnicas e operações associadas ao tratamento matemático e à interpretação de dados químicos. Foi dentro da área de Química analítica que a quimiometria provavelmente causou mais impacto. Com o avanço da instrumentação e automação dentro das análises laboratoriais, uma enorme quantidade de dados começou a ser gerada muito rapidamente. A área da Química Analítica para qual a quimiometria mais contribuiu foi a espectroscopia molecular, técnicas como absorção molecular (UV/visível), no infravermelho (IV) médio ou próximo, Raman e fluorescência molecular. (SENA, 2005).

Atualmente a quimiometria pode ser dividida em:

- Processamento de sinais analíticos.

- Planejamento e otimização de experimentos.
- Reconhecimento de padrões e classificação dos dados.
- Construção de modelos de regressão.
- Desenvolvimento e aplicação de métodos de inteligência artificial.

A quimiometria tem sido empregada na Química de alimentos e na determinação direta de fármacos. O uso na Química de alimentos não é apenas na forma de calibração, mas também para a realização de análise exploratória e construção de modelo de classificação.

Entre os métodos de calibração existentes, com certeza, os mais conhecidos são os métodos univariados, também chamados de calibração de ordem zero. Neste caso, tem-se apenas uma medida instrumental por amostra, ou seja, apenas um escalar para cada amostra.

Nos métodos de calibração multivariada, duas ou mais medidas instrumentais são relacionadas com a propriedade de interesse. Métodos de calibração de primeira ordem fornecem um vetor de dados para cada amostra, enquanto os de segunda ordem fornecem uma matriz de dados por amostra. Em situações onde a determinação de um analito é dificultada ou impedida devido à presença de interferentes, o uso de calibração multivariada permite a modelagem desses interferentes junto com o analito de interesse. As vantagens potenciais da determinação direta são rapidez, redução de uso de reagentes, baixo custo e simplificação no preparo da amostra, diminuindo as possibilidades de erro causadas pela manipulação.

Os métodos qualitativos multivariados são uma estratégia analítica para abordar problemas relacionados à fraude alimentar que não podem ser resolvidos com apenas uma variável. Alguns exemplos são de autenticação, uma vez que a resposta requerida é complexa por natureza e adulteração de amostra, quando se sabe que a concentração de adulterante não é procurada. O estabelecimento de um método qualitativo multivariado envolve várias etapas: coleta de dados, pré-tratamento, técnicas de exploração, técnicas de classificação e validação de métodos. Quando mais de uma fonte de dados estiver disponível, a fusão de dados pode ser aplicada para melhorar os resultados de uma única técnica (CALLAO, RUISÁNCHEZ, 2018).

A abordagem correspondente da disciplina de quimiometria baseia-se na aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e outros, a fim de obter uma avaliação objetiva dos resultados, obtendo informações essenciais, ou seja, significativas, dos resultados de conjuntos de dados químicos relacionados e não relacionados. Com base na análise multivariada, vários métodos quimiométricos encontram aplicação em medidas quantitativas ou qualitativas de dados químicos, as possíveis mudanças de qualidade do produto sob os fatores definíveis ou sob a influência de práticas fraudulentas e vários poluentes. A quimiometria mostra benefícios

inestimáveis na análise de calibração de dados espectrométricos / espectroscópicos, aplicados em técnicas direcionadas e não direcionadas para identificar a contaminação / fraude de condimentos ou a autenticação de sua origem geográfica e biológica (REINHOLDS, et al., 2015).

A quimiometria tem sido combinada com diversas técnicas analítica para a determinação de adulterantes em café em diversos trabalho. Segundo Ebrahimi-Najafabadi et al., (2012), a espectroscopia no infravermelho próximo combinada com métodos de calibração multivariada. Foi utilizada por Pizarro et al., (2007), para quantificar o teor de variedade Robusta em misturas de café torrado. Jham et al., (2007), investigaram o potencial dos tocoferóis determinados pela análise de HPLC como marcadores para detectar adulteração de café por milho. A viabilidade de detecção de adulteração de café com cevada torrada, baseada em perfis compostos voláteis, foi estudada por Oliveira et al., (2009), microextração em fase sólida (SPME) acoplada à análise GC-MS foi realizada como ferramenta analítica e métodos quimiométricos foram utilizados para processamento de dados. Nogueira e Lago (2007), propuseram um método baseado na hidrólise ácida de xilana e amido e consequente separação eletroforética para identificação de adulteração em café processado com cereais e casca de café. Apesar do relativo sucesso alcançado por muitas dessas abordagens para determinar a autenticidade do café, é importante considerar que eles são, em muitos casos, caros, complexos e / ou demorados. Por essa razão, uma técnica rápida, confiável e de baixo custo, com fácil implementação para análises de rotina, representa uma alternativa muito atraente para fins de adulteração e identificação de variedades. No trabalho de Risoluti et al., (2016), eles combinam quimiometria com termogravimetria para a quantificação e determinação de β -talassemia em amostras de sangue.

2.4.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

O método de regressão PLS (Mínimos Quadrados Parciais, do inglês, Partial Least Squares) é o método quimiométrico mais robusto e utilizado em regressões de dados multivariados. Os modelos PLS não requerem o conhecimento exato de todos os componentes presentes nas amostras, porém estas informações podem ajudar na construção e interpretação do modelo. PLS é um método usado para relacionar uma matriz descritiva X a um vetor / matriz de previsão Y com o objetivo de identificar um modelo de regressão linear projetando as variáveis previstas e as variáveis observáveis para um novo espaço. O PLS é um poderoso método de regressão linear, capaz de lidar com variáveis colineares e aceitar um grande número de variáveis. Os

dados para a construção do modelo PLS são organizados em dois blocos: a matriz \mathbf{X} , com os vetores de resposta instrumentais, e a matriz \mathbf{Y} , com os vetores referentes as propriedades de interesse. As matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} são decompostas simultaneamente na figura 1 em uma soma de h variáveis latentes, como nas Equações de 1 a 4 (BRAGA, 2004; SENA, 2005):

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' + \mathbf{E} \quad (1)$$

$$\mathbf{X} = \sum t_h p'_h + \mathbf{E} \quad (2)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}' + \mathbf{F} \quad (3)$$

$$\mathbf{Y} = \sum u_h q'_h + \mathbf{F} \quad (4)$$

onde \mathbf{T} e \mathbf{U} são as matrizes de escores das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , respectivamente; \mathbf{P} e \mathbf{Q} são as matrizes dos pesos das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , respectivamente; e \mathbf{E} e \mathbf{F} são os resíduos dos conjuntos \mathbf{X} e \mathbf{Y} , respectivamente, que correspondem aos dados que não puderam ser modelados.

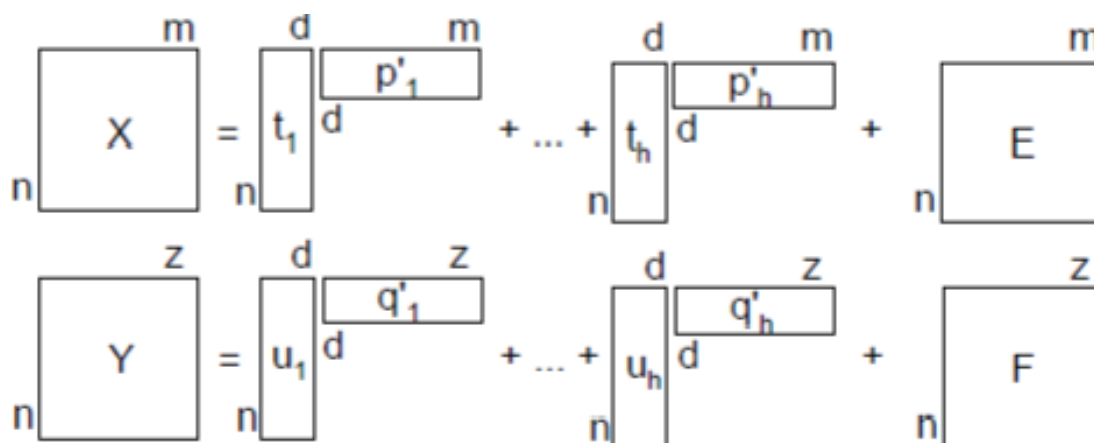


Figura 2: Representação esquemática da decomposição em variáveis latentes das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} para o modelo PLS.

Fonte: Adaptação de (Braga, 2004).

As correlação entre os dois blocos \mathbf{X} e \mathbf{Y} é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear, tal como descrito na Equação 5:

$$U_h = b_h t_h \quad (5)$$

para h variáveis latentes, sendo que os valores de b_h são agrupados na matriz diagonal \mathbf{B} , que contém os coeficientes de regressão entre a matriz de escores \mathbf{U} de \mathbf{Y} e a matriz de escores \mathbf{T} de \mathbf{X} .

A melhor relação linear possível entre os escores desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de \mathbf{X} e \mathbf{Y} .

A matriz \mathbf{Y} pode ser calculada de U_h , na equação 6:

$$Y = TBQ' + F \quad (6)$$

e a concentração de novas amostras previstas a partir dos novos escores T^* , substituídos na Equação 7:

$$Y = T^*BQ' \quad (7)$$

Nesse processo, é necessário achar o melhor número de variáveis latentes. A precisão dos modelos é avaliada em termos dos erros quadrático média (RMSE) para calibração (RMSEC), validação cruzada (RMSECV) e predição (RMSEP) (CATELANI, et al., 2017). As variáveis latentes (LVs) são direções ortogonais no espaço dos preditores caracterizados pela covariância máxima com a variável de resposta selecionada. A complexidade ideal, ou seja, o número de LVs a serem usados para construir os modelos é estimado por um procedimento de validação cruzada (EBRAHIMI-NAJAFABADI, 2012). Deve ser mencionada ainda, a diferenciação entre PLS1, em que a regressão é feita para uma variável dependente de cada vez (a matriz Y é um vetor coluna), e PLS2, onde todas as variáveis dependentes são calculadas simultaneamente (ROCHA, 2011).

O modelo resultante permite prever uma propriedade da amostra a partir das variáveis independentes originais, sua impressão digital. Deve ser mencionado que o PLS também pode ser usado como para discriminação atribuindo resultados qualitativos a y , por exemplo, as espécies botânicas. Esta abordagem é chamada de análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) (REINHOLS, et al., 2015).

Os dados mais comumente tratados por esse método são obtidos instrumentalmente. O PLS é muito empregado em dados químicos por ser um método de respostas rápida e pela facilidade de entrada dos dados, para que sejam processados e a resposta desejada é obtida (FIDÊNCIO, 2001). Também foi estabelecido que o uso de ferramentas quimiométricas, como a análise estatística multivariada, é eficiente para a classificação e discriminação de amostras com características semelhantes. A análise multivariada pode ser usada para detectar impressões digitais ou padrões em conjuntos de dados grandes e complexos (HERMAN-LARA, et al., 2017).

A análise multivariada de dados das curvas termogravimétricas pode ser um método útil para interpretações e previsões aprimoradas. A abordagem multivariada neste estudo inclui a projeção de mínimos quadrados parciais (PLS) para criar modelos preditivos. Este método estatístico tem sido frequentemente utilizado em combinação com outras técnicas analíticas, tipicamente para o tratamento de dados espectroscópicos complexos. No entanto existem apenas algumas publicações relatando análises multivariadas combinando dados de TG (STRANDBERG; HOLMGREN; BROSTROM, 2017).

Conforme Strandberg (2017) descreve em seu trabalho, no campo de formulações farmacêuticas a combinação da TG com o PLS, tem mostrado bons resultados para a determinação simultânea de concentrações de diferentes compostos, mesmo que a previsão seja afetada por interação ou sobreposição de pseudo-componentes que ocorrem durante a decomposição térmica.

Segundo relato de Cerretani, et. al. (2011), o acoplamento de estratégias quimiométricas quantitativas, o PLS em particular, para avaliar a qualidade dos óleos comestíveis por métodos físicos, como os espectrométricos, é amplamente relatado na literatura. Essa combinação permitiu mesclar informações espectrais e analíticas, levando à construção de modelos preditivos muito úteis para propriedades de interesse, geralmente baseadas em valores de concentração.

2.4.2 Parâmetros de Validação

A validação de um procedimento analítico pode ser atestada através da determinação de parâmetros conhecidos como figuras de mérito. Esses parâmetros, dependendo de onde o método será aplicado, do seu propósito e ou do órgão de fiscalização a que estará sujeito podem variar, sendo as principais: exatidão, precisão, sensibilidade, seletividade, linearidade, razão sinal/ruído, limite de detecção, limite de quantificação, robustez, intervalos de confiança, teste para erros sistemáticos, extensão da faixa de trabalho ou faixa linear dinâmica (VALDERRAMA, 2009).

A maneira pela qual essas figuras de mérito devem ser determinadas geralmente é estabelecida por órgãos de fiscalização e encontra-se descrita em normas específicas, guias de validação e trabalhos científicos. A maioria dos guias, normas e trabalhos científicos ainda são referentes à calibração univariada.

Segundo VALDERRAMA, (2009), para métodos de calibração multivariada, utiliza-se a calibração de primeira ordem na qual faz o uso de um vetor de medida instrumental para cada amostra. Dentre os modelos de calibração multivariada de primeira ordem os mais empregados são a Regressão por Componentes Principais (PCR - *Principal Component Regression*) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS – *Partial Least Squares*).

A teoria do sinal de analito líquido (NAS) é um método de pré-processamento para recuperar as informações relativas ao analito a ser calibrado. Sabe-se que o uso do NAS como um método de pré-processamento antes de uma regressão (por exemplo, mínimos quadrados

parciais (PLS)) pode não melhorar os resultados da previsão. No entanto, os modelos obtidos com NAS o pré-processamento é mais simples e mais fácil de interpretar (SARRAGUÇA, 2009). O conceito de NAS foi inicialmente definido por Lober (1986) como parte dos dados exclusivos do analito de interesse, e foi usado para determinar figuras de mérito, como o limite de detecção, precisão, exatidão, sensibilidade e seletividade. Cálculos NAS são usados não só para estimar a figura de mérito de um método analítico, mas também para construir um modelo de calibração multivariada (HEMMATEENEJAD, 2005).

O vetor NAS permite a avaliação das figuras de mérito (parâmetros de validação) em calibração multivariada em uma abordagem semelhante aos métodos univariados.

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo principal propor uma metodologia empregando a técnica de Análise Termogravimétrica, associada ao método quimiométrico PLS para a detecção de adulterantes em café.

3.2 Objetivos específicos

- Preparo das amostras adulteradas de café com milho, casca e palha melosa.
- Análises de teores de adulterantes em concentrações de (1%, 2%, 3%, 5%, 8%, 10%, 12%, 15%, 18%, 20%, 22%, 25%, 28%, 30%, 32%, 35%, 38%, 40%, 42%, 45%, 48%, 50%) em gás N₂; ar sintético.
- Determinação dos adulterantes pela técnica de Análise Termogravimétrica.
- Associação de método quimiométrico (PLS) para a detecção de adulterantes.
- Determinação dos eventos térmicos antes de 200 °C do café e adulterantes.
- Análise da melhor atmosfera para quantificação dos adulterantes na amostra de café.

4. Materiais e Métodos

4.1 Preparo da amostra

Neste trabalho, foi utilizada a análise termogravimétrica para a identificação de fraudes em amostras de café e método quimiométrico supervisionado ou não (target/untarget). Foram preparadas várias misturas contendo os principais contaminantes de café, tais como palha melosa, casca de café no quais são produtos proveniente da própria lavou e milho no qual é o produto que é mais utilizado para adulteração em café.

As amostras de café e seus produtos foi doada por produtores da região do sul de Minas Gerais e também a amostra de milho foi doada por outro produtor da região do sul de Minas Gerais.

As amostras de café foram torradas em um torrador caseiro artesanal a 250 °C durante 20 min e dos adulterantes (milho, casca e palha melosa) foram torrados a 200 °C a 10 min, 13 min, 15 min respectivamente. Para a identificação do ponto de torra foi utilizado a análise visual da coloração dos materiais. Após a torrefação, o café e os adulterantes formam moídos com um moedor de café tradicional.

Estes materiais foram torrados, moídos, e preparados diferentes proporções binárias (1%, 2%, 3%, 5%, 8%, 10%, 12%, 15%, 18%, 20%, 22%, 25%, 28%, 30%, 32%, 35%, 38%, 40%, 42%, 45%, 48%, 50%) com o pó de café. Estas misturas foram compactadas através de uma prensa hidráulica e foram analisadas por análise termogravimétrica.

4.2 Determinação dos adulterantes presentes nas amostras de café

4.2.1 Análise Termogravimétrica

As curvas TG / DTG (termogravimetria / Termogravimetria diferencial) foram registradas em um analisador termogravimétrico modelo TG/DTA 7300 EXSTAR (SII NanoTechnology Inc.) empregando os seguintes parâmetros: para a atmosfera dinâmica de N₂ (60 mL.min⁻¹); razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹; faixa de temperatura de 40 – 800 °C; cadinho de α -Alumina; massa aproximadamente de 12 mg de amostra.

E para a atmosfera de ar Sintético (100 mL.min⁻¹); razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹; faixa de temperatura de 40 – 700 °C; cadinho de α -Alumina; massa aproximadamente de 12 mg de amostra.

4.2.2 Construção dos Modelos de calibração Multivariados e Parâmetros de Validação

A análise dos dados termogravimétricos e a construção dos modelos de calibração multivariadas foi realizada pelo PLS implementado no software Matlab R2015a (Mathworks, Natick, EUA). Dados DTG foram usados para construir os modelos. A região utilizada para análise quimiométrica com gás N₂ foi de 350 a 430 °C, enquanto no ar sintético para adulterantes de palha de café e milho foi de 350 a 490 °C e para a casca de café foi de 200 a 350 °C.

Para eliminação da influência na variação de massa das amostras, as curvas DTG foram normalizadas pelas respectivas massas iniciais. Os dados foram pré-processados, normalizados pelos respectivos desvios-padrão e média centrada. As quantidades de adulterante para cada curva DTG (vetor de resposta) foram centradas na média. O número de variáveis latentes foi determinado por validação cruzada usando o método de exclusão.

Para realização das figuras de méritos foi utilizado o vetor NAS baseando-se no trabalho de (Sarraguça, 2009).

4.3 Determinação do Evento de Desidratação para as Amostras

As amostras de café, milho, casca e palha melosa foram submetidas a análise TG onde foram registradas em um analisador termogravimétrico modelo TG/DTA 7300 EXSTAR (SII NanoTechnology Inc.) para a determinação dos eventos térmicos nos gases N₂ e ar Sintético, a partir do evento (40 – 130 °C) as amostras foram levadas para o espectro de infravermelho onde foram registrados os espectros do evento térmico à temperatura ambiente (25 °C) usando Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Scientific) com um diamante monolítico de reflexão única e dispositivo de alta pressão. Cada espectro apresenta uma média de 16 varreduras de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, e submetido a subtração de fundo. As medições foram normalizadas e registradas em transmitância.

5. Resultados e Discussão

5.1 Torrefação das Amostras

As figuras de 3 a 6 mostra as amostras antes, durante e após a torra. Após a classificação das amostras, as mesmas foram submetidas ao processo de torrefação em um torrador artesanal. A amostra de café foi torrada a uma temperatura de 250 °C durante 20 minutos, para a amostra de milho, casca e palha foi utilizada uma temperatura de 200 °C durante 10, 13 e 15 minutos respectivamente.

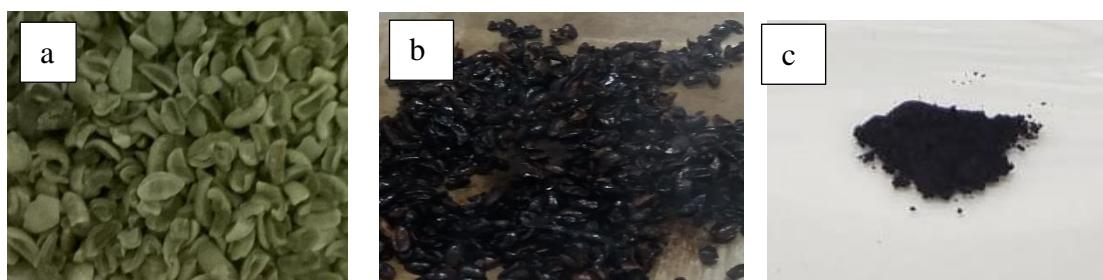


Figura 3: Café a. Antes da torra; b. Durante a torra; c. Após a torra e a moagem.



Figura 4: Milho: a. Antes da torra; b. Durante a torra; c. Após a torra e a moagem.



Figura 5: Casca: a. Antes da torra; b. Durante a torra; c. Após a torra e a moagem.

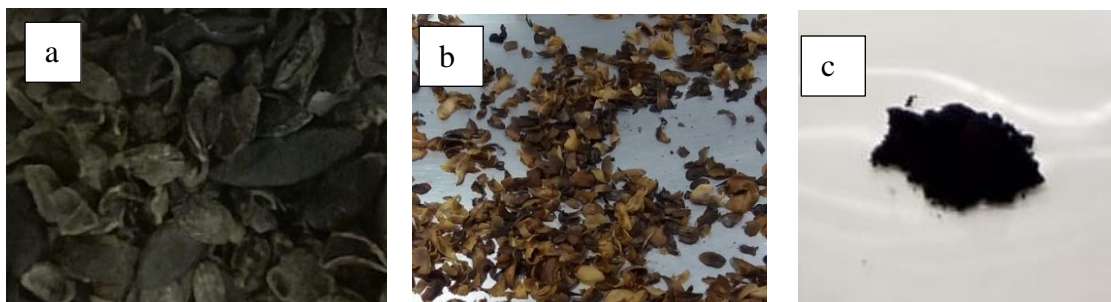


Figura 6: Palha Melosa: a. Antes da torra; b. Durante a torra; c. Após a torra e a moagem.

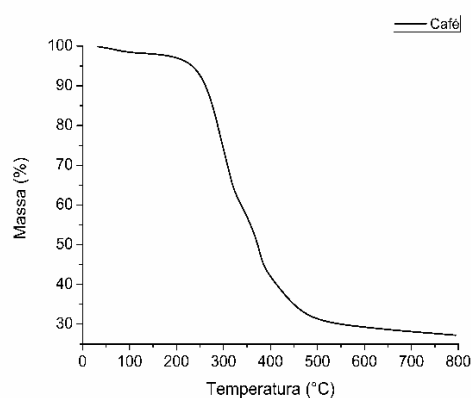
5.2 Análise Termogravimétrica

5.2.1 Análise Termogravimétrica utilizando como Gás de Arraste o Nitrogênio

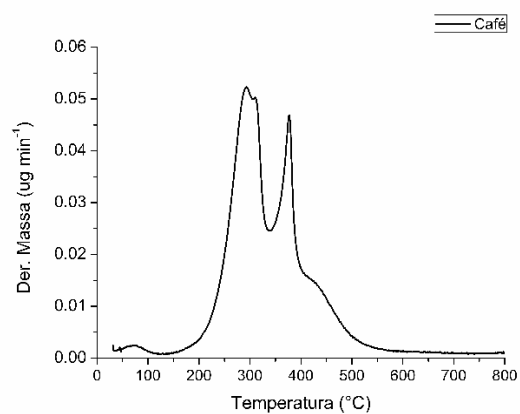
As figuras (a) de 7, 8, 9 e 10 mostra os gráficos das análises termogravimétricas das amostras puras, realizadas em gás nitrogênio. Conforme Ionashiro (2014) destaca, a curva da Termogravimetria (TG) indica que a decomposição térmica se dá em três etapas consecutivas, mas pela curva TG é difícil detectar onde a velocidade de decomposição é máxima (ponto de inflexão da curva), deste modo a partir da curva da Termogravimetria Derivada (DTG) figuras (b) de 7, 8, 9 e 10 fica mais fácil observar onde ocorre essa decomposição. Infere-se as perdas para a amostra de café relativas a cada pico, de modo que a primeira se dá a desidratação (40 °C a 137,91 °C) foi de aproximadamente de 3%, mesmo que as amostras tenham sido torradas antes da análise o material ainda apresenta em sua composição água, na segunda temos duas perdas consecutivas na qual as perdas corresponde suas matérias orgânicas (hemicelulose, celulose e lignina) (196,16 °C a 535,45 °C) com 27% de perda de massa, Segundo Feroso (2018) os principais gases liberados nessa etapa são espécies que contém oxigênio, sendo o H₂O o mais importante seguido por CO e CO₂, na terceira é a carbonização da amostra (559,88 °C a 800 °C) no qual a perda de massa foi de aproximadamente 7%, assim restando 27% de resíduo no cadinho.

Para os adulterantes milho, casca e palha melosa, pode se inferir que as perdas foram em duas etapas, para o milho a primeira perda foi se dá a desidratação (40 °C -123,08 °C) no qual corresponde 8% de perda de massa, na segunda temos as perdas das suas matérias orgânicas (199,71 °C a 654,04 °C) com 57% de perda, seu resíduo foi de 32%. Para a casca temos na primeira (40 °C a 104,41 °C) referente a desidratação com um percentual de perda

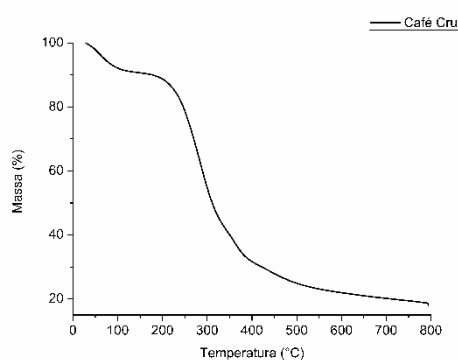
de 6%, na segunda etapa (221,84 °C a 676,38 °C) caracteriza com uma grande perda de 57% no qual está caracterizadas a liberação de suas matérias orgânicas (decomposição da hemicelulose, celulose e lignina), a uma faixa de temperatura de 200 a 260 °C, a hemicelulose se decompõe devido ao seu caráter fortemente amorfo, sendo mais instável termicamente que a celulose e a lignina. A celulose degrada-se entre 240 a 260 °C e a lignina, devido à sua estrutura altamente polimerizada e aromática, se decompõe termicamente numa de temperatura mais elevada, de 460 °C (YAO et al., 2008), após essa perda sobra 35% equivalente a carbonização dos resíduos. Para a palha melosa a primeira perda pode se dá a desidratação (40 °C a 120,58 °C) no qual corresponde 4% de perda de massa, na segunda temos as perdas das suas matérias orgânicas (170,06 °C a 666,36 °C) com 56% de perda, seu resíduo foi de 37%.



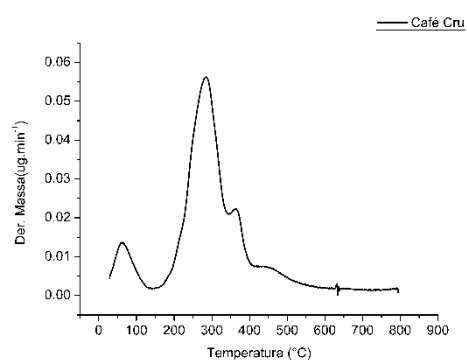
a)



b)



c)



d)

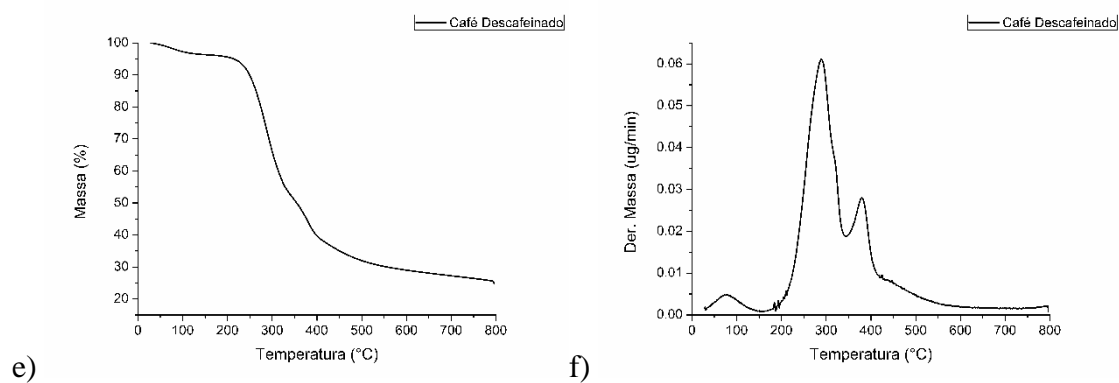


Figura 7: a) Curva de TG da amostra de café torrado em gás N₂; b) Curva de DTG da amostra de café torrado em gás N₂; c) Curva de TG da amostra de café cru em gás N₂; d) Curva de DTG da amostra de café cru em gás N₂; e) Curva de TG da amostra de café descafeinado em gás N₂; f) Curva de DTG da amostra de café descafeinado em gás N₂.

Fonte: Do autor.

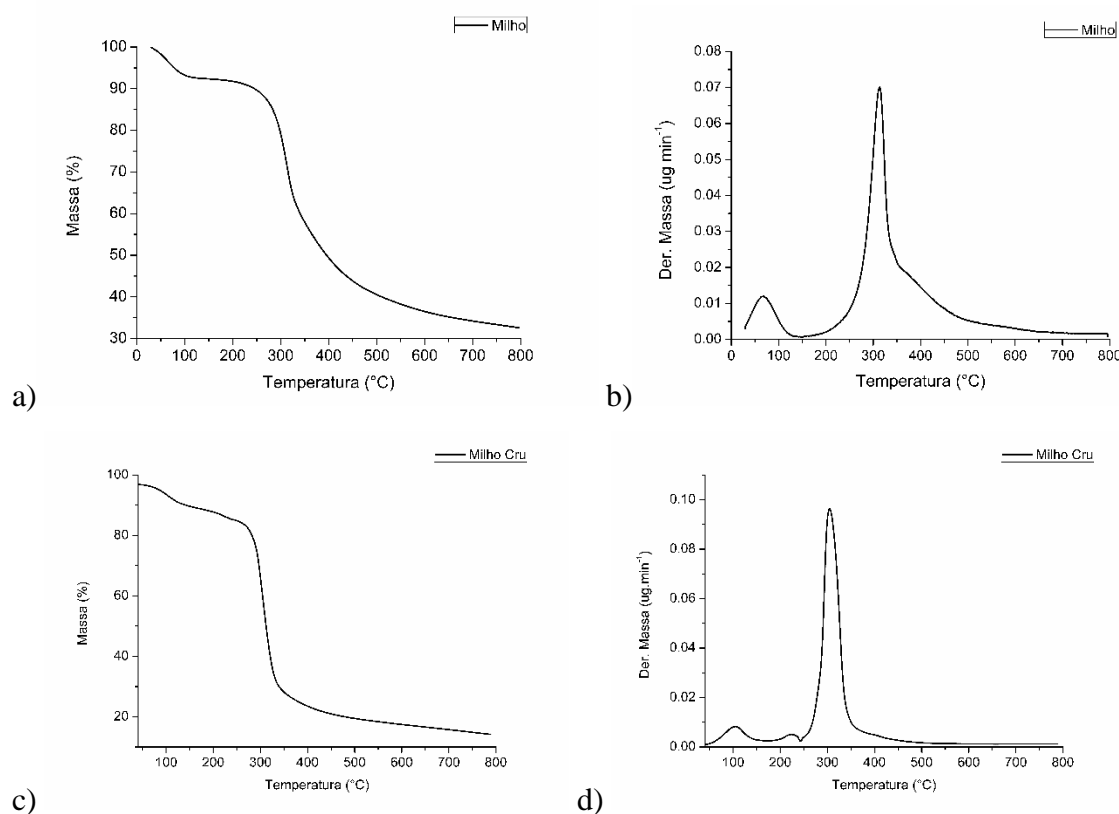


Figura 8: a) Curva de TG da amostra de milho torrado em gás N₂; b) Curva de DTG da amostra milho torrado em gás N₂; c) Curva de TG da amostra milho cru em gás N₂; d) Curva de DTG da amostra milho cru em gás N₂.

Fonte: Do autor.

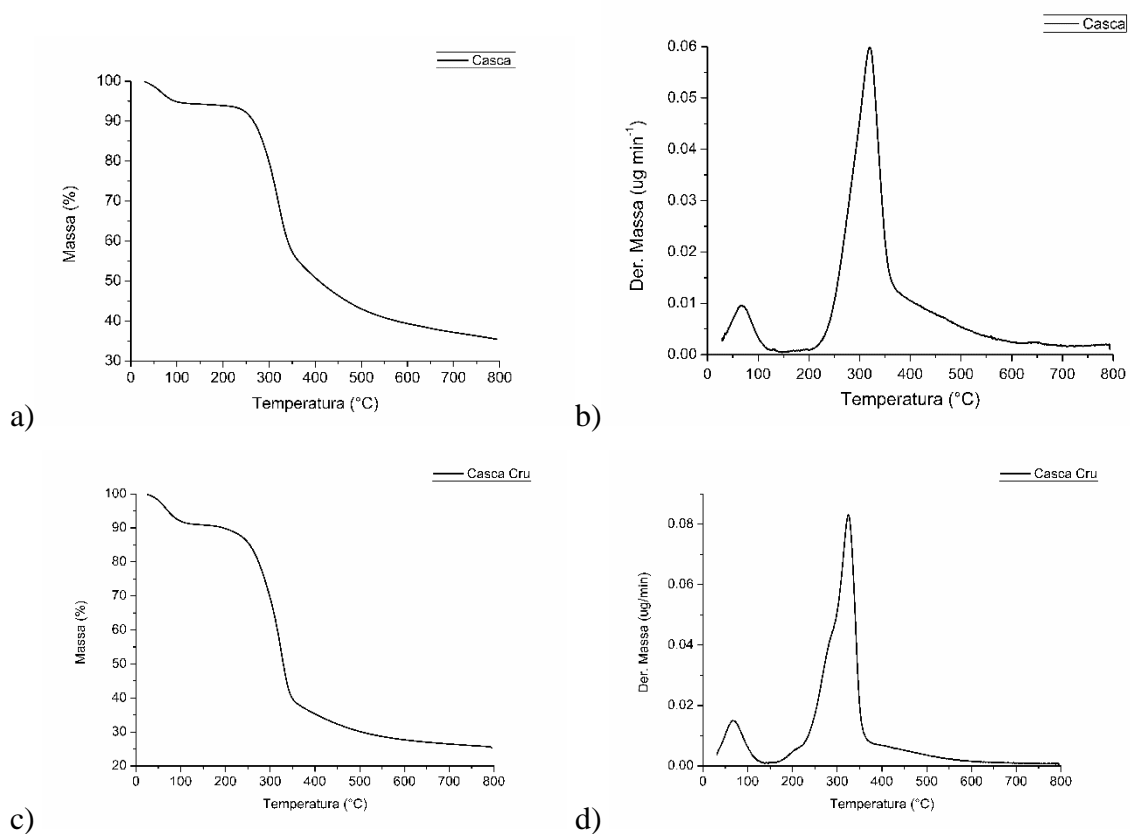
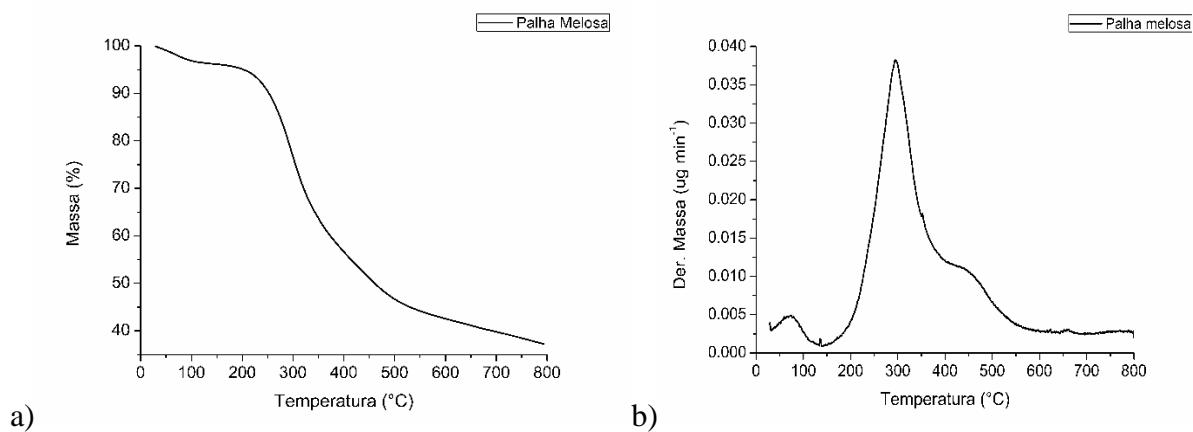


Figura 9: a) Curva de TG da amostra de casca torrado em gás N_2 ; b) Curva de DTG da amostra de casca torrado em gás N_2 ; c) Curva de TG da amostra de casca cru em gás N_2 ; d) Curva de DTG da amostra de casca cru em gás N_2 .

Fonte: Do autor.



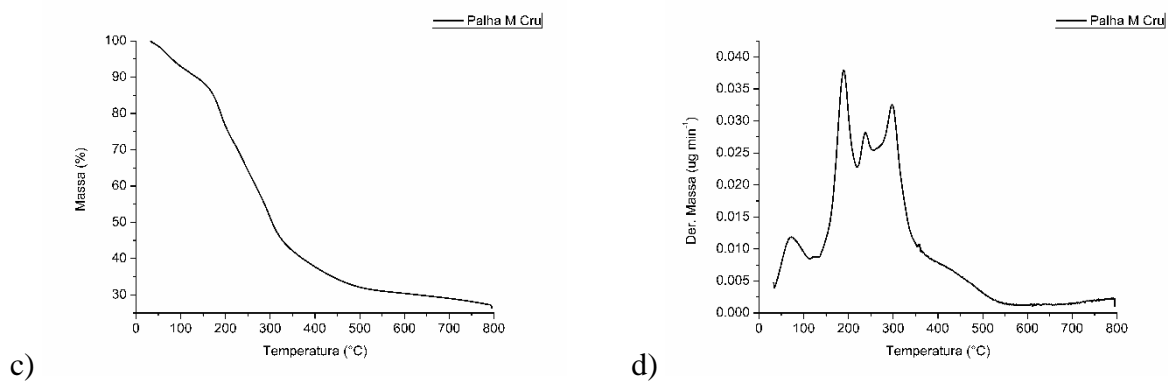


Figura 10: a) Curva de TG da amostra palha melosa em gás N₂; b) Curva de DTG da amostra palha melosa em gás N₂; c) Curva de TG da amostra palha melosa cru em gás N₂; d) Curva de DTG da amostra palha melosa cru em gás N₂.

Fonte: Do autor.

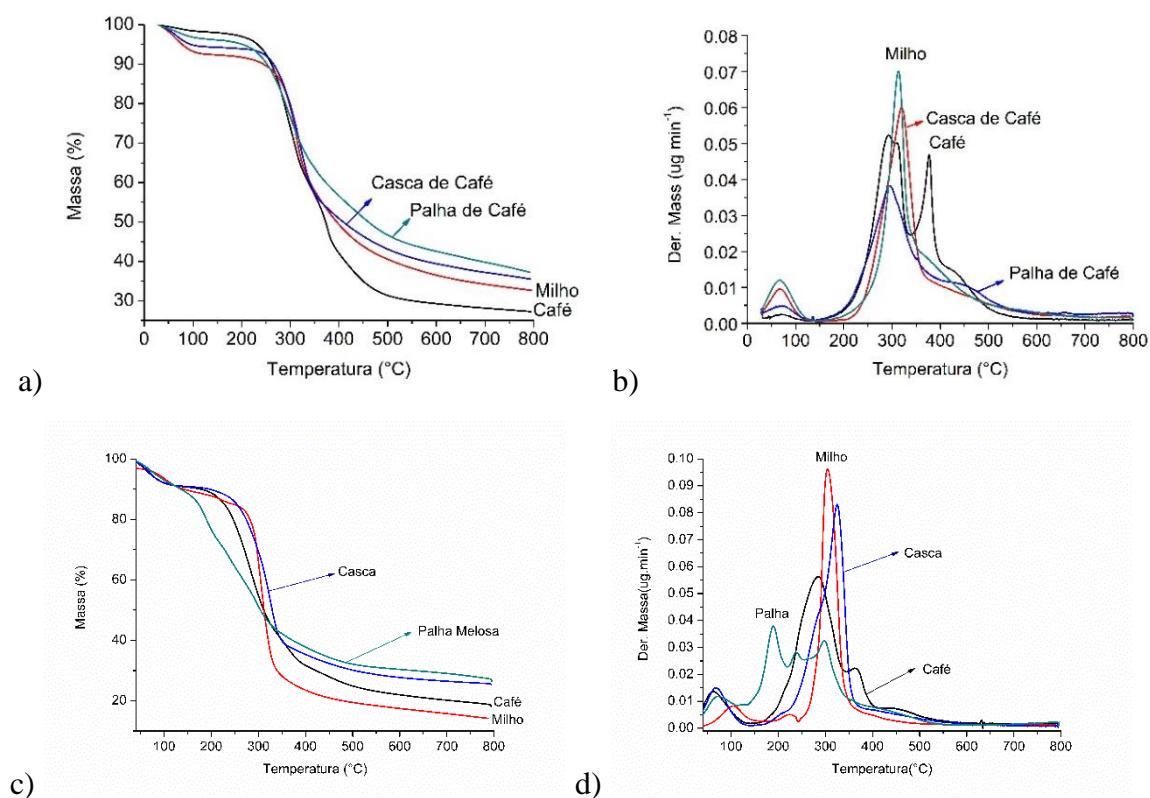


Figura 11: a) Curva de TG das amostras puras torradas em gás N₂; b) Curva de DTG das amostras puras torradas em gás N₂; c) Curva de TG das amostras puras crus em gás N₂; d) Curva de DTG das amostras puras crus em gás N₂.

Fonte: Do autor.

Na figura 11 c e d são apresentadas as amostras puras cru e suas decomposições térmicas. Infere-se as perdas para o café apresentando três eventos de perda, onde a primeiro é a desidratação de (40 °C – 125,01 °C), posteriormente apresenta duas perdas consecutivas que pode ser observada a partir do gráfico de DTG na temperatura de (170,73 °C – 484,75 °C), essa perda é característica de compostos orgânicos presentes, após essa perda teve um resíduo de 18%. Para o milho as perdas foram em dois etapas, com a desidratação de (40 °C – 170,62 °C), e a segunda em (235,76 °C – 387,93 °C), apresentando resíduo de 14%. A casca apresentada dois etapas, a desidratação de (40 °C – 126,95 °C), a segunda em (191,47 °C – 466,11 °C), resíduo de 25%. A palha apresenta dois eventos, o primeiro da desidratação de (40 °C – 123 °C) e o segundo de (123 °C – 551, 38 °C), a partir da DTG pode-se observar que ocorrem três eventos sobrepostos que na curva TG não é possível observar e apresentando resíduo de 26%.

Segundo a ANVISA por parte da homologação da RDC nº 277/2005, regulamenta que, o café após a torra e moagem pode apresentar teor de umidade máxima de 5% em g/100g.

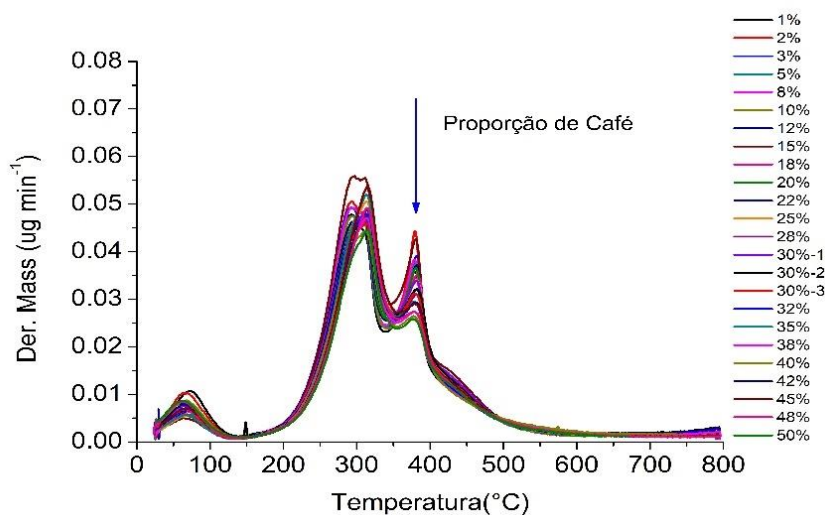
Jankovi´c (2014), apresenta em seu trabalho, o comportamento térmico do café em várias razões de aquecimento (10, 20, 30, 40 °C.min⁻¹), foram observados três etapas de decomposição, onde a primeira etapa pode ser atribuída a evaporação do teor de umidade (desidratação) durante esta etapa, podemos esperar a formação e liberação principalmente de gases CO e CO₂. Na segunda etapa foi caracterizado o processo de decomposição da hemicelulose, esse processo provavelmente ocorre imediatamente antes do início do processo de decomposição da celulose. Pode-se salientar que a intensidade da aparência é reduzida com o aumento da taxa de aquecimento. Além disso, antes do segundo pico de decomposição da celulose, provavelmente pode ser atribuído ao maior conteúdo de hemiceluloses e / ou aos efeitos catalíticos. As propriedades catalíticas que podem surgir de espécies inorgânicas, como as cinzas, podem causar a decomposição da celulose a temperaturas mais baixas. Na terceira etapa pode ser atribuída ao processo de decomposição da lignina, o resíduo de pirólise se decompõe lentamente, com a taxa de perda de massa cada vez menor, e a proporção de resíduos tende a ser constante no final da decomposição do hidrocarboneto. Nesta fase de reação, pode causar a ocorrência de vapores obtidos durante esta fase de todo o processo de pirólise, que se originam de hidrocarbonetos geralmente mais altos e não são condensáveis.

Conforme Aquino, et al., (2014) apresenta, as adulterações de café feitas no Brasil são geralmente são conduzidas pela adição de adulterante em níveis que variam de 20 a 40% (m/m). Desta maneira, uma adulteração de 10% (m/m) de casca em seu estudo foi escolhida para garantir a abordagem do ESI-MS possa ser eficientemente aplicada à análise de amostras.

Assim, enquanto níveis mais baixos de adulteração 10% (m/m) não têm interesse prático, teores mais elevados 10% (m/m) podem ser facilmente detectados pela presente metodologia.

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) foi empregada para correlacionar o perfil da Termogravimetria derivada com a pureza do café, para construir o modelo PLS. Desta maneira a partir da representação do gráfico DTG, é possível observar as decomposições em dois principais picos de perda de massa, onde o primeiro pico apresenta-se em (300 °C a 350 °C), referente aos adulterantes (milho, casca e palha), o café apresenta perda em (300 °C) e o outra em (400 °C). Desta forma utilizou-se o pico em 400 °C do café como um padrão para a caracterização de adulterantes presentes na amostras de café torrado e moído puro foram excluídas da calibração e validação devido à presença de um grande erro nos valores de predição quando comparados com os valores de referência, então o número total de amostras é 22, sendo 16 em conjunto de calibração e 6 no conjunto de validação. Os modelos foram construídos com 3 e 4 variáveis latentes (LVs). A correlação entre os valores estimados e os valores das concentrações de referência é apresentado a baixo de cada gráfico, onde uma boa concordância pode ser observada. Os parâmetros de desempenho do modelo PLS são apresentados em uma tabela abaixo da regressão.

A figura 12 apresenta as curvas das misturas referente ao café com milho. A partir do gráfico conclui-se que, com o aumento dos teores deste adulterante no café observa-se que o pico referente ao café (o segundo) diminui.



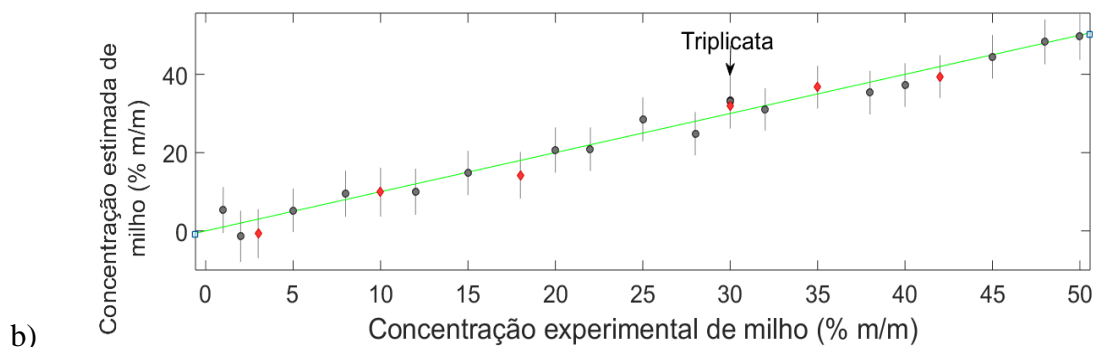


Figura 12: a) Curva de DTG das misturas café com milho em ar N₂; b) Ajuste do modelo de regressão PLS para café com o adulterante milho utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada predição.

Fonte: Do autor.

Tabela 6- Parâmetros do modelo de regressão PLS para café com adulterante milho utilizando dados de DTG

	RMSE	R²
RMSEC	2,34	0,9262
RMSECV	5,26	0,9104
RMSEP	2,63	0,9786
LV	4	
LQ	1,18	
LD	0,36	
SEN	47,67	
SEL	0,0024	

A figura 13 apresenta os gráficos de adulteração do café com a casca. A partir do gráfico conclui-se que, com o aumento dos teores deste adulterante no café observa-se que o pico referente ao café (o segundo) diminui.

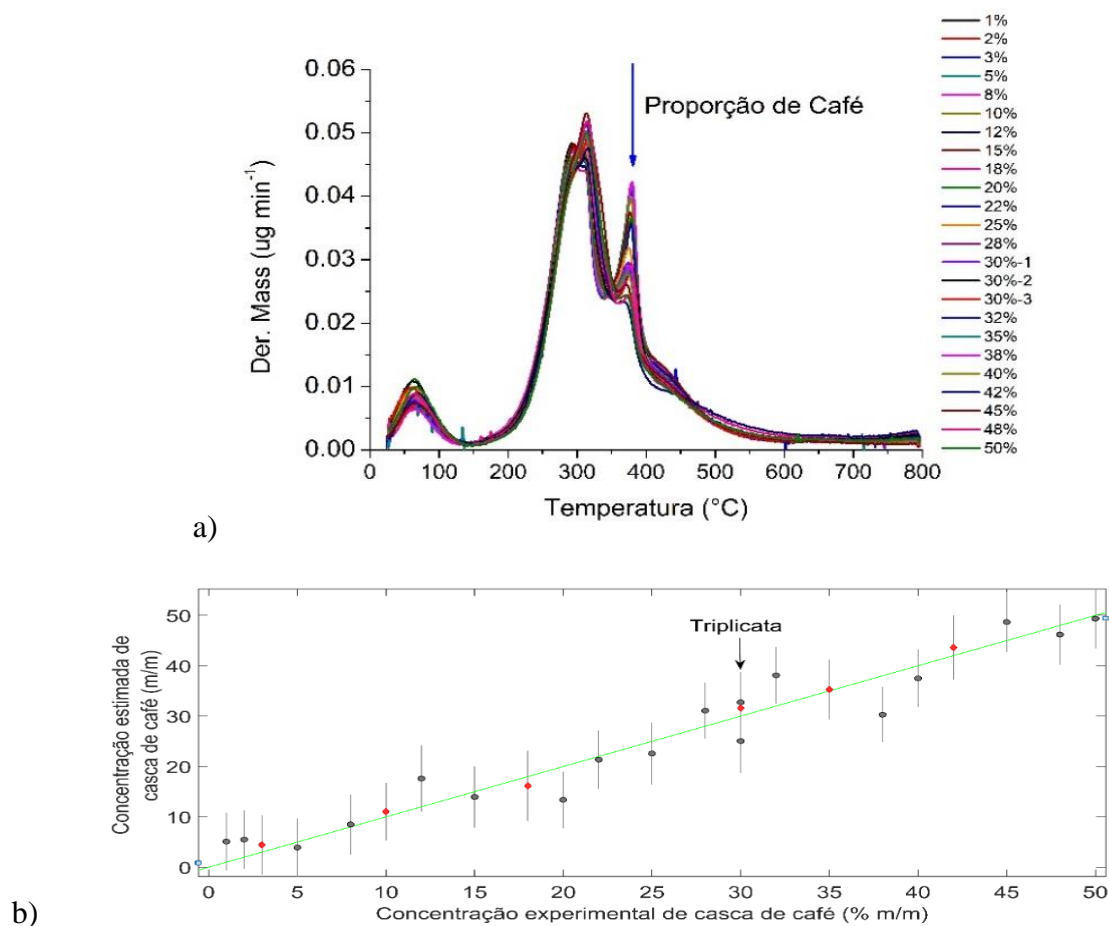


Figura 13: a) Curva de DTG das misturas de café com casca em ar N_2 ; b) Ajuste do modelo de regressão PLS para café com adulterante casca utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada predição.

Fonte: Do autor.

Tabela 7- Parâmetros do modelo de regressão PLS para café com adulterante casca utilizando dados de DTG

	RMSE	R²
RMSEC	3,91	0,9339
RMSECV	5,41	0,8739
RMSEP	1,40	0,9925
LV	3	
LQ	1,18	
LD	0,36	
SEN	22,43	
SEL	0,016	

Na figura 14 apresenta-se as curvas da palha com o café. A partir do gráfico conclui-se que, com o aumento dos teores deste adulterante no café observa-se que o pico referente ao café (o segundo) diminui.

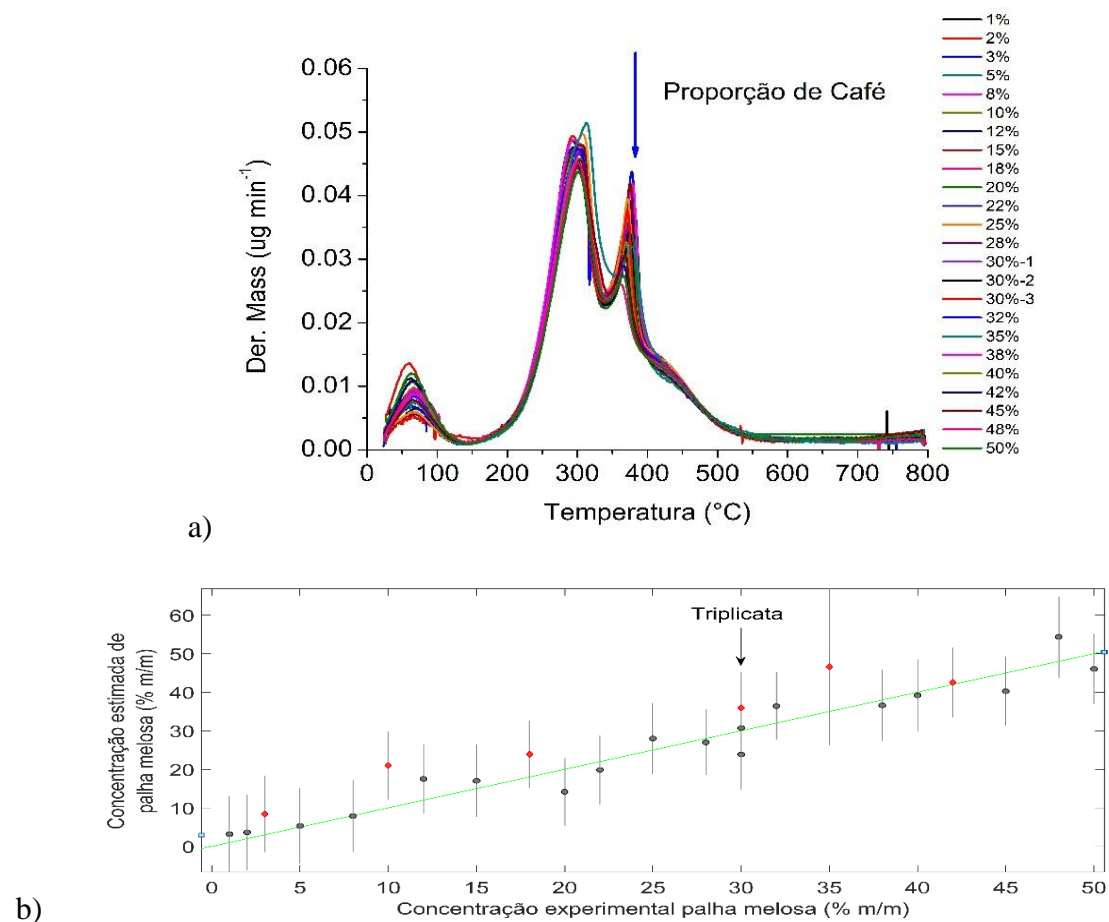


Figura 14: a) Curva de DTG das misturas café com palha melosa em ar N_2 ; b) Ajuste do modelo de regressão PLS para café com adulterante palha melosa utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada previsão.

Fonte: Do autor.

Tabela 8- Parâmetros do modelo de regressão PLS para café com adulerante palha melosa utilizando dados de DTG

	RMSE	R²
RMSEC	3,57	0,9447
RMSECV	8,35	0,7247
RMSEP	7,70	0,9274
LV	4	
LQ	1,18	
LD	0,36	
SEN	25,74	
SEL	0,0021	

5.2.1.1 Determinação dos Eventos Térmicos de Desidratação

Nas figuras 15, 16, 17 e 18 mostramos os espectros na região do infravermelho para o café, milho, casca e palha melosa, onde foram obtidos os espectros das amostras cruas, torradas e a desidratação das mesmas realizadas em análise termogravimétrica na temperatura de 40 – 130 °C com atmosfera de gás N₂ e posterior analisadas no infravermelho.

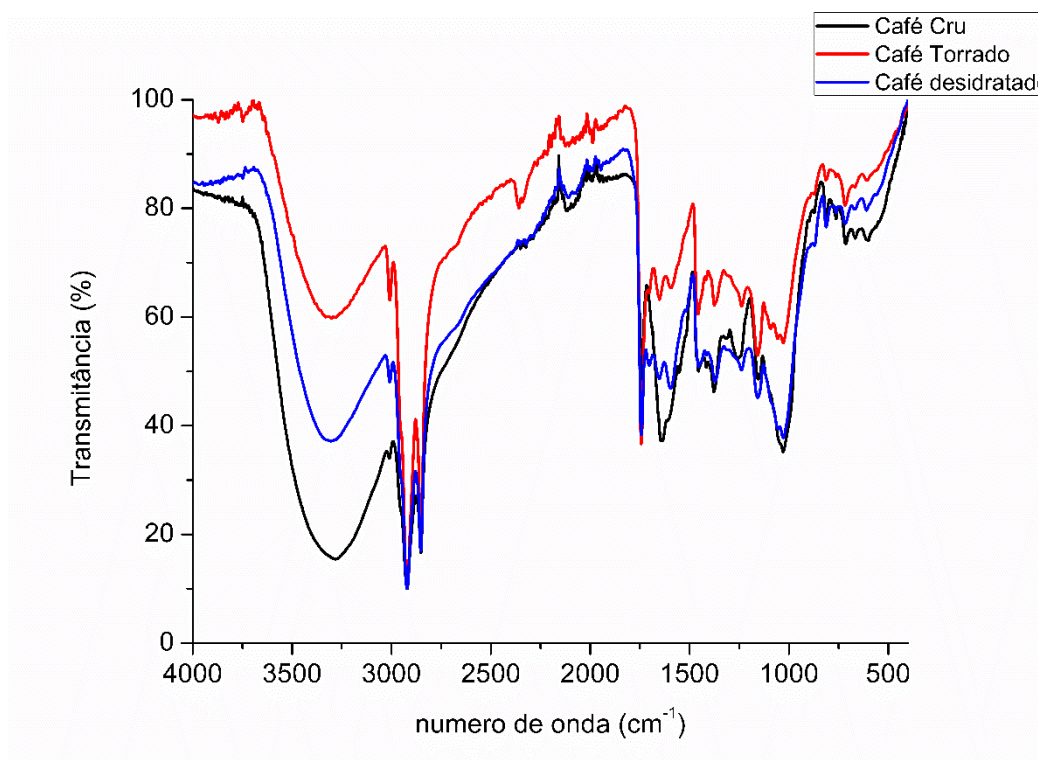


Figura 15: Espectro na região do Infravermelho do Café cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.
Fonte: Autor

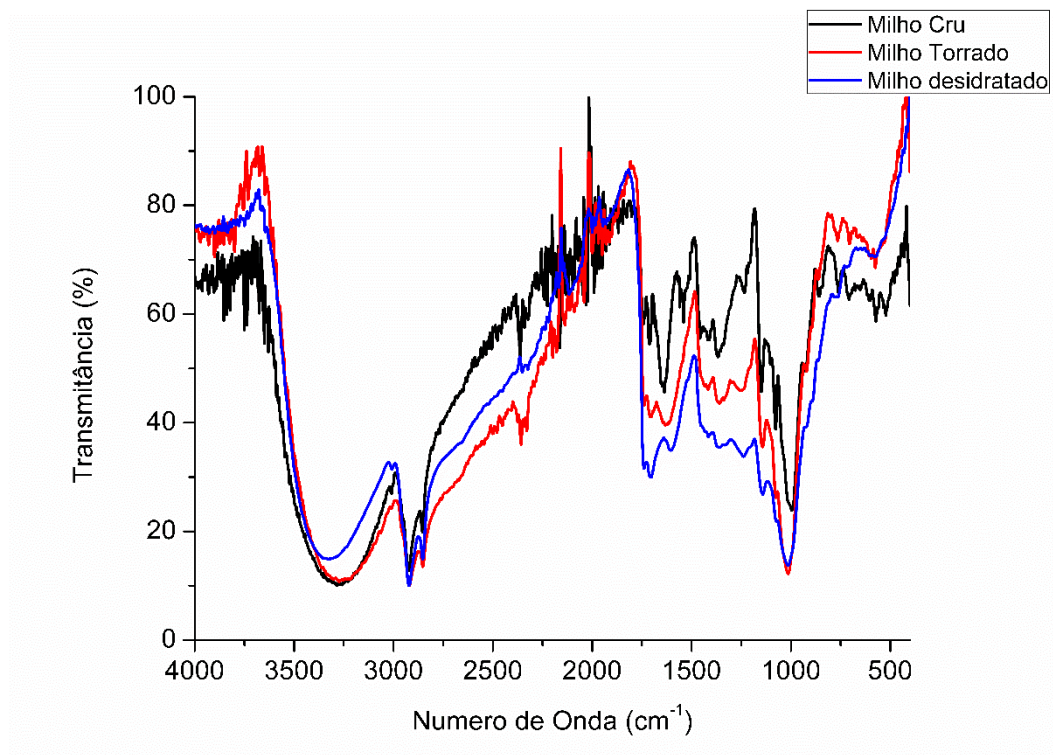


Figura 16: Espectro na região do Infravermelho do Milho cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.
Fonte: Autor

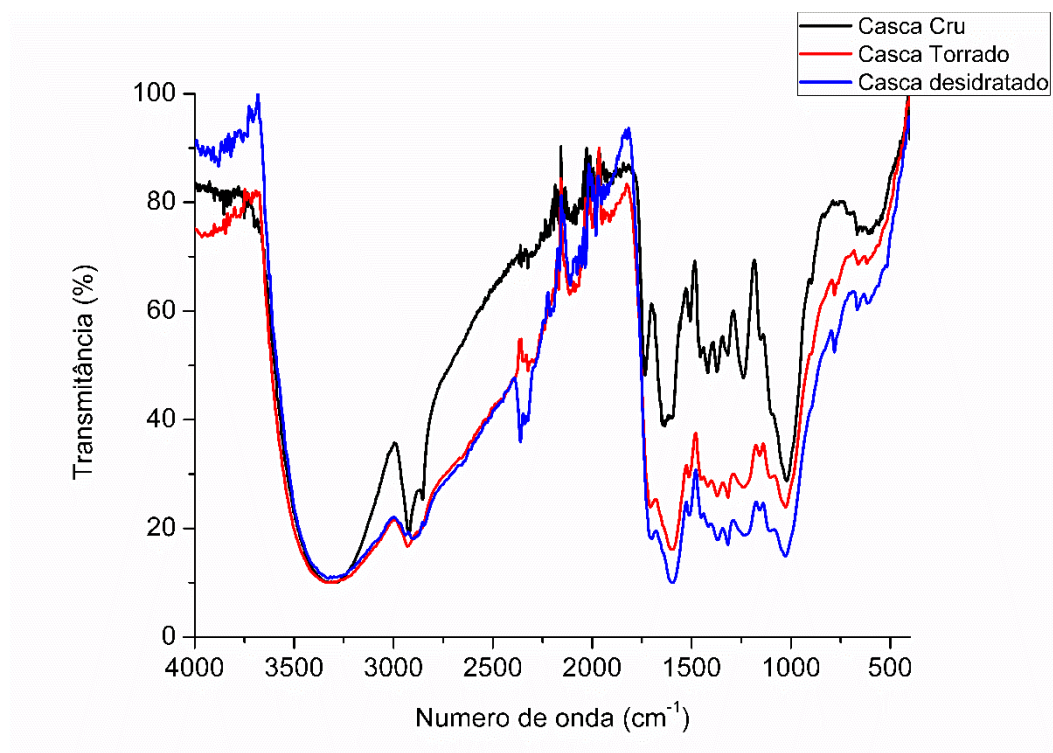


Figura 17: Espectro na região do Infravermelho da Casca cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.

Fonte: Autor

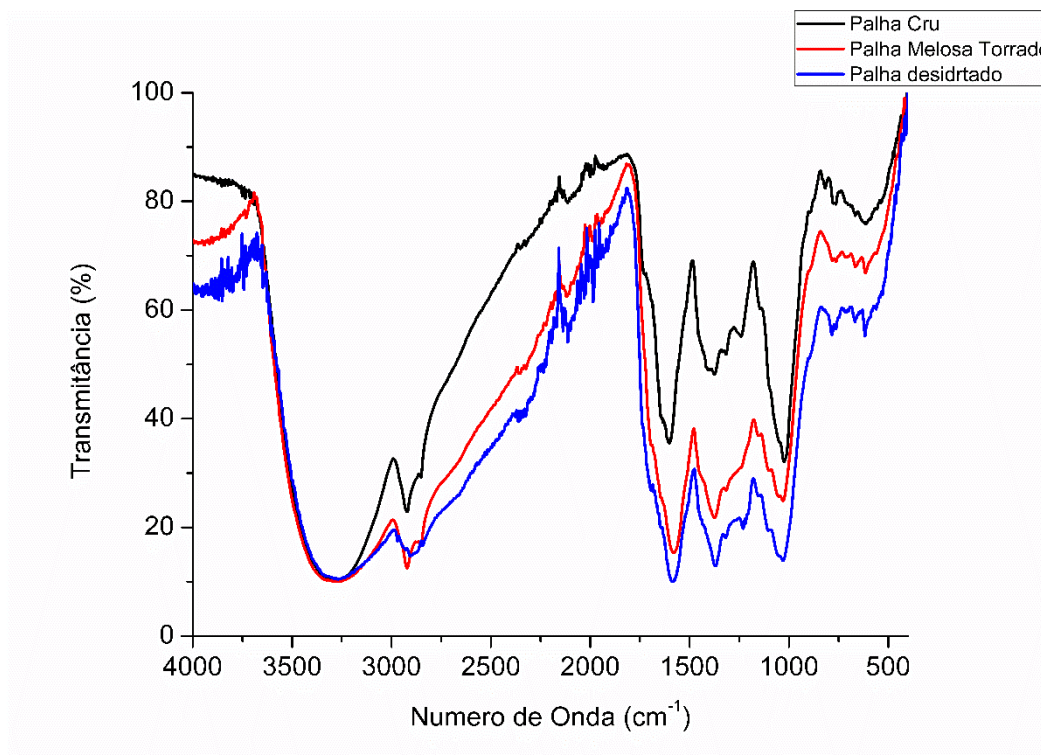


Figura 18: Espectro na região do Infravermelho da Palha Melosa cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.

Fonte: Autor

Segundo Reis (2013), os espectros de café, casca, palha melosa e milho possuem alguns espectros similares, uma avaliação comparativa mostra que nas regiões de 3500-2800 e 1800-700 cm^{-1} .

Na Figura 15 duas bandas agudas em 2923 e 2848 cm^{-1} podem ser claramente vistas no espectro correspondente ao café torrado. Essas bandas foram previamente relatadas presentes em espectros de amostras de café arábica e robusta torradas (Craig et al., 2012b; Kemsley et al., 1995) e também de amostras de café cru (Craig et al., 2011, 2012a). Paradkar e Irudayaraj (2002) também relataram dois picos agudos em 2882 e 2829 cm^{-1} em amostras de bebidas cafeïnadas, como café, chá e refrigerantes. A banda a 2829 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento das ligações -CH do grupo metil (-CH₃) na molécula de cafeína.

As mesmas bandas podem ser identificadas nos espectros obtidos para o milho torrado (Figura 16), cascas de café torradas (Figura 17) e palha do café (Figura 18) a 2923 e 2854 cm^{-1} , a 2925 e 2848 cm^{-1} e a 2925 e 2848 cm^{-1} , respectivamente. Ambas as bandas apresentam

menores valores de transmitância nos espectros obtidos para a casca do café, palha do café e o milho em comparação ao café. Além disso, a segunda banda é menos evidente em cascas de café e milho em comparação ao café.

Outros estudos de FT-IR em milho e farinha de milho também relataram duas bandas em $2927 - 2925 \text{ cm}^{-1}$ e 2855 cm^{-1} , sendo atribuídos respectivamente ao alongamento assimétrico e simétrico de C-H em lipídios (Cremer, Kaletunç, 2003; Greene, et al., 1992). Embora as amostras desses estudos não tenham sido submetidas à torrefação, não se espera que o teor de lipídios varie durante a torrefação de milho, como é sabido que ocorre com o café, e a atribuição de pico ao estiramento de C-H nos lipídeos ainda pode ser válida. Além disso, as quantidades relatadas de lipídios (Gouvêa, et al., 2009; Oliveira, et al., 2006) presentes em cascas de café (1,5-3 g/100 g) são bastante baixos em comparação com grãos de café (12-16 g/100 g) e grãos de milho (3-5 g/100 g). Portanto, essas bandas podem ser afetadas pelos níveis de cafeína e lipídios no caso os espectros obtidos para as cascas de café são fortes indícios de que podem estar associados à concentração lipídica.

Várias bandas podem ser visualizadas em todos os espectros na faixa de $1700 - 700 \text{ cm}^{-1}$. É evidente, que o café e a casca de café apresentam intensidades dos picos consideravelmente mais altos na faixa de 1700 a 1500 cm^{-1} em comparação ao milho torrado. É relatado que várias substâncias que ocorrem naturalmente no café apresentam faixas de absorbância nessa faixa, a 'região de ligação dupla'. Por exemplo, Ribeiro et al. (2010) realizaram análises DRIFTS de cafés torrados e observaram menor absorbância de amostras descafeinadas na faixa de 1700 a 1600 cm^{-1} . A banda em $1659 - 1655 \text{ cm}^{-1}$ tem sido consistentemente usada como descritor químico de cafeína na detecção espectroscópica por FT-IR e quantificação de cafeína em amostras de extrato de café (Gallignani et al., 2008; Garrigues et al., 2000; Singh et al., 1998). Outra substância que pode estar associada a picos nesse intervalo é a trigonelina, uma piridina que, segundo relatos, apresenta várias bandas na faixa de $1650 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ (Szafran, et al., e Pankowski, 2002), e está presente em café cru e torrado. Algumas das bandas dessa faixa podem ser atribuídas à deformação axial das ligações C=C e C=N no anel aromático da trigonelina (Silverstein, 2007). A faixa de 1400 a 900 cm^{-1} é caracterizada por vibrações de vários tipos de ligações, como C-H, C-O, C-N e P-O (Wang et al., 2009). Os ácidos clorogênicos, uma família de ésteres formados entre o ácido quinínico e um a quatro resíduos de ácidos cafeico, p-coumarico e ferúlico, apresentam forte absorção na região de $1450 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Os carboidratos também exibem várias bandas de absorção na região de $1500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ (Briandet et al., 1996; Kemsley et al., 1995), portanto, espera-se que essa classe de compostos contribua para muitas

das bandas observadas. Particularmente, as vibrações no modo esquelético das ligações glicosídicas no amido são geralmente observadas na faixa de $950 - 700 \text{ cm}^{-1}$ (Kizil, 2002).

Em trabalhos desenvolvidos por Santos et al., (2007) verificou-se a modificação na intensidade das bandas de absorção infravermelho das amostras de café após torrefação quando comparados aos do café verde, principalmente nas bandas de 1700 e 1054 cm^{-1} . Essas alterações podem ser correspondentes a grupos carboxílicos de ácidos livres nas amostras após torrefação, e estiramento C-O no café verde, respectivamente. Desta forma, conclui-se que a torrefação pode provocar a ruptura de ligações C-O dos ácidos clorogênicos, liberando o ácido quínico esterificado. Por outro lado, este processo pode promover a liberação de ácidos carboxílicos, evidenciado pelo aumento da banda em 1700 cm^{-1} .

Na figura 17 observam-se bandas de transmitância em todo o espectro para a casca (espectro na cor preta). Na primeira região (entre $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$) está associado ao estiramento das ligações O-H (também afetada pela umidade), presentes na celulose, hemicelulose e lignina, associados aos grupos álcoois e ácidos, devido ao elevado conteúdo de proteínas, ácidos graxos, carboidratos (STUART, 2004).

Na região próxima a 3000 cm^{-1} é representado pelo estiramento dos hidrocarbonetos alifáticos C-H_n presentes com mais intensidade na celulose e hemicelulose (YANG et al., 2007). As bandas em 2200 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} são associadas ao estiramento de ligações C=C em anéis de benzeno e alcenos, enquanto a banda de 1600 cm^{-1} , aproximadamente, é relacionada à vibração de alongamento C=C, comprovando a presença da lignina na composição da amostra.

As bandas na região de $1030 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas ao estiramento C-O-C e C-O de grupos hidroxilas primários e secundários. O pico presente na banda de 900 cm^{-1} é associado a ligação glicosídica presente na celulose e hemicelulose. (SILVA, 2012).

Os espectros de infravermelho apresentam-se semelhantes para todas as biomassas e com eles é possível confirmar a composição lignocelulósica dos materiais.

5.2.2 Análise Termogravimétrica utilizando como Gás de arraste o ar Sintético

As figuras (a) de 19, 20, 21 e 22 mostra os gráficos das análises termogravimétricas das amostras puras realizadas em gás ar sintético. No gráfico de TG demonstram-se quatro perdas de massa, mas como já foi discutido anterior o gráfico não detecta a velocidade máxima de

decomposição, podendo assim observar a partir do gráfico da Termogravimetria Derivada (DTG) figuras (b) de 19, 20, 21 e 22, que há dois picos significativos onde o primeiro entre (200 °C a 350 °C) o segundo entre (370 °C a 500 °C), referente aos adulterantes (milho, casca e palha), já o café apresenta dois picos um em (290 °C) e o outra em (415 °C). Infere-se as perdas para a amostra de café relativas a cada pico, de modo que a primeira se dá a desidratação (40 °C a 113,64 °C) foi de aproximadamente de 5%, mesmo que as amostras tenham sido torradas antes da análise o material ainda apresenta em sua composição água, na segunda e a terceira temos as perdas de suas matérias orgânicas (hemicelulose, celulose e lignina) (175,48 °C a 350,00 °C) e de (350 °C a 493,81 °C) com 90% de perda de massa, Segundo Feroso (2018) os principais gases liberados nessa etapa são espécies que contém oxigênio, sendo o H₂O o mais importante seguido por CO e CO₂, na quarta é a carbonização da amostra (503,52 °C a 700 °C) não apresentando perda de massa, assim restando 5% de resíduo no cadinho.

Para os adulterantes milho, casca e palha melosa, pode se inferir que as perdas foram em duas etapas, para o milho a primeira perda foi se dá a desidratação (40 °C -107,10 °C) no qual corresponde 6% de perda de massa, na segunda e terceira temos as perdas das suas matérias orgânicas (190,98 °C a 356,69 °C) e (356,69 °C a 573,36 °C) com 92% de perda, seu resíduo foi de 1%. Para a casca temos na primeira (40 °C a 111,40 °C) referente a desidratação com um percentual de perda de 6%, na segunda etapa (213,21 °C a 363,41 °C) com perda de 82% na terceira etapa (363,41 °C a 522,58 °C) com perda de 9%, a somatória das perdas da segunda e terceira etapa dão 91% das no qual está caracterizadas a liberação de suas matérias orgânicas (decomposição da hemicelulose, celulose e lignina), após essa perda sobra 3% equivalente a carbonização dos resíduos. Para a palha melosa a primeira perda pode se dá a desidratação (40 °C a 113,64 °C) no qual corresponde 6% de perda de massa, na segunda e terceira temos as perdas das suas matérias orgânicas (179,96 °C a 341,37 °C) e (341,37 °C a 613,18 °C) com uma somatória de 82% de perda, seu resíduo foi de 12%.

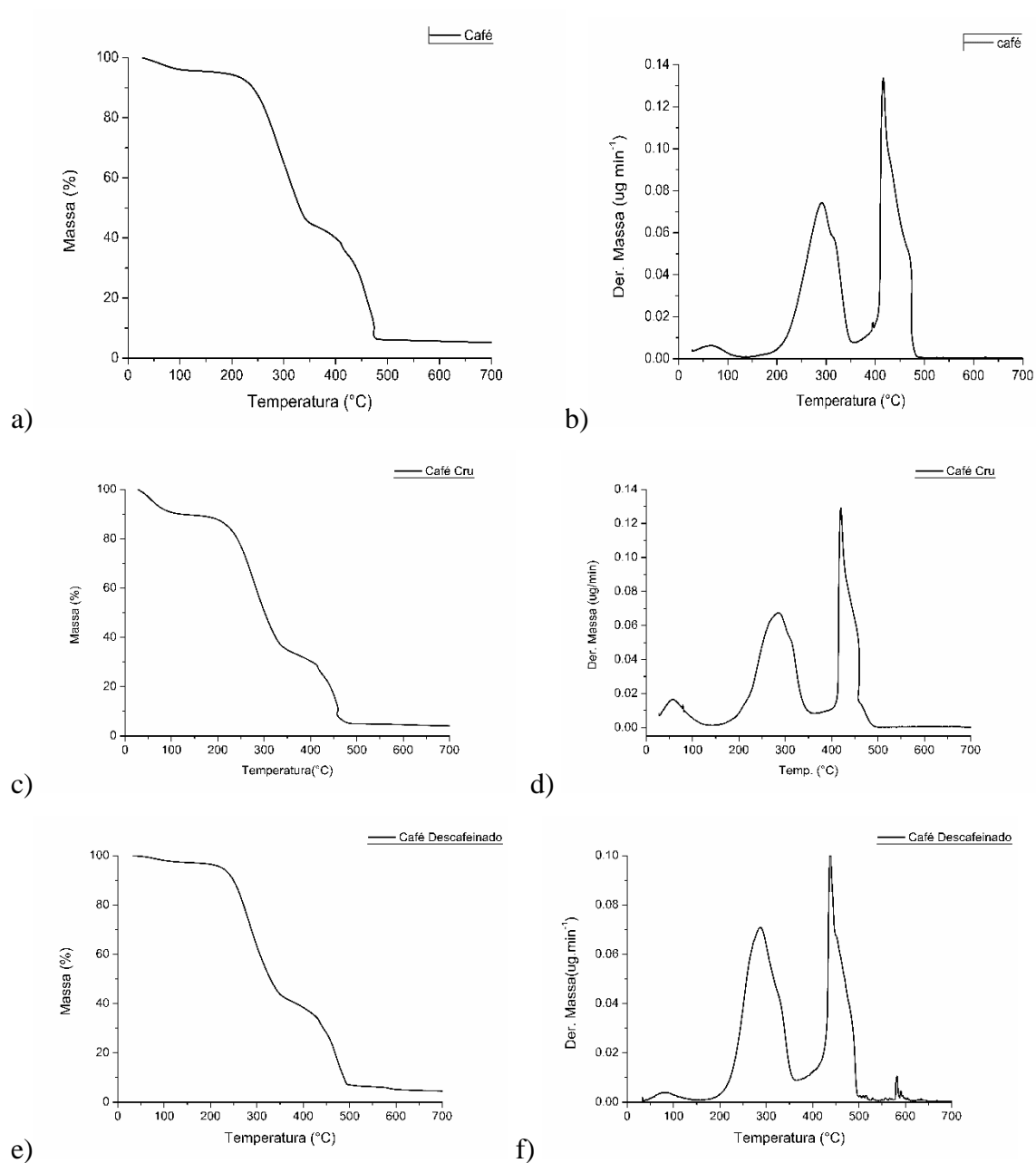


Figura 19: a) Curva de TG da amostra de café torrado em gás ar sintético; b) Curva de DTG da amostra de café torrado em gás ar sintético; c) Curva de TG da amostra de café cru em gás ar sintético; d) Curva de DTG da amostra de café cru em gás; e) Curva de TG da amostra de café descafeinado em gás ar sintético e) Curva de DTG da amostra de café descafeinado em gás.

Fonte: Do autor.

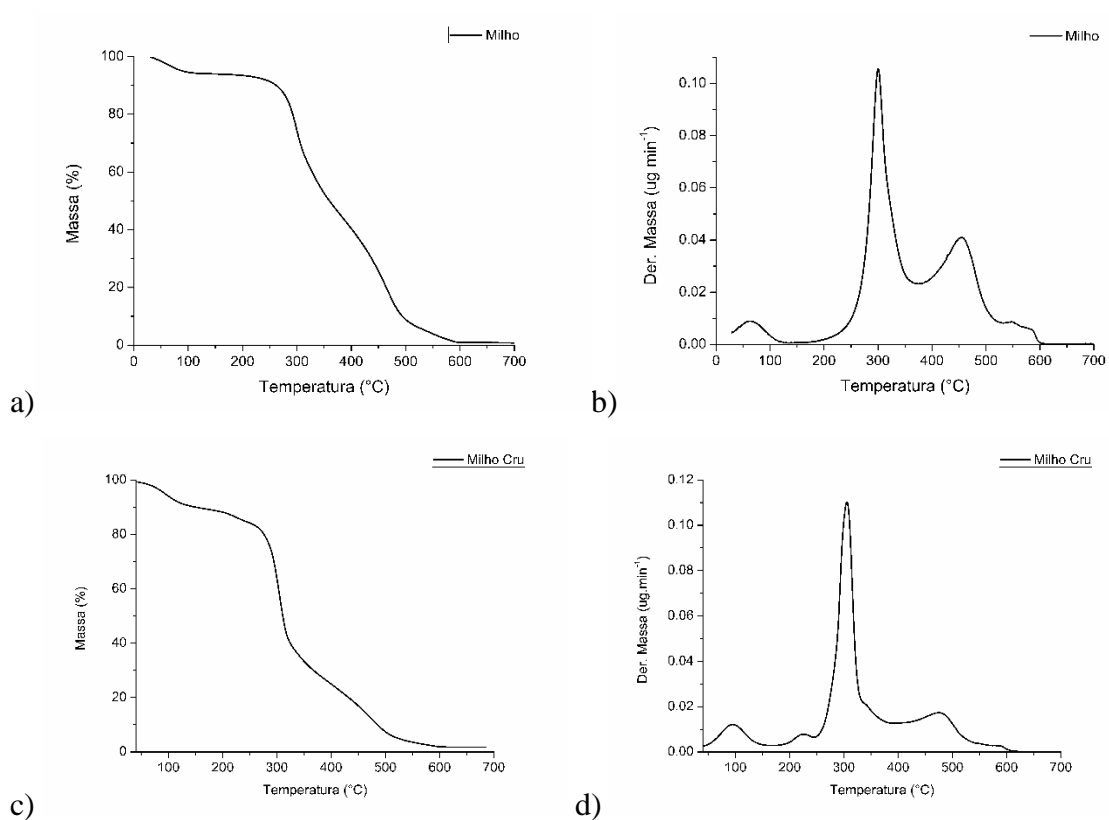
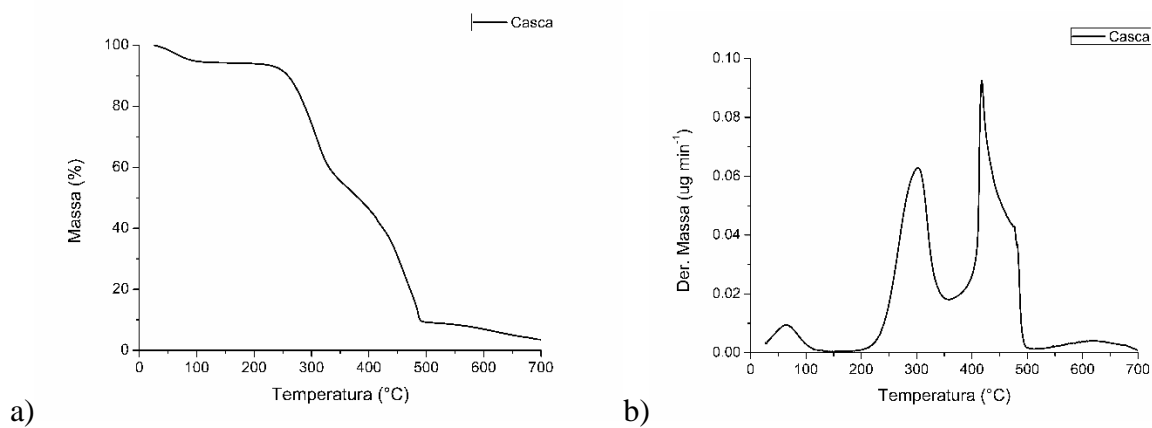


Figura 20: a) Curva de TG da amostra de milho torrado em gás ar sintético; b) Curva de DTG da amostra de milho torrado em gás ar sintético; c) Curva de TG da amostra de milho cru em gás ar sintético; d) Curva de DTG da amostra de milho cru em gás ar sintético.

Fonte: Do autor.



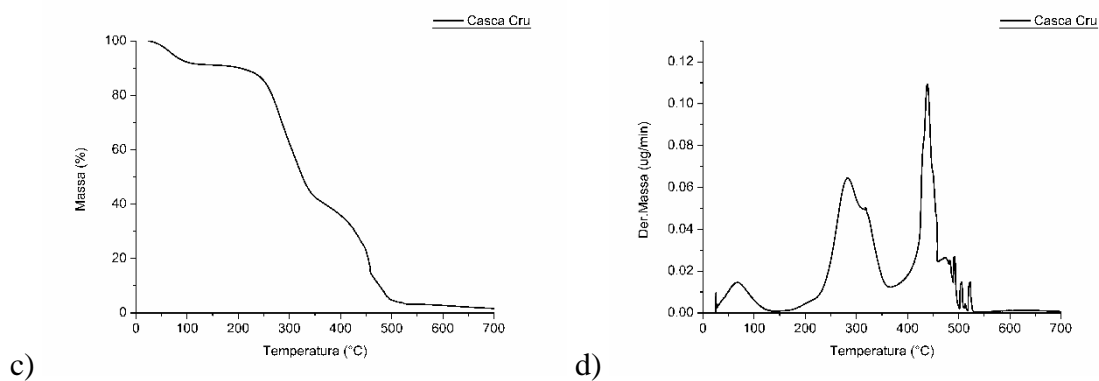


Figura 21: a) Curva de TG da amostra de casca torrado em gás ar sintético; b) Curva de DTG da amostra de casca torrado em gás ar sintético; c) Curva de TG da amostra de casca cru em gás ar sintético; d) Curva de DTG da amostra de casca cru em gás ar sintético.

Fonte: Do autor.

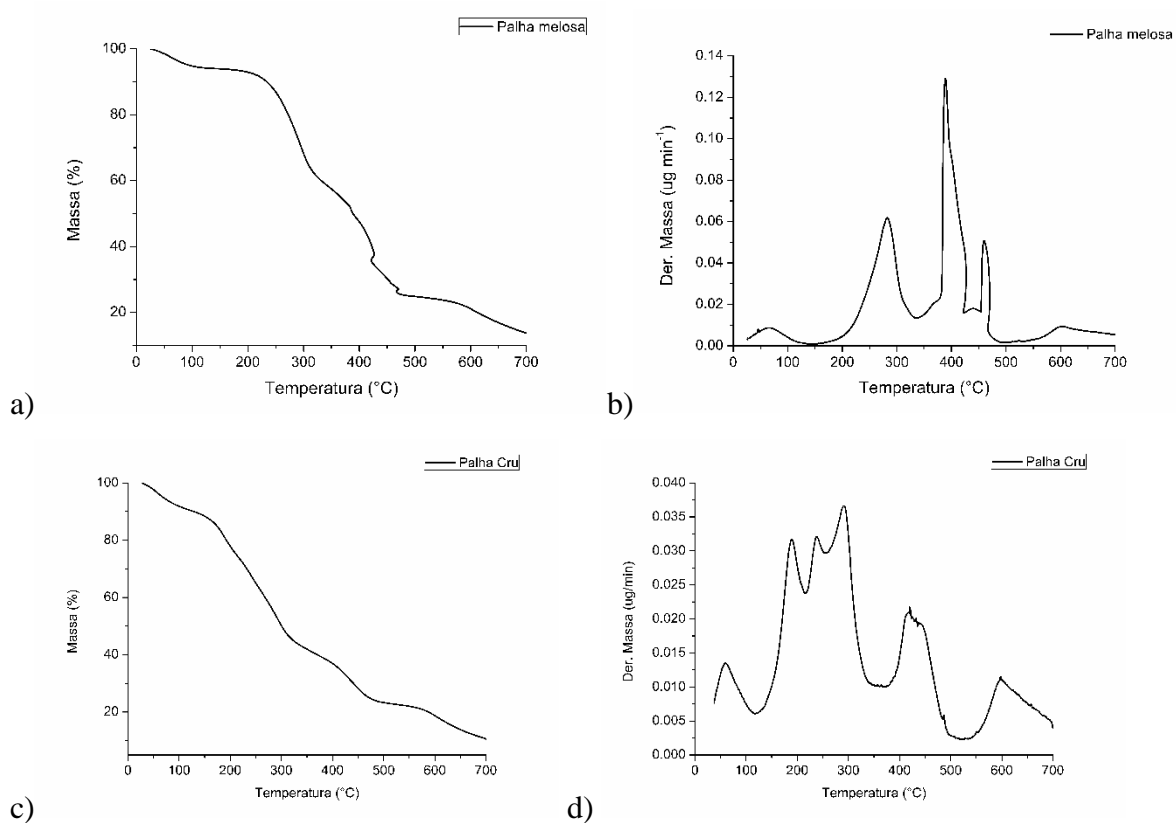


Figura 22: a) Curva de TG da amostra de palha melosa torrado em gás ar sintético; b) Curva de DTG da amostra de palha melosa torrado em gás ar sintético; c) Curva de TG da amostra de palha melosa cru em gás ar sintético; d) Curva de DTG da amostra de palha melosa cru em gás ar sintético.

Fonte: Do autor.

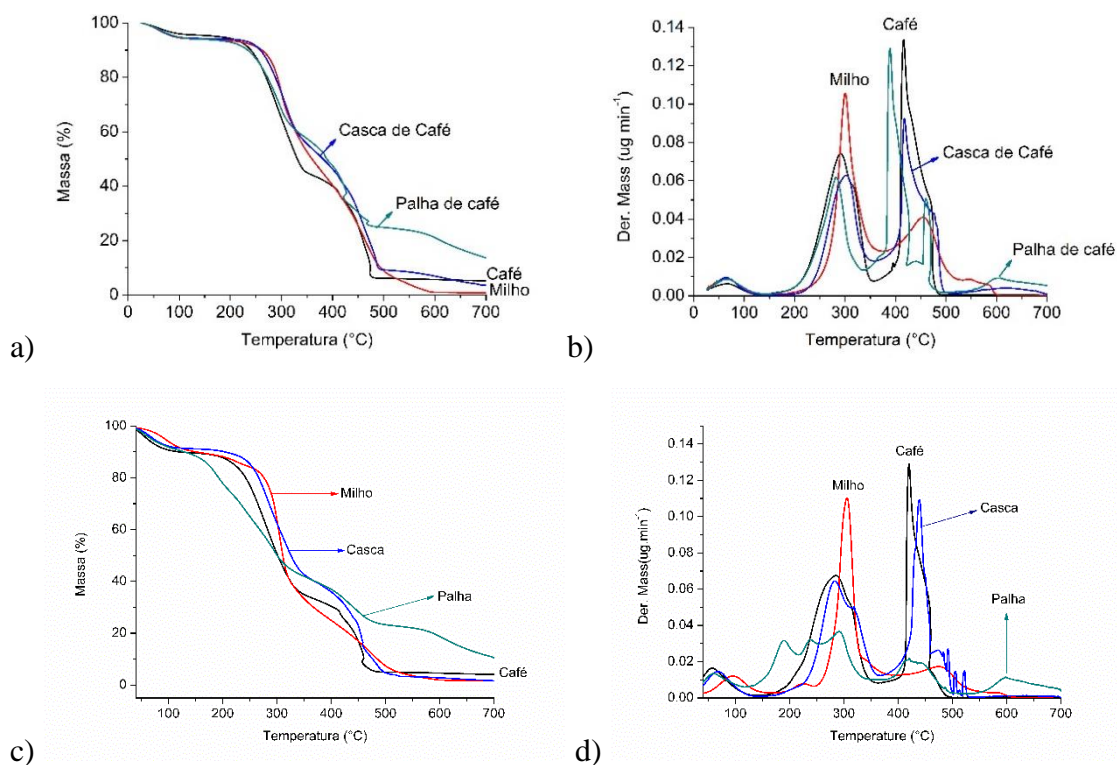


Figura 23: a) Curva de TG das amostras puras torradas em ar sintético; b) Curva de DTG das amostras puras torradas em ar sintético; c) Curva de TG das amostras puras crus em ar sintético; d) Curva de DTG das amostras puras crus em ar sintético.

Fonte: Do autor.

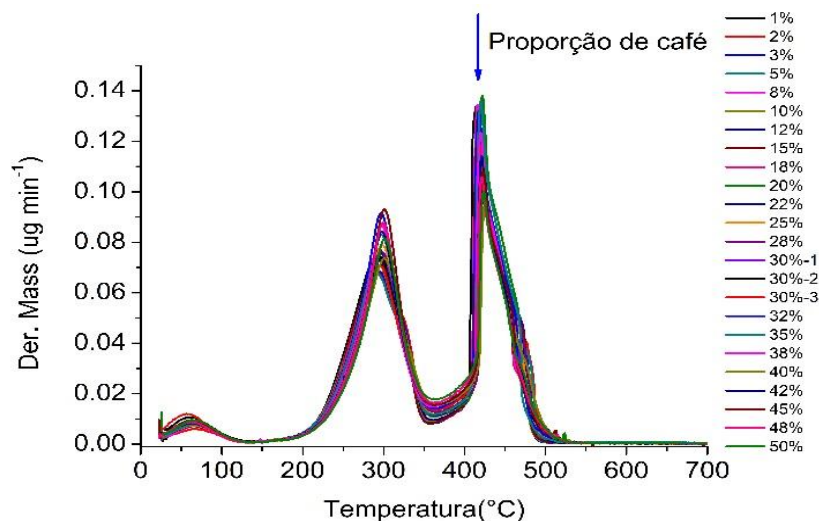
Na figura 23 c e d apresenta as curvas TG e DTG para as amostras cru realizados em ar sintético. A partir do gráficos de TG conclui-se que as perdas correspondente ao café se dá em três eventos no qual o primeiro corresponde a desidratação de (40 °C – 122,62 °C), a segunda perda de (164,46 °C – 367, 90 °C) e a terceira de (367,90 °C – 518, 10 °C) no qual corresponde a degradação das matérias orgânicas presente em sua composição e resíduo de 4%. Para o milho apresenta desidratação de (40 °C – 153,96 °C), três eventos térmicos sobrepostos que pode ser identificado a partir do gráfico de DTG assim as temperaturas de degradação correspondem (197,74 °C – 245,56 °C), (245,56 °C – 374,44 °C), (422,26 °C – 540,77 °C), resíduo de 1%. Para casca a desidratação ocorre de (40 °C – 133,64 °C), o segundo evento tem sobreposição nas temperaturas de (202,01 °C – 369,96°C), (369,96 °C – 549,11 °C) relacionado a decomposição de hemicelulose, celulose e lignina, resíduo de 1%. Para a palha corre dois eventos sendo o primeiro desidratação (40 °C – 122,62 °C), o segundos apresenta cinco eventos sobrepostos no qual corresponde a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina, a decomposição da hemicelulose apresenta três eventos consecutivos em (122,62 °C – 356,69

°C), para a celulose demonstra um evento térmico em (356,69 °C – 515,86 °C) e lignina em (515,86 °C – 700 °C), resíduo de 10%.

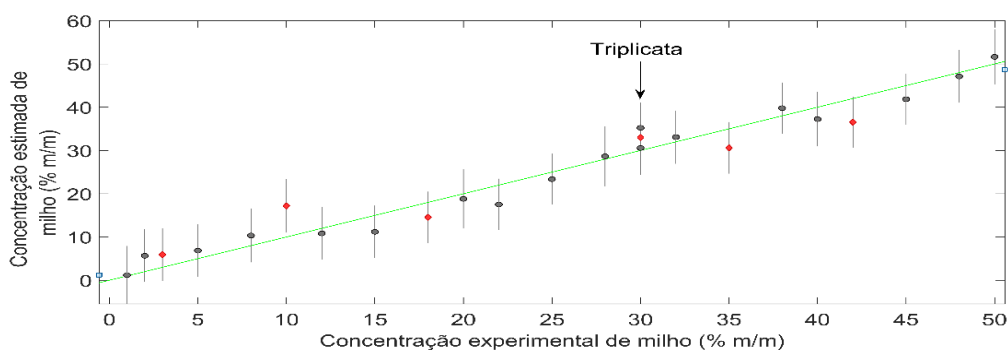
Segundo a ANVISA por parte da homologação da RDC nº 277/2005, regulamenta que, o café após a torra e moagem pode apresentar teor de umidade máxima de 5% em g/100g.

Devido ao aparecimento dos dois picos de adulterantes não foi possível utilizar uma faixa de temperatura como padrão, desta forma cada adulterante utilizou uma faixa de temperatura para fazer o teste estatísticos PLS, onde o milho e palha melosa utilizou-se (380-430 °C) e a casca (200-350 °C). As perdas de massa, referente a cada pico utilizando o gás ar sintético são semelhantes as condições realizadas com o gás nitrogênio. O PLS foi construído semelhante ao do gás nitrogênio, os modelos foram construídos com 4 e 5 variáveis latentes (LVs).

A figura 24 apresenta os gráficos do café adulterado com o milho utilizado como gás de purga o ar sintético. No gráfico DTG observa-se que há um aumento da altura do pico na primeira perda, no segundo pico apresenta um deslocamento, isso ocorre gradualmente com o aumento das porcentagens de adulterantes utilizados.



a)



b)

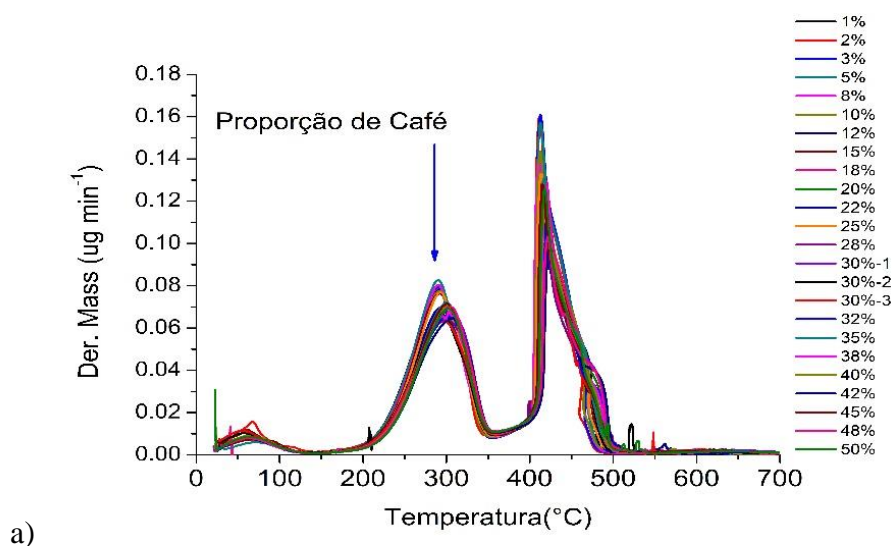
Figura 24: a) Curva de DTG das misturas café com milho em ar sintético; b) Ajuste do modelo de regressão PLS para café com o adulterante milho utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada predição.

Fonte: Do autor.

Tabela 9- Parâmetros do modelo de regressão PLS para café com adulterante milho utilizando dados de DTG

	RMSE	R ²
RMSEC	2,54	0,9720
RMSECV	3,56	0,8701
RMSEP	4,66	0,9097
LV	4	
LQ	0,70	
LD	0,21	
SEN	33,53	
SEL	0,0063	

Na figura 25 apresenta os gráficos do café com casca com o uso do gás de ar sintético. No gráfico observa-se que há um aumento de deslocamento no primeiro pico, isso ocorre com o aumento das porcentagens de adulterantes utilizados.



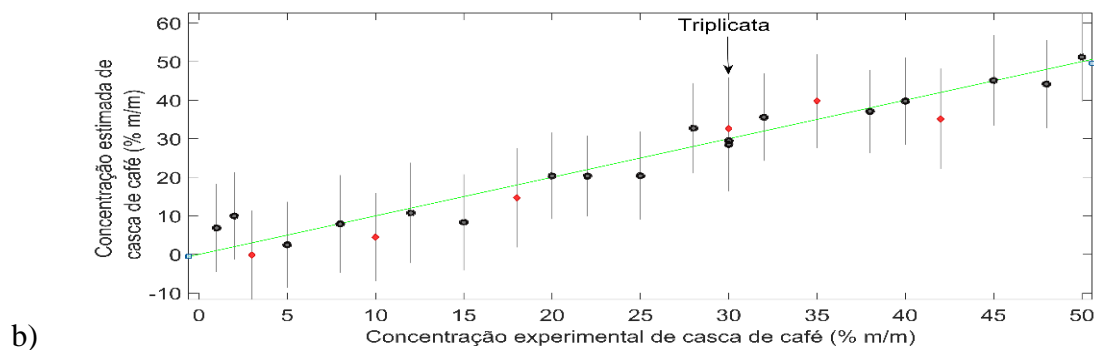


Figura 25: a) Curva de DTG das misturas café com casca em ar sintético; b) Ajuste do modelo de regressão PLS para café com adulerante casca utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada predição.

Fonte: Do autor.

Tabela 10- Parâmetros do modelo de regressão PLS para café com adulerante casca utilizando dados de DTG

	RMSE	R ²
RMSEC	3,56	0,9449
RMSECV	10,22	0,6185
RMSEP	4,64	0,9318
LV	5	
LQ	0,40	
LD	0,11	
SEN	13,07	
SEL	0,0011	

Na figura 26 apresenta os gráficos do café com palha melosa com o uso do gás de ar sintético. Conforme pode ser observado no gráfico de DTG onde há um deslocamento significativo nos dois picos de decomposição.

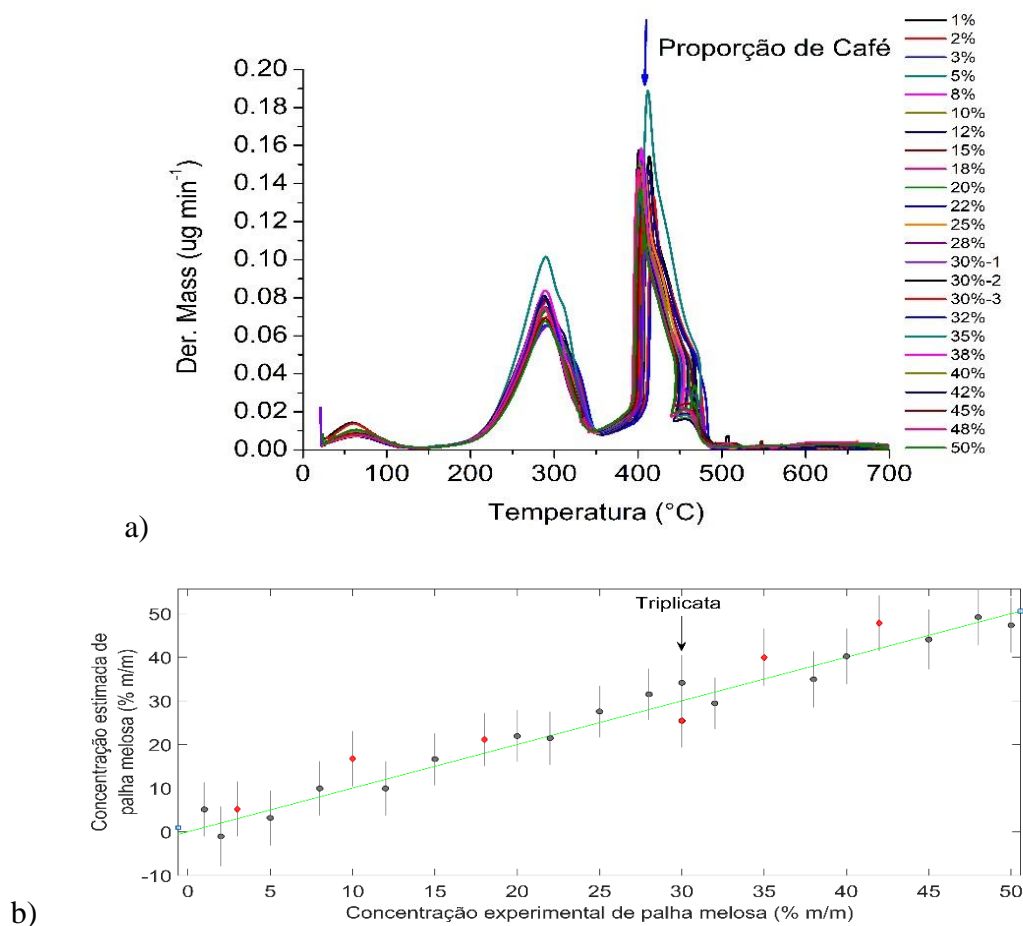


Figura 26: a) Curva de DTG das misturas café com palha melosa em ar sintético; b) Ajuste do modelo de regressão PLS para café com adulerante palha melosa utilizando dados de DTG: conjunto de calibração (círculos); conjunto de validação (diamantes). As barras de erros representam os erros de previsão (desvio padrão) para cada predição.

Fonte: Do autor.

Tabela 11- Parâmetros do modelo de regressão PLS para café com adulerante palha melosa utilizando dados de DTG

	RMSE	R ²
RMSEC	2,66	0,9694
RMSECV	5,59	0,8659
RMSEP	4,82	0,9314
LV	4	
LQ	0,70	
LD	0,21	
SEN	45,16	
SEL	0,0253	

Conforme obtidos pelos modelos de regressão pode-se observar que há uma influência nos resultados pelo tipo gás de arraste utilizado, pois as análises foram realizadas com dois tipos diferentes onde um é inerte e o outro é oxidante. Quando se utiliza um gás oxidante espera-se que a amostra seja modificada no decorrer da análise, desta forma pode deduzir que esta interferência do gás acarreta esses resultados obtidos.

Quando se registra uma curva TG, uma amostra pode liberar substâncias gasosas, ou reagir com um dos componentes da atmosfera que envolve no interior do forno. No caso de liberação de substâncias gasosas, a dissociação da amostra se inicia tão logo a sua pressão de dissociação se excede à pressão parcial do gás ou vapor de sua vizinhança imediata. Em curvas TG, obtidas em atmosferas dinâmicas, um gás inerte é utilizado como gás de purga para remoção dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, se o gás de arraste for o mesmo que é despreendido na reação, somente as reações reversíveis serão afetadas, enquanto não se observa efeitos nas reações irreversíveis. Já quando se utiliza um gás oxidante ou redutor dependendo do tipo de reação pode afetar a curva.

Ainda com relação ao gás de purga, mesmo que não ocorra nenhuma reação entre a amostra e a atmosfera, a transferência de calor pelo gás afetará os resultados. Como a condutividade térmica do gás $\text{He} > \text{ar} > \text{N}_2 > \text{CO}_2$, conseqüentemente a velocidade de decomposição térmica de uma substância também será maior em atmosfera de He (IONASHIRO, 2014).

Os resultados apresentados por Ebrahimi-Najafabadi et al. (2012), em seu trabalho se mostrou uma excelente capacidade de predição obtida pela calibração multivariada e indicada pelos baixos valores de raiz quadrada dos erros de quadrático médio (RMSE) confirmou que medidas não-destrutivas de NIR podem ser empregadas com sucesso para a detecção e quantificação de adição fraudulenta de cevada torrada a café torrado. A seleção de variáveis utilizando os algoritmos genéticos ajudou a determinar as regiões espectrais mais úteis para identificar a adulteração do café com cevada. A metodologia permitiu quantificar a quantidade de adulterante até um nível de 2% m / m de cevada.

Os resultados mostrados por Sezer (2018), em seu estudo mostrou-se capaz de detectar e quantificar adulterantes em café, utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Quebra Induzida por Laser do inglês Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) acoplado com PLS, assim confirmando que pode ser uma técnica para detecção de adulterantes em café torrado e moído e identificação de suas autenticidades.

BRONDI (2017), em seu trabalho mostrou que a técnica de calorimetria exploratória diferencial possui grande desempenho para ser utilizada para detecção de fraudes em alimentos e em controle de qualidade em café.

5.2.2.1 Determinação dos Eventos Térmicos de Desidratação

Nas figuras 27, 28, 29 e 30 mostra os espectros de infravermelho para o café, milho, casca e palha melosa, onde foram obtidos os espectros das amostras cruas, torradas e a desidratação das mesmas realizadas em análise termogravimétrica na temperatura de 40 – 130 °C com atmosfera de gás ar sintético e posterior analisadas no infravermelho, e podemos observar que as bandas apresentadas podem ser atribuídas as mesmas interpretações apresentadas quando realizadas pela atmosfera de N₂.

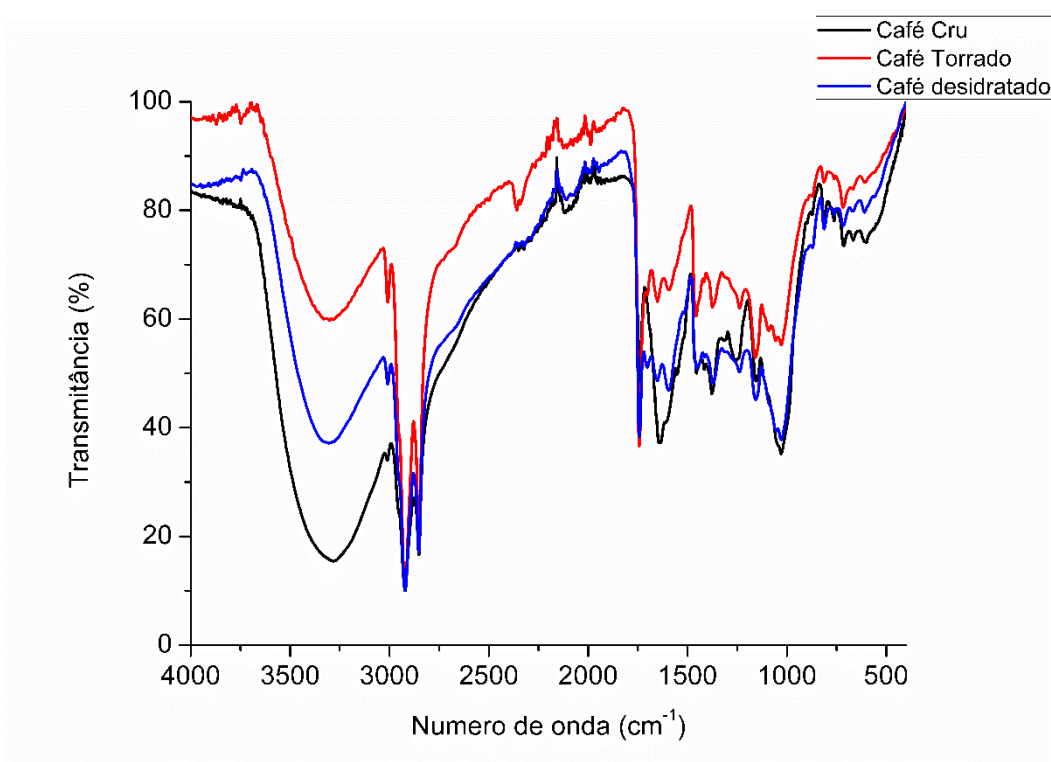


Figura 27: Espectro na região do Infravermelho Café cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.
Fonte: Autor

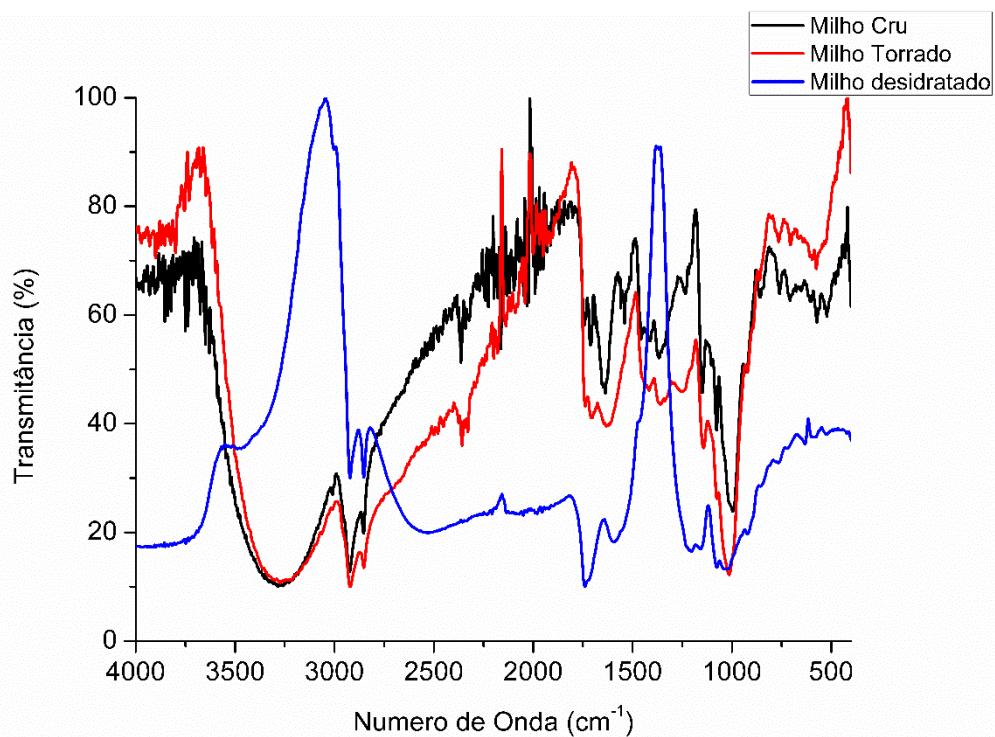


Figura 28: Espectro na região do Infravermelho do Milho cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.
Fonte: Autor

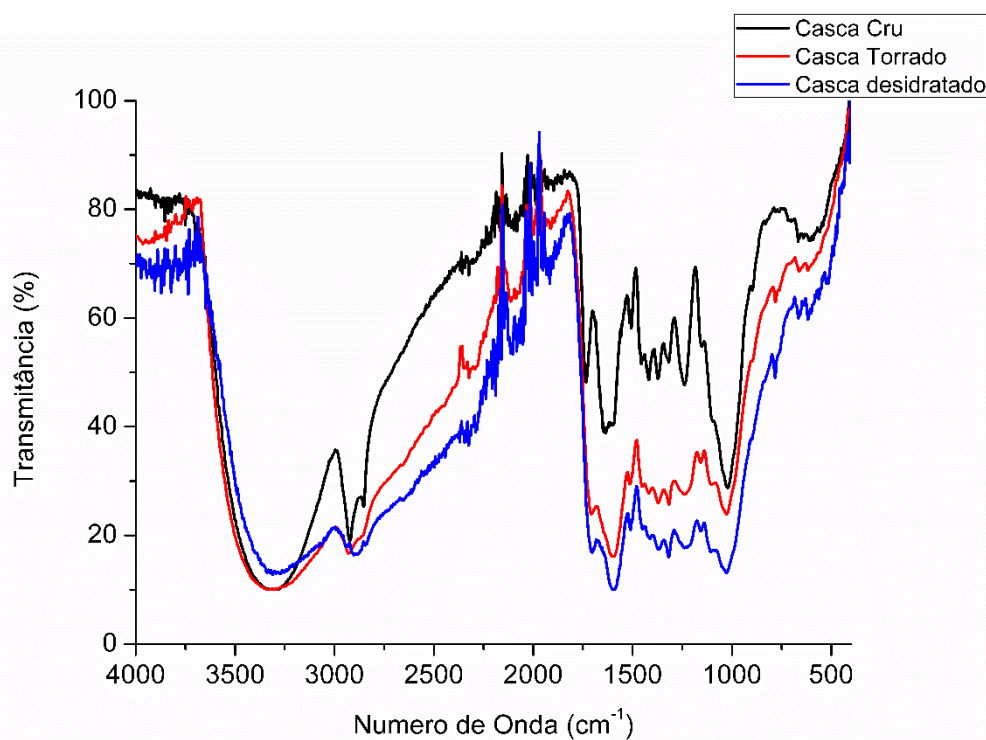


Figura 29: Espectro na região do Infravermelho da Casca cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.
Fonte: Autor

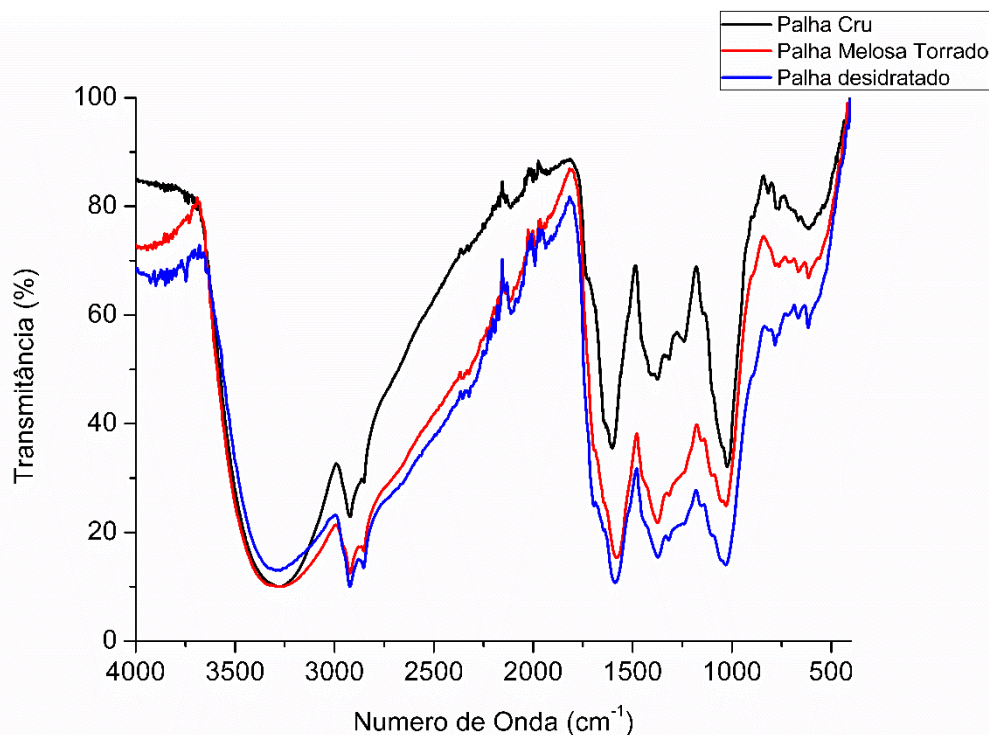


Figura 30: Espectro na região do Infravermelho da Palha Melosa cru, torrado e sua desidratação à 130 °C.

Fonte: Autor

Na Figura 27 duas bandas agudas em 2923 e 2848 cm^{-1} podem ser claramente vistas no espectro correspondente ao café torrado. Essas bandas foram previamente relatadas presentes em espectros de amostras de café arábica e robusta torradas (Craig et al., 2012b; Kemsley et al., 1995) e também de amostras de café cru (Craig et al., 2011, 2012a). Paradkar e Irudayaraj (2002) também relataram dois picos agudos em 2882 e 2829 cm^{-1} em amostras de bebidas cafeïnadas, como café, chá e refrigerantes. A banda a 2829 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento das ligações -CH do grupo metil (-CH₃) na molécula de cafeína.

As mesmas bandas podem ser identificadas nos espectros obtidos para o milho torrado (Figura 28) cascas de café torradas (Figura 29) e palha de café torrada (Figura 30) a 2923 e 2854 cm^{-1} e a 2925 e 2848 cm^{-1} , a 2925 e 2848 cm^{-1} , respectivamente. Ambas as bandas apresentam menores valores de transmittância nos espectros obtidos para a casca do café, palha do café e o milho em comparação ao café. Além disso, a segunda banda é menos evidente em cascas de café e milho em comparação ao café.

Outros estudos de FT-IR em milho e farinha de milho também relataram duas bandas em 2927 – 2925 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} , sendo atribuídos respectivamente ao alongamento assimétrico e

simétrico de C-H em lipídios (Cremer, Kaletunç, 2003; Greene, et al., 1992). Embora as amostras desses estudos não tenham sido submetidas à torrefação, não se espera que o teor de lipídios varie durante a torrefação de milho, como é sabido que ocorre com o café, e a atribuição de pico ao estiramento de C-H nos lipídeos ainda pode ser válida. Além disso, as quantidades relatadas de lipídios (Gouvêa, et al., 2009; Oliveira, et al., 2006) presentes em cascas de café (1,5-3 g/100 g) são bastante baixos em comparação com grãos de café (12-16 g/100 g) e grãos de milho (3-5 g/100 g). Portanto, essas bandas podem ser afetadas pelos níveis de cafeína e lipídios no caso os espectros obtidos para as cascas de café são fortes indícios de que podem estar associados à concentração lipídica.

Várias bandas podem ser visualizadas em todos os espectros na faixa de 1700 - 700 cm^{-1} . É evidente, que o café e a casca de café apresentam intensidades dos picos consideravelmente mais altos na faixa de 1700 a 1500 cm^{-1} em comparação ao milho torrado. É relatado que várias substâncias que ocorrem naturalmente no café apresentam faixas de absorbância nessa faixa, a 'região de ligação dupla'. Por exemplo, Ribeiro et al. (2010) realizaram análises DRIFTS de cafés torrados e observaram menor absorbância de amostras descafeinadas na faixa de 1700 a 1600 cm^{-1} . A banda em 1659 - 1655 cm^{-1} tem sido consistentemente usada como descritor químico de cafeína na detecção espectroscópica por FT-IR e quantificação de cafeína em amostras de extrato de café (Gallignani et al., 2008; Garrigues et al., 2000; Singh et al., 1998). Outra substância que pode estar associada a picos nesse intervalo é a trigonelina, uma piridina que, segundo relatos, apresenta várias bandas na faixa de 1650 - 1400 cm^{-1} (Szafran, et al., e Pankowski, 2002), e está presente em café cru e torrado. Algumas das bandas dessa faixa podem ser atribuídas à deformação axial das ligações C=C e C=N no anel aromático da trigonelina (Silverstein, 2007). A faixa de 1400 a 900 cm^{-1} é caracterizada por vibrações de vários tipos de ligações, como C-H, C-O, C-N e P-O (Wang et al., 2009). Os ácidos clorogênicos, uma família de ésteres formados entre o ácido quinínico e um a quatro resíduos de ácidos cafeico, p-coumarico e ferúlico, apresentam forte absorção na região de 1450 - 1000 cm^{-1} . Os carboidratos também exibem várias bandas de absorção na região de 1500 - 700 cm^{-1} (Briandet et al., 1996; Kemsley et al., 1995), portanto, espera-se que essa classe de compostos contribua para muitas das bandas observadas. Particularmente, as vibrações no modo esquelético das ligações glicosídicas no amido são geralmente observadas na faixa de 950 - 700 cm^{-1} (Kizil, 2002).

Em trabalhos desenvolvidos por Santos et al., (2007) verificou-se a modificação na intensidade das bandas de absorção infravermelho das amostras de café após torrefação quando comparados aos do café verde, principalmente nas bandas de 1700 e 1054 cm^{-1} . Essas alterações podem ser correspondentes a grupos carboxílicos de ácidos livres nas amostras após torrefação,

e estiramento C-O no café verde, respectivamente. Desta forma, conclui-se que a torrefação pode provocar a ruptura de ligações C-O dos ácidos clorogênicos, liberando o ácido quínico esterificado. Por outro lado, este processo pode promover a liberação de ácidos carboxílicos, evidenciado pelo aumento da banda em 1700 cm^{-1} .

Na figura 29 observam-se bandas de transmitância em todo o espectro para a casca (espectro na cor preta). Na primeira região (entre $3500 - 3100\text{ cm}^{-1}$) está associado ao estiramento das ligações O-H (também afetada pela umidade), presentes na celulose, hemicelulose e lignina, associados aos grupos álcoois e ácidos, devido ao elevado conteúdo de proteínas, ácidos graxos, carboidratos (STUART, 2004).

Na região próxima a 3000 cm^{-1} é representado pelo estiramento dos hidrocarbonetos alifáticos C-H_n presentes com mais intensidade na celulose e hemicelulose (YANG et al., 2007). As bandas em 2200 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} são associadas ao estiramento de ligações C=C em anéis de benzeno e alcenos, enquanto a banda de 1600 cm^{-1} , aproximadamente, é relacionada à vibração de alongamento C=C, comprovando a presença da lignina na composição da amostra.

As bandas na região de $1030 - 1150\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas ao estiramento C-O-C e C-O de grupos hidroxilas primários e secundários. O pico presente na banda de 900 cm^{-1} é associado a ligação glicosídica presente na celulose e hemicelulose. (SILVA, 2012).

Os espectros de infravermelho apresentam-se semelhantes para todas as biomassas e com eles é possível confirmar a composição lignocelulósica dos materiais.

6. Conclusão

Concluiu-se que, embora o uso de diferentes gases tenha resultado em variações nos modelos, ambos apresentaram bons resultados, mas para o gás nitrogênio obteve-se menores valores de erros (RMSE). Dos erros de calibração para N₂ (milho 2.34, casca 3.91 e palha 3.75), erros de predição (milho 2.63, casca 1.40, palha 7.70) com variáveis latentes (milho 4, café casca 3, café palha 4). Estes resultados obtidos pelo gás nitrogênio foi possível devido o surgimento de um pico característico para o café que não apresentou para os adulterantes (milho, casca e palha), desta forma o uso da área desse pico acarretou nesses valores de erros (RMSE).

Comparando os valores dos parâmetros de desempenho dos modelos DTG, o método é satisfatório para quantificar adulteração de café torrado e moído com os adulterantes utilizados nessa pesquisa.

Assim a técnica de Análise Termogravimetria combinada com quimiometria pode ser utilizada para determinar e quantificar adulterantes em café.

Referências Bibliográficas

ABIC Associação brasileira de indústria de café. **O café brasileiro na atualidade**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

_____. Associação brasileira de indústria de café. **A história do café: origem e trajetória**. Disponível em: <<http://abic.com.br/cafe-com/historia/>>. Acesso em: 08 jul. 2019.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução nº 42, 2013.

REGULAMENTO TÉCNICO MERCOSUL SOBRE LIMITES MÁXIMOS DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM ALIMENTOS. Brasília, DF, 29 ago. 2013.

Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/media/RDC42-2013-ContaminantesInorganicos.pdf>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

_____. **Instrução Normativa nº. 16**, 2010. Estabelece o Regulamento Técnico para o Café Torrado em grão e Café Torrado e Moído, definindo seu padrão oficial de classificação, com os requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem. Brasília, DF, 24 maio 2010. Disponível em: <http://www.mp.sp.gov.br/portal/page/portal/cao_consumidor/legislacao/leg_produtos_humanos/IN-16-2010-MAPA.pdf>. Acesso em 29 mar. 2017.

_____. **RDC nº 277** de 22 de setembro de 2005 - REGULAMENTO TÉCNICO PARA CAFÉ, CEVADA, CHÁ, ERVA-MATE E PRODUTOS SOLÚVEIS. Diário Oficial da União, Ministério da Saúde, **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, Brasília, DF, 22, set. 2005. Seção 5.

AQUINO, F. J. T.; et al. Direct infusion electrospray ionization mass spectrometry applied to the detection of forgeries: Roasted coffees adulterated with their husks. **Microchemical Journal**. v. 117, p. 127-132, 2014.

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

BIBI, S.; et al. A preliminary investigation to group disparate batches of licit and illicit diazepam tablets using differential scanning calorimetry. **Analytical Methods**. v. 7, p. 8597-8604, 2015.

BRAGA, J.W.B.; POPPI, R.J. Figures of merit for the determination of the polymorphic purity of carbamazepine by infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 93, n. 8, p.2124-2134, 2004.

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

BRONDI, A.M.; TORRES, C.; GARCIA, J.S.; TREVISAN, M.G. Differential Scanning Calorimetry and Infrared Spectroscopy Combined with Chemometric Analysis to the Determination of Coffee Adulteration by Corn. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 28, n. 7, p. 1308-1314, 2017.

CAIXETA, G.Z.T. Economia cafeeira, mercado de café, tendência e perspectivas. In: **ECONTRO SOBRE PRODUÇÃO DE CAFÉ COM QUALIDADE**, 1, 1999, Anuais, Viçosa, p. 21-31, 1999.

CALLAO, P.M.; RUISÁNCHEZ, I. An overview of multivariate qualitative methods for food fraud detection, **Food Control**. v. 86, p. 283-293, 2018.

CATELANI, T.A.; et al. A non-invasive Real-Time Methodology for the Quantification of Antioxidant Properties in Coffee During the Roasting Process Based on Near-Infrared Spectroscopy, **Food Bioprocess Technol**. v. 10, p. 630-638, 2017.

CERRETANI, L.; et al. Application of partial least square regression to differential scanning calorimetry data for fatty acid quantitation in olive oil. **Food Chemistry**. v. 127, p. 1899-1904, 2011.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN. Análise Térmica. In_____. **Análise Instrumental**, Rio de Janeiro. Interciência, 2000, cap. 14, p. 523-532.

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

CRAIG, A.P; FRANCA, A.S; OLIVEIRA, L.S. (2012b). Discrimination between defective and non-defective roasted coffees by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy. **LWT Food Science and Technology**. v. 47, p. 505-511, 2012.

CRAIG, A.P; FRANCA, A.S; OLIVEIRA, L.S. Discrimination between immature and mature green coffees by attenuated total reflectance and diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Food Science**. v. 76, p. 1162-1168, 2011.

CREMER, D.R.; KALETUNC, G. Fourier transform infrared micro spectroscopic study of the chemical microstructure of corn and oat flour-based extrudates. **Carbohydrate Polymers**. v. 52, p. 53-65, 2003.

DAHIMI, O.; et al. Multivariate Statistical Analysis Treatment of DSC Thermal Properties for Animal fat Adulteration. **Food Chemistry**. v. 158, p. 132-138, 2014.

DANEZIS, P.G.; TSAGKARIS, S.A.; CAMIN, F.; BRUSIC, V. Food authentication: Techniques, trends & emerging approaches. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 85, p. 123-132, 2016.

DANIEL, D.; LOPES, F.S.; SANTOS, V.B. dos; LOGO, C.L. do. Detection of coffee adulteration with soybean and corn by capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**. v. 243, p. 305-310, 2017.

EBRAHIMI-NAJAFABADI, H.; et al. Detection of addition of barley to coffee using near infrared spectroscopy and chemometric techniques. **Talanta**. v. 99, p. 175-179, 2012.

EL-ABASSY, R.M.; DONFACK, P.; MATERNY, A. Discrimination between Arabica and Robusta green coffee using visible micro Raman spectroscopy and chemometric analysis. **Food Chemistry**. v. 126, p. 1443–1448, 2011.

ELLIS, D.I.; et al. Point-and-shoot: rapid quantitative detection methods for on-site food fraud analysis – moving out of the laboratory and into the food supply chain. **Analytical Methods**. v. 7, p. 9401–9414, 2015.

ESCRICHE, I.; GREGORIO-SOBRINO, L.; VARGAS, M.; CHIRALT, A. Thermal properties of honey as affected by the addition of sugar syrup. **Journal of Food Engineering**. v. 2013, p. 69-75, 2017.

EVANGELISTA, J. Fraudes em Alimentos. In_____. **Tecnologia de Alimentos**. 2ª ed. São Paulo. Atheneu, 1998. cap. 12, p. 577-584.

FARAH, A.; et al. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. **Food Chemistry**. v. 98, p. 373-380, 2006.

FERMOSO, J.; MAŠEK, O. Thermochemical decomposition of coffee ground residues by TG-MS: A kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 130, p. 358-367, 2018.

FIDÊNCIO, P.H. **Análise de solos por espectroscopia no infravermelho próximo e aplicação de métodos quimiométricos**. 2001. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade de Campinas, Campinas, SP, 2001.

FUNDAÇÃO EZEQUIEL DIAS. **Atlas de microscopia café torrado e moído**. Belo Horizonte, MG. Disponível em <<http://funed.mg.gov.br/wpcontent/uploads/2012/01/Atlas-de-Microscopia-%E2%80%93-Caf%C3%A9-Torradoe-Mo%C3%ADdo.pdf>> Acesso em 11 abr. 2017.

GALLIGNANI, M.; TORRES, M.; AYALA, C.; BRUNETTO, M.R. Determination of caffeine in coffee by means Fourier transform infrared spectrometry. **Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.** v. 31, p. 159-168, 2008.

GARRIGUES, J.M.; BOUHSAÏN, Z.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Fourier transform infrared determination of caffeine in roasted coffee samples. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry.** v. 366, p. 319-322, 2000.

GERON, L.J.V.; et al. Evaluation of the content of neutral detergent fiber and acid through different procedures applied to forage plants. **Semina: Ciências Agrárias.** v.35, n. 3, p.1533-1542, 2014.

GOUVÊA, B.M.; et al. Feasibility of ethanol production from coffee husks. **Biotechnology Letters.** v. 31, p. 1315-1319, 2009.

GRAS, J.T. Rapid quantitative determination of butter adulteration with palm oil using the DSC technique. **Food Control.** v. 60, p. 629-635, 2016.

GREENE, R.V.; et al. Detection of fungal contamination in corn: potential of FTIR-PAS and DRS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.** v. 40, p. 1144-1149, 1992.

HEMMATEENEJAD, B.; SAFARPOUR, M.A.; MEHRANPOUR, A.M. Net analyte signal-artificial neural network (NAS-ANN) model for efficient nonlinear multivariate calibration. **Analytical Chimica Acta.** v. 535, p. 275-285, 2005.

HERMAN-LARA, E.; et al. Differential scanning calorimetry coupled with chemometric tools for determining adulteration with vegetable fat in fresh cheeses, **LWT - Food Science and Technology.** v. 85, p. 269-274, 2017.

INMETRO. **Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.** Informações ao consumidor: café torrado e moído - 1998. Disponível em <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/cafe.asp#resumo>>. Acesso em: 11 abr. 2017.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F.J.; GOMES, D.J.C.; **GIOLITO Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2^a ed. São Paulo. Vesper, 2014, cap. 2, p., 18-52.

JANKOVIĆ, B. The pyrolysis of coffee paper cup waste samples using non-isothermal thermo-analytical techniques. The use of combined kinetic and statistical analysis in the interpretation of mechanistic features of the process. **Energy Conversion and Management**. v. 85, p. 33-49, 2014.

JENDRZEJEWSKA, I.; et al. Application of X-ray powder diffraction and differential scanning calorimetry for identification of counterfeit drugs. **Monatshefte Fur Chemie**. v. 149, p. 977-985, 2018.

JHAM, G.N; et al. γ -Tocopherol as a Marker of Brazilian Coffee (*Coffea arabica* L.) Adulteration by Corn. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 55, p. 5995-5999, 2007.

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

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 50, p. 3912-3918, 2002.

LOBER, A. Error propagation and figures of merit for quantification by solving matrix equations. **Analytical Chemistry**. v. 56, n. 6, p. 1167-1172, 1986.

MALTA, M.R.; NOGUEIRA, F.D.; GUIMARÃES, P.T.G. Composição química, produção e qualidade do café fertilizado com diferentes fontes e doses de nitrogênio. **Ciência e Agrotecnologia**. v. 27, n. 6, p. 1246-1252, 2003.

MARIA, J.; NOORDIN, M.I. Fast detection of sildenafil in adulterated commercial products using differential scanning calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 115, p. 1907-1914, 2014.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. **Café no Brasil**. Disponível em:< <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira>> acesso em 14 de julho de 2019.

MORAIS, T.C.B.; RODRIGUES, D.R.; SOUTO, U.T.C.P.; LEMOS, S.G. A simple voltammetric electronic tongue for the analysis of coffee adulterations. **Food Chemistry**. v. 273, p. 31-38, 2019

NOGUEIRA, T. **Determinação de cafeína e identificação de adulterantes no café empregado a eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato**. 2006. 87 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

NOGUEIRA, T. LAGO, C.L. Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. **Journal Separation Science**. v. 32, p. 3507-3511, 2009.

NUHU, A.A. Bioactive Micronutrients in Coffee: Recent Analytical Approaches for Characterization and Quantification, **Hindawi Publishing Corporation ISRN Nutrition**, p. 13, 2014.

OLIVEIRA, L.S., et al. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. **LWT - Food Science and Technology**. v. 39, p.235-239, 2006.

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

PARADKAR, MM; IRUDAYARAJ, J. Rapid determination of caffeine content in soft drinks using FTIR-ATR spectroscopy. **Food Chemistry**. v.78, p. 261-266, 2002.

PIZZARO, C; et al. Mixture resolution according to the percentage of *robusta* variety in order to detect adulteration in roasted coffee by near infrared spectroscopy. **Analytical Chimica Acta**. v. 585, p. 266-276, 2007.

REINHOLS, I; et al. Analytical techniques combined with chemometrics for authentication and determination of contaminants in condiments: A review. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 44, p. 56-72, 2015.

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

RIBEIRO, J.S.; SALVA, T.J.; FERREIRA, M.M. Chemometric studies for quality control of processed Brazilian coffees using Drifts. **Journal of Food Quality**. v. 33, p. 212-227, 2010.

RISOLUTI, R.; et al. Thermogravimetric analysis coupled with chemometrics as a powerful predictive tool for β -thalassemia screening. **Talanta**. v. 159, p. 425-432, 2016.

ROCHA, W.F de C.; et al. Quantitative analysis of piroxicam polymorphs pharmaceutical mixtures by hyperspectral imaging and chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 106, n. 2, p. 198-204, 2011.

ROSA, G.M. **Análise Química e Atividade Antioxidantes de Quatro Amostras de Café (*Coffea arabica*) Comerciais**. 2010. 116 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

SABIN, G.P.; SOUZA, A.M.; BREITKREITZ, M.C.; POPPI, R.J. Desenvolvimento de algoritmo para identificação e correção de Spikes em espectroscopia Raman de imagem. **Química Nova**. v. 35, n. 2, p. 612-615, 2012.

SANTOS, M. H. DOS et al. Influência do processamento e da torrefação sobre a atividade antioxidante do café (*Coffea arabica*). **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 604–610, 2007.

SARRAGUÇA, M.C.; LOPES, J.A. The use of net analyte signal (NAS) in near infrared spectroscopy pharmaceutical applications: Interpretability and figures of merit. **Analytical Chimica Acta**. v. 642, p. 179-185, 2009.

SENA, M.M.; TREVISAN, M.G.; POPPI, R.J. PARAFAC: Uma ferramenta quimiométrica para tratamento de dados multidimensionais. Aplicações na determinação direta de fármacos em plasma humano por espectrofluorimetria. **Química nova**. v. 28, p. 910-920, 2005.

SEZER, B.; APAYDIN, H.; BILGE, G.; BOYACI, I.H. Coffee arabica adulteration: Detection of wheat, corn and chickpea. **Food Chemistry**. v. 264, p. 142-148, 2018.

SILVA, J.P. da. **Caracterização da casca de café (coffea arábica, L) in natura, e de seus produtos obtidos pelo processo de pirólise em reator mecanicamente agitado**. 119p. Dissertação - (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2012.

SILERSTEIN, M.R.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D. Espectrometria no Infravermelho. In _____. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª ed. Rio de Janeiro. LTC. 2007. cap. 2, p. 70-122.

SINGH, B.R.; WECHTER, M.A.; HU, Y.; LAFONTAINE, C. Determination of caffeine content in coffee using Fourier transform infrared spectroscopy in combination with attenuated total reflectance technique: a bioanalytical chemistry experiment for biochemists. **Biochemical Education**. v. 26, p.243-247, 1998.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. Métodos Térmicos. In: _____. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre. Bookman, 2009. cap. 31, p. 894-908.

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

STRANDBERG, A; HOLMGREN, P; BROSTOM, M. Predicting fuel properties of biomass using thermogravimetry and multivariate data analysis. **Fuel Processing Technology**. v. 156, p. 107-112, 2017.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Chichester: Wiley, 2004.

SUCHÁNEK, M.; et al. Qualitative analysis of green coffee by infrared spectroscopy. **Journal of Analytical Chemistry**. v. 354, n. 3, p. 327-332, 1996.

SYAHARIZA, Z.A.; CHE MAN, Y.B.; SELAMAT, J.; BAKAR, J. Detection of lard adulteration in cake formulation by Fourier transform infrared (FTIR). **Food Chemistry**. v. 92, p. 365-371. 2005.

SZAFRAN, M.; KOPUT, J.; DEGA-SZAFRAN, Z.; PANKOWSKI, M. Ab initio and DFT calculations of the structure and vibrational spectra of trigonelline. **Journal of Molecular Structure**. v. 614, p. 97-108, 2002.

SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; WELNA, M.; POHL, P. Fast method of elements determination in slim coffees by ICP OES. **Food Chemistry**. v. 146, p. 220-225. 2014.

TAVARES, K.M.; RODARTE, M.P.; GUERREIRO, M.C. Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. **Química Nova**. v. 35, n. 6, p. 1164-1168, 2012.

THE COFFEE TRAVELER, **11° Mandamento: Não serás impuro**. Disponível em: <<http://www.thecoffeetraveler.net/new-blog-5/2015/8/20/11-mandamento-no-sers-impuro>>. Acesso em: 26 abr. 2019.

TOCI, A.T.; FARAH, A.; PEZZA, H.R.; PEZZA, L. Coffee adulteration: More than two decades of research. Critical Reviews in **Analytical Chemistry**. v. 46, p. 83–92, 2016.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J.W.B.; POPPI, R.J. Estado da Arte de Figuras de Mérito em Calibração Multivariada. **Química Nova**. v. 32, n. 5, p. 1278-1287, 2009.

VUATAZ, G.; MEUNIER, V.; ANDRIEUX, J.C. TG–DTA approach for designing reference methods for moisture content determination in food powders. **Food Chemistry**. v.122, p. 436-442, 2010.

WANG, J.; et al. Fourier transform infrared spectroscopy for Kona coffee authentication. **Journal of Food Science**. v. 74, p. 385-391, 2009.

WETTEN, I.A.; et al. Detection of sunflower oil in extra virgin olive oil by fast differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**. v. 603, p. 237-243, 2015.

YANG, H.; et al. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin. **Pyrolysis. Fuel**. v.86, p.1781-1788, 2007.

YAO, F. et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, p. 90-98, 2008.