

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 02/03/2023.

Maisa Cristina Lázaro

**Avaliação de técnicas limpas para estimar o tempo de estocagem
de cafés torrados e moídos**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutora em
Química.

Orientadora: Profa. Dra. Edilene Cristina Ferreira

Co-orientadores: Dr. Ednaldo José Ferreira

Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Araraquara- SP

2022

L431a	<p>Lázaro, Maisa Cristina</p> <p>Avaliação de técnicas limpas para estimar o tempo de estocagem de cafés torrados e moídos / Maisa Cristina Lázaro – Araraquara: [s.n.], 2022</p> <p>118 p.: il.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara</p> <p>Orientadora: Edilene Cristina Ferreira</p> <p>Coorientador: José Anchieta Gomes Neto</p> <p>Coorientador: Ednaldo José Ferreira</p> <p>1. Café. 2. Envelhecimento. 3. Espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser. 4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. 5 Análise multivariada. I. Título.</p>
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

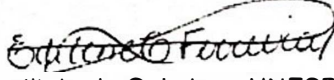
Essa ficha não pode ser modificada


CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO DA TESE: "Avaliação de técnicas limpas para estimar o tempo de estocagem de cafés torrados e moidos"


AUTORA: MAISA CRISTINA LAZARO
ORIENTADORA: EDILENE CRISTINA FERREIRA
COORIENTADOR: JOSE ANCHIETA GOMES NETO
COORIENTADOR: EDNALDO JOSÉ FERREIRA

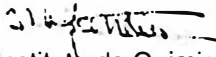
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. EDILENE CRISTINA FERREIRA (Participação Virtual) 
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profa. Dra. SUZANA LUCY NIXDORF (Participação Virtual) 
Departamento de Química / Universidade Estadual de Londrina - UEL - Londrina

Prof. Dr. SHERLAN GUIMARÃES LEMOS (Participação Virtual) 
Departamento de Química / Universidade Federal da Paraíba - UFPB - João Pessoa

Profa. Dra. ARIANE ISIS BARROS (Participação Virtual) 
Universidade Federal de Rondonópolis - UFR - Rondonópolis

Prof.^a Dr.^a MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS (Participação Virtual) 
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 02 de setembro de 2022

DADOS CURRICULARES

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Maisa Cristina Lázaro

Data de nascimento: 03 de novembro de 1991

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Tabatinga- SP

Filiação: Nilcéia Ferreira da Cruz Lázaro

Vanderlei Aparecido Lázaro

Nome em citações bibliográficas: LÁZARO, M.C.; LAZARO, MAISA CRISTINA;
LÁZARO, MAISA C.; LÁZARO.

Endereços eletrônicos: maisalazaro_mcl@hotmail.com; maisaclazaro@gmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Bacharelado em Química Tecnológica

Universidade Estadual Paulista - UNESP, Instituto de Química, Araraquara - SP.

Período: 02/2011 - 07/2015.

Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista - UNESP, Instituto de Química, Araraquara - SP.

Período: 08/2015 - 07/2017.

Doutorado em Química

Universidade Estadual Paulista - UNESP, Instituto de Química, Araraquara - SP.

Período: 08/2017 - 08/2022.

MBA em Data Science e Analytics

Universidade de São Paulo - USP, ESALQ- Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba-SP. Pós-graduação a distancia.

Período: 05/2022 - 05/2024.

3. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

LÁZARO, M. C.; FERREIRA, E. J.; NETO, J. A. G.; FERREIRA, E. C. Characterization and predictive modeling of aging time of roasted coffee using infrared spectroscopy. **Analytical Methods**, 2022, DOI: 10.1039/D2AY00907B

LÁZARO, M. C.; MORAIS, C. P. De; SILVA, T. V.; SENESI, G. S.; JÚNIOR, D. S.; NETO, J. A. G.; FERREIRA, E. C. Dry ashing for signal enhancement in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). **Analytical Letters**, n. 0, p. 1–13, 2020.

LÁZARO, M. C.; FERREIRA, E. J.; NETO, J. A. G.; FERREIRA, E. C. Avaliação da espectroscopia de emissão óptica em plasma induzido por laser assistida por descarga elétrica (SD-LIBS) para predição do tempo de estocagem de café torrado”. Publicação de resumo científico. ISBN nº: 978-65-81152-51-2 e doi n. 10.54265/NHNV9972.

4. ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES

Disciplina de Química Analítica Quantitativa Prática (P2): professora contratada pelo Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica, do Instituto de Química - UNESP - Campus de Araraquara, na modalidade “Estágio Supervisionado em Docência” remunerado, com carga horária efetiva de 60 horas, durante o primeiro semestre de 2021. Supervisão: Profa. Dra. Edilene Cristina Ferreira.

Acompanhamento na orientação de aluno de Iniciação científica: trabalho de conclusão de curso do aluno Lucas Lara Coelho, 2019.

Participação como avaliadora de trabalhos apresentados na 1ª fase do “30º Congresso de Iniciação Científica da UNESP” área de Exatas - realizado na cidade de Araraquara-SP, no período de 26 e 27/09/2018.

Participação como colaboradora do minicurso “Análise direta de amostras - métodos analíticos sustentáveis” durante a 1ª Escola de Verão em Química, realizada no Instituto de Química de Araraquara – UNESP no período de 26 de Fevereiro a 02 de março de 2018.

Estágio docência: disciplina de Espectroanalítica Prática, com carga horária efetiva de 60 horas, durante o segundo semestre de 2017. Supervisão: Profa. Dra. Edilene Cristina Ferreira.

5. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

MBX- MBA Experience, edição “Perspectiva de um futuro presente”- evento online realizado em julho de 2022. Carga horária total de 26 horas, realizado pela Universidade de São Paulo, Piracicaba- SP.

IV CONDEQUI- 4ª Edição do Congresso Online Nacional de Química, no período de 3 a 6 de abril de 2022, com carga horária de 30 horas.

XI CAQA- Congresso Argentino de Química Analítica- evento online, no período de 30 de novembro a 3 de dezembro de 2021. Apresentação de trabalho científico intitulado “Avaliação do potencial da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para estimar o tempo de estocagem de cafés torrados e moídos” na forma de pôster.

XII Workshop de Quimiometria- evento online, nos dias 08 e 09/11/2021 com duração de 12 horas, realizado pela Universidade Federal da Bahia, Feira de Santana-BA.

WEBCONAI- Web Conferência de Análises Instrumentais, no período de 13 a 28 de setembro de 2021 com duração de 60 horas.

III CONDEQUI- Congresso Online Nacional de Química, reapresentação do congresso, no período de 15 a 18 de junho de 2021 com duração de 40 horas.

XI Workshop de Quimiometria- evento online, no período de 30 de novembro a 03 de dezembro de 2020, realizado pela Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB.

WEBCONAI- Web Conferência de Análises Instrumentais, no período de 3 a 5 de agosto de 2020 com duração de 40 horas.

Congresso Analítica- realizado na cidade de São Paulo, no período de 24 a 26 de setembro de 2019 com duração de 24 horas. Apresentação de trabalho científico

intitulado “Tratamento térmico como estratégia de aumento de detectabilidade em LIBS para determinação de Sr em material foliar” na forma de pôster.

Escola de Quimiometria aplicada a espectroscopias que obedecem à lei de Beer-Lambert, no período de 16 a 20 de outubro de 2017, com uma carga horária total de 40 horas, realizada no Instituto de Química de Araraquara – IQ/Unesp.

18º ENQA- Encontro Nacional de Química Analítica, realizado na cidade de Florianópolis- SC, no período de 18 a 21 de setembro de 2016. Apresentação de trabalho científico intitulado “Pré-aquecimento como estratégia para aumentar a sensibilidade em análises por LIBS” na forma de pôster.

CIC- 1ª fase do Congresso de Iniciação científica da UNESP, realizado na cidade de Araraquara- SP, no período de 14 a 16 de setembro de 2014. Apresentação de trabalho científico intitulado “Desenvolvimento de uma metodologia analítica limpa acoplada à sistema multibombas para a determinação de sulfonamidas em águas” na forma de pôster.

- Trabalho classificado entre os 10 melhores do Instituto de Química da UNESP de Araraquara para apresentação na 2ª fase do Congresso.

CIC- 2ª fase do Congresso de Iniciação científica da UNESP, realizado na cidade de Águas de Lindóia- SP, no período de 26 a 28 de novembro de 2014. Apresentação de trabalho científico intitulado “Desenvolvimento de uma metodologia analítica limpa acoplada a sistema multibombas para a determinação de sulfonamidas em águas” na forma de pôster.

DEDICATÓRIA

*A Deus, aos meus pais e ao meu noivo Felipe,
por serem meu porto seguro.*

Com todo amor, dedico-lhes este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da minha vida e da minha família e por ser nosso sustento e fortaleza.

Aos meus pais, Nilcéia e Vanderlei, pelo amor incondicional, pelo cuidado, pelas oportunidades que me proporcionaram e por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos da vida.

Ao meu noivo e futuro marido Felipe, por todo o amor, por não medir esforços em busca da realização dos nossos sonhos, por me inspirar a ser uma pessoa melhor a cada dia, por me apoiar, incentivar e por acreditar tanto em mim.

A toda minha família, a Grande família: meus avós, tios, primos, sogros e cunhado, que sempre rezam e torcem por mim e que fazem parte de quem sou.

Às minhas amigas da RePeriódica, Camila, Lorrane e Milena, que dividiram comigo não só o apartamento do Marina, mas também compartilharam a vida, rotina, esfihas, alegrias e tristezas todos esses anos. Agradeço em especial à Milena, que é uma amiga tão essencial na minha vida, que me apoia e se faz sempre presente.

Às minhas queridas amigas Jackeline e Jéssica Izilda, pela amizade, companheirismo, pelo amor e apoio em todos os momentos.

À Juliana, pela ajuda profissional e pelo amparo necessário durante todo esse período e além.

À professora Edilene, que me orientou no mestrado e no doutorado, pelos ensinamentos e discussões, pelo carinho, apoio, incentivo e amizade durante todos esses anos. Gratidão enorme por trilharmos juntas o meu caminho da pós-graduação.

Ao Dr. Ednaldo, meu co-orientador, pelos ensinamentos, por toda ajuda, insights, discussões neste trabalho e por sempre me incentivar tanto. Muitíssimo obrigada de coração.

Ao professor Anchieta, meu co-orientador, pelas contribuições no trabalho, pelos ensinamentos, discussões e pela amizade.

Aos amigos que fiz no GEA João Victor, Tiago, Carla, Samia, Leonardo, Raiane, Évilim, João Varone, Maurílio, Tháila, Ariane, Felipe, Marcos e em especial ao Alan, pelas discussões, pelos cafés, por toda ajuda dentro e fora do laboratório. Agradeço a amizade e o carinho. Levarei todos no meu coração.

Aos amigos que fiz nos meus anos de UNESP Vanessa Galo, Ana Zanata, Rafaela Lamarca, Mônica Cardoso, Jéssica Rinaldi, Ash e Sushi pelo carinho, companhia e boas conversas.

Ao Instituto de Química da UNESP por todo suporte e infraestrutura proporcionada para o desenvolvimento deste trabalho e pelas oportunidades únicas de aprendizado e de crescimento pessoal e profissional vivenciadas nestes 12 anos desde a graduação.

Aos funcionários do Instituto, em especial ao Albertinho, técnico do Laboratório de equipamentos multiusuários, pela ajuda para execução das análises em Infravermelho mesmo em períodos de pandemia, ao querido Gaspar da plotagem, já aposentado, e ao Rogério da portaria, pelo carinho e pelos altos papos, e também ao Robson, Wennia e todos os funcionários da seção de Pós-graduação pela ajuda, atenção e suporte.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES)- Código de Financiamento 001.

E de forma geral, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui- todos os meus professores desde o ensino básico, instituições de fomento, colegas.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”

Marie Curie

RESUMO

Adulteração de rótulos e reembalagens para prolongar a validade de um alimento são práticas ilegais cada vez mais comuns em mercados brasileiros de varejo de café. Vários estudos sobre a qualidade do café em função do tempo de estocagem foram encontrados empregando análise sensorial e técnicas cromatográficas. O presente trabalho teve como objetivo o emprego de análises simples e diretas por espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise de imagens por CoffeeClass para avaliação do tempo de estocagem de cafés torrados moídos. Duas variedades de café da espécie *Arábica*, Bourbon e Obatã, foram armazenadas por onze meses em pacotes tipo almofada e analisadas periodicamente. Os resultados mostraram que linhas de emissão observadas por LIBS atribuídas a Fe, Ca, Mg, CN e C₂ e bandas observadas por FTIR atribuídas a lipídios, ácidos fenólicos e carboidratos apresentaram correlações moderadas a fortes com o tempo de estocagem dos cafés. Assim, métodos analíticos para determinação do tempo de estocagem foram desenvolvidos para cada variedade e para o conjunto de dados de ambas as variedades. Os métodos utilizando a técnica LIBS apresentaram bom desempenho de predição com $R^2 > 0,8$, raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (RMSEC) menor que 10 dias e raiz quadrada do erro médio quadrático de predição (RMSEP) menor que 57 dias para os modelos de cada variedade. Para o modelo empregando as variedades em conjunto foram obtidos $R^2 = 0,814$ na predição, RMSEC= 8,1 dias e RMSEP= 56,7 dias. Os métodos FTIR também apresentaram bom desempenho de predição com $R^2 > 0,8$, RMSEC < 49 dias e RMSEP < 42 dias para os modelos individuais e $R^2 = 0,721$ na predição, RMSEC= 65,5 dias e RMSEP= 56,0 dias para o modelo de ambas as variedades. Os modelos obtidos empregando CoffeeClass não foram satisfatórios. Os resultados mostraram a eficácia da abordagem metodológica para inovações tecnológicas ágeis na cadeia de valor do café visando análises em larga escala úteis para órgãos fiscalizadores, cooperativas e programas de qualidade do café.

Palavras-chave: café, envelhecimento, Espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, análise multivariada

ABSTRACT

Repackaging and tampering with labels of foods to extend their shelf life is an illegal practice increasingly common in some Brazilian coffee retail markets. Several studies on coffee quality as a function of storage time were found, mainly using sensory analysis and chromatographic techniques. The present work aimed to use direct analysis by laser-induced plasma optical emission spectrometry (LIBS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and also image analysis by CoffeeClass to evaluate the storage time of ground and roasted coffee. Analyzes were carried out for two coffee varieties of the Arabica species, Bourbon and Obatã, stored for eleven months in pillow packs. The results showed that emission lines observed by LIBS attributed to Fe, Ca, Mg, CN and C₂ and bands observed by FTIR attributed to lipids, phenolic acids and carbohydrates showed moderate to strong correlations with coffee storage time. Thus, analytical methods were developed to determine the storage time for each coffee variety individually and for the set of both varieties. The method developed using the results obtained by LIBS showed good prediction performance with $R^2 > 0.8$, root mean square error of calibration (RMSEC) less than 10 days and root mean square error of prediction (RMSEP) less than 57 days for the individual models of each variety and for the model using the varieties together, $R^2 = 0.814$ were obtained in the prediction, RMSEC= 8.1 days and RMSEP= 56.7 days for the model of both varieties. The method using the results obtained by FTIR also showed good prediction performance with $R^2 > 0.8$, RMSEC less than 49 days and RMSEP less than 42 days for the individual models and $R^2 = 0.721$ in the prediction, RMSEC= 65.5 days and RMSEP= 56.0 days for the model of both varieties. The models obtained using CoffeeClass were not satisfactory for predicting the storage time of roasted coffees, but the potential of such a system for this application can be seen due to the significant differences found in the data after long storage periods. The results showed the effectiveness of the methodological approach for agile technological innovations in the coffee value chain for large-scale analyses. In addition, the methods are useful for inspection agencies, cooperatives and coffee quality programs.

Keywords: coffee, aging, Laser induced breakdown spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, multivariate analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo dos principais componentes de um sistema LIBS	34
Figura 2. Evolução temporal do plasma e regiões características dos tipos de emissões	36
Figura 3. Região do espectro eletromagnético com foco na região IR	39
Figura 4. Esquema dos componentes básicos de um equipamento FTIR	40
Figura 5. Ilustração do acessório de amostragem ATR.....	42
Figura 6. Perfil de uma função logística sigmoidal	50
Figura 7. a) Exemplo de aplicação de regressão LWL para o ponto q . b) Perfil da função de ponderação.....	52
Figura 8. Distribuição de pesos para diferentes funções de ponderação	53
Figura 9. Conjunto de amostras no espaço 3D (x_1 , x_2 e x_3) distribuídas em duas classes (A e B) e superfície discriminante.....	55
Figura 10. Pacotes de café produzidos para estocagem.....	57
Figura 11. Acondicionamento das amostras de café durante o experimento	58
Figura 12. Sistema LIBS de bancada empregado para as análises dos cafés. a) fonte do laser, b) laser, c) câmara de amostragem, d) espectrômetro, e) computador	60
Figura 13. Sistema de descarga elétrica SD-LIBS. a) Ilustração e b) Fotografia do dispositivo.....	61
Figura 14. Interior da câmara de amostragem. a) eletrodos de tungstênio, b) dispersor de fluxo de argônio, c) porta amostras, d) webcam, e) lente focalizadora do laser, f) lente coletora de radiação.	62
Figura 15. Espectrômetro operante no infravermelho médio (FTIR). a) acessório de amostragem ATR, b) espectrômetro, c) computador	63
Figura 16. Sistema CoffeeClass em operação para análise da qualidade de cafés.	64
Figura 17. a) Prensa hidráulica e b) molde de aço carbono para produção das pastilhas para análise por LIBS.....	65

Figura 18. Espectro LIBS do café torrado moído na região de 400 a 500 nm, com e sem o emprego do dispositivo SD.....	75
Figura 19. Valores de intensidades relativas em diferentes vazões de argônio para as linhas: a) C (I) em 247.7 nm; b) N (II) em 399.4 nm e c) CN 388.3 nm	76
Figura 20. Espectros médios dos 4 primeiros tempos de análise para as amostras rastreadoras a) celulose, b) celulose com WF	79
Figura 21. Desvios médios relativos (n=10) das intensidades máximas dos picos selecionados das amostras rastreadoras a) celulose, b) CRM de folha de tomate...	80
Figura 22. Espectros médios (n=3) das amostras de Bourbon e Obatã referentes ao tempo de análise t0	81
Figura 23. Tempo de estocagem predito pelo modelo LWL com dados LIBS em função do tempo de estocagem real para as amostras de a) Obatã e b) Bourbon ...	86
Figura 24. Tempo de estocagem predito pelo modelo LWL com dados LIBS em função do tempo de estocagem nominal para dados combinados de Bourbon e Obatã	88
Figura 25. Espectros médios (n=3) coletados da amostra de café Bourbon referentes aos dez tempos de análise.....	92
Figura 26. Espectros médios (n=3) da amostra de café Bourbon referentes aos dez tempos de análise a) pré-processados por WF e b) pré-processados por LBB	93
Figura 27. Tempo de estocagem predito pelo modelo sigmoidal FTIR em função do tempo de estocagem nominal para a) Bourbon e b) Obatã.....	99
Figura 28. Tempo de estocagem predito pelo modelo sigmoidal FTIR em função do tempo de estocagem nominal para ambas as variedades de café.....	100
Figura 29. Imagens digitais coletadas por CoffeeClass para a amostra de café Bourbon (t40) para os LEDs a) ultravioleta, b) azul, c) verde, d) vermelho,e) IR 850 nm e f) IR 940 nm.....	101
Figura 30. Tempo de estocagem predito pelo modelo geral MLR por CoffeeClass em função do tempo de estocagem real para o LED verde	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição de grãos torrados de café da espécie <i>Arábica</i>	24
Tabela 2. Estudos sobre o envelhecimento de cafés torrados empregando técnicas cromatográficas encontrados na literatura	30
Tabela 3. Cronograma adotado para as análises periódicas das amostras armazenadas.....	59
Tabela 4. Intervalos de números de onda definidos para as bandas identificadas do espectro IR do café	70
Tabela 5. Linhas de emissão selecionadas, atribuições e coeficientes de correlação com o tempo de estocagem	82
Tabela 6. Parâmetros do algoritmo LWL e métricas de validação cruzada para o café Obatã	84
Tabela 7. Parâmetros do algoritmo LWL e métricas de validação cruzada para o café Bourbon.....	84
Tabela 8. Métricas de validação dos modelos de predição do tempo de estocagem de cada variedade de café	85
Tabela 9. Parâmetros do algoritmo LWL (K e wK) e métricas (R^2_{cal} e RMSEC) de validação cruzada para as duas variedades de café estudadas	87
Tabela 10. Métricas de calibração e validação dos modelos de classificação LDA de variedades de café	89
Tabela 11. Atribuição de regiões espectrais do infravermelho médio para amostras de cafés torrados encontrados na literatura	91
Tabela 12. Correlações lineares (r) dos sinais pré-processados por LBB com o tempo de estocagem.....	94
Tabela 13. Correlações lineares (r) dos sinais pré-processados por WF com o tempo de estocagem.....	95
Tabela 14. Métricas de calibração e validação dos modelos MLR ajustados para previsão do tempo de estocagem de café.....	97

Tabela 15. Métricas de calibração e validação dos modelos sigmoidais por FTIR na previsão do tempo de estocagem do café.....98

Tabela 16. Métricas para calibração e validação na previsão do tempo de estocagem do café para modelos MLR por CofeeClass para cada LED103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIC	Associação brasileira das indústrias de café
atm.	atmosfera
aW	water activity
ATR	Attenuated total reflectance
BSCA	Brazilian specialty coffee association
CCD	Charge-coupled device
DEPS	Differential evolution and particle swarm
DLATGS	Deuterated L-alanine doped triglycene sulphate
DP-LIBS	Double pulse- laser induced breakdown spectroscopy
Fig.	Figura
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
FWHM	Full width at half maximum
GC-MS	Gas chromatography-mass spectrometry
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HS-GC-MS	Headspace gas chromatography-mass spectrometry
ICCD	Intensified charge-coupled device
IV	Infravermelho
KNN	K-nearest neighbors
KPa	Kilopascal
LIBS	Laser induced breakdown spectroscopy
Laser	Light amplification by stimulated emission of radiation
LBB	Linha base por banda
LED	Light-emitting diode
LDA	Linear discriminant analysis
LWL	Locally weighted learning
MA-LIBS	Microwave assisted laser induced breakdown spectroscopy
MAPA	Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento
MLR	Multiple linear regression
MSC	Multiplicative scatter correction
NASA	National Aeronautics and Space Administration
Nist	National Institute of Standards and Technology

Nd: YAG	Neodymium-doped yttrium aluminium garnet
PET	Polietileno tereftalato
pH	potencial hidrogeniônico
PLS-DA	Partial least squares-discriminant analysis
r	Coeficiente de correlação r de Pearson
R²	Coeficiente de determinação
RBFNN	Radial basis function neural network
Ref.	Referência
RSD	Residual standard deviation
SDA	Sindicato dos despachantes aduaneiros
SD	Spark discharge
SD-LIBS	Spark discharge- laser induced breakdown spectroscopy
SNV	Standard normal variate
SVM	Support vector machine
TBARS	Thiobarbituric acid reactive substances
WF	Whittaker filter
wk	weighting Kernel

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 Café	23
2.2 Envelhecimento e estocagem do café.....	25
2.3 LIBS	32
2.3.1 Histórico	32
2.3.2 Fundamentação teórica.....	34
2.4 Infravermelho.....	37
2.4.1 Histórico	37
2.4.2 Fundamentação teórica.....	39
2.5 CoffeeClass.....	42
2.6 Processamentos de dados, seleção de variáveis e modelagem.....	45
2.6.1 Pré-processamentos	45
2.6.2 Seleção de variáveis	47
2.6.3 Métodos de regressão multivariada	48
2.6.4 Modelo de classificação multivariada- Análise discriminante linear	54
3. OBJETIVOS GERAIS	56
3.1 Objetivos específicos.....	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1 Amostras.....	57
4.2 Cronograma de medições	58
4.3 Instrumentação.....	59
4.3.1 LIBS.....	59
4.3.2 FTIR-ATR	62
4.3.3 CoffeeClass.....	63
4.4 Procedimentos experimentais	64
4.4.1 LIBS.....	64
4.4.2 FTIR-ATR	66
4.4.3 CoffeeClass.....	67
4.5 Tratamentos dos dados.....	67
4.5.1 LIBS.....	67

4.5.2 FTIR-ATR	69
4.5.3 CoffeeClass	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
5.1 LIBS	74
5.1.1 Otimização das condições experimentais	74
5.1.1.1 SD-LIBS	74
5.1.1.2 Atmosfera analítica	75
5.1.1.3 Rastreamento de flutuações interdias	78
5.1.2 Seleção de variáveis	81
5.1.3 Desenvolvimento dos modelos de predição do tempo de estocagem	84
5.1.4 Desenvolvimento do modelo de classificação das variedades de cafés	89
5.2 FTIR-ATR	90
5.2.1 Pré-processamentos dos dados	92
5.2.2 Seleção de variáveis	94
5.2.3 Desenvolvimento dos modelos de predição do tempo de estocagem	97
5.3 CoffeeClass	101
5.3.1 Processamentos dos dados	101
5.3.2 Seleção de variáveis	102
5.3.3 Desenvolvimento dos modelos de predição do tempo de estocagem	102
6. CONCLUSÕES	105
7. REFERÊNCIAS	107

1. INTRODUÇÃO

O café é uma bebida muito apreciada mundialmente. No relatório internacional sobre o mercado de café de fevereiro de 2021, publicado pela Organização internacional do café, foi declarado que o consumo mundial de café em 2020 e 2021 correspondeu a quase 10 milhões de toneladas [1]. A importância do café para economia mundial tem desencadeado um aumento na demanda por pesquisas que objetivam maximizar a produtividade e qualidade para atender aos mais diversos mercados consumidores, os quais têm se tornado cada vez mais específicos e exigentes [2].

A qualidade do café é geralmente determinada por notas atribuídas à bebida durante a prova da xícara, que consiste em um método sistemático de avaliação realizado por profissionais treinados que atribuem notas à bebida de acordo com suas características organolépticas, as quais estão intrinsecamente relacionadas aos compostos químicos presentes no café [3]. Tais compostos são característicos dos tipos de grãos utilizados no preparo da bebida, que por sua vez são alterados por fatores como tipo de solo, clima, níveis de torra, entre outros. A qualidade da bebida também é influenciada pela presença de adulterantes e/ou grãos defeituosos [4], técnicas de colheita, processamento [5], além de que também pode ser depreciada se o produto não for consumido no período de tempo ideal.

A perda da qualidade no café torrado com o tempo acontece principalmente devido a alterações físico-químicas relacionadas a reações de oxidação e perdas de CO_2 e compostos voláteis [6] e fatores como temperatura e umidade de estocagem [7,8], tipos de embalagens [9] e atmosfera da embalagem [10] podem influenciar esse processo. Assim, apenas seguir protocolos rigorosos na produção e processamento do café não é garantia de qualidade da bebida, já que as condições de estocagem dos grãos pelos produtores e cooperativas, bem como o tempo o qual o café aguarda o consumo nas prateleiras dos mercados, também podem interferir na qualidade.

A percepção sensorial do nível de degradação do café com o tempo não é trivial para grande maioria dos consumidores, o que torna o café suscetível a fraudes, como reembalagem ou adulteração de rótulos para estender o prazo de validade. A prorrogação dos prazos de validade ou mesmo a reembalagem de

grandes lotes de cafés torrados têm sido práticas recorrentes nos mercados varejistas brasileiros, sendo a determinação do estado de conservação e/ou envelhecimento do café uma demanda latente para cooperativas cafeeiras e consumidores finais.

Considerando a quantidade e complexidade dos compostos presentes no café, determinar perda de qualidade relacionada ao tempo de estocagem, não é uma tarefa simples, especialmente para a análise sensorial. Além disso, em muitas situações a análise sensorial acaba sendo acometida pelo fator subjetividade [11,12] o que pode ocasionar diversos problemas no laudo final. Preconizando a isenção de subjetividade na atribuição da qualidade, métodos instrumentais têm sido cada vez mais explorados e desenvolvidos para avaliação da qualidade de cafés [13–15].

As técnicas cromatográficas têm sido amplamente aplicadas para avaliação de indicadores de envelhecimento e resultados importantes têm sido reportados [16–18]. Entretanto, essas técnicas demandam preparo da amostra, o uso de solventes e suprimentos, como colunas de separação, o que implica em maior tempo de análise, maior custo e geração de resíduos químicos. Técnicas espectroscópicas de análise direta, baseadas na extração de resultados decorrentes da interação da radiação eletromagnética com a amostra, permitem obter informações químicas relevantes acerca da composição das amostras de forma rápida e limpa, dispensando procedimentos complexos de preparação das amostras, consumo de reagentes químicos e suprimentos.

Neste trabalho as técnicas espectroscópicas LIBS e FTIR, além das imagens digitais coletadas pela ferramenta CoffeeClass, combinadas com métodos de seleção de variáveis e modelagem preditiva foram pioneiramente exploradas para estimar o tempo de estocagem de cafés torrados e moídos. Os resultados sugerem o alto potencial das técnicas analíticas para a predição do tempo de estocagem de café, por meio da utilização de algoritmos de aprendizado de máquina. Os métodos desenvolvidos podem servir de base para o desenvolvimento de tecnologias capazes de atender um desafio real da cadeia cafeeira e dos mercados varejistas.

6. CONCLUSÕES

As técnicas espectroscópicas FTIR, LIBS e o sistema CoffeeClass foram avaliados para desenvolvimento de novos métodos para determinação do tempo de estocagem de cafés torrados moídos. A combinação de FTIR e LIBS com modelagem preditiva de múltiplas variáveis possibilitou o desenvolvimento de métodos capazes de estimar o tempo decorrido após a torrefação e moagem dos grãos.

A técnica LIBS, propiciou a obtenção de bons modelos, os quais apresentaram adequados desempenhos para detecção de fraudes, com RMSEPs inferiores a 57 dias. Sinais de emissão de nutrientes como Fe, Ca e Mg, além de emissões moleculares de CN e C₂, ressaltadas pelo método de seleção de variáveis, evidenciam a parte elementar da composição química mais significativamente alterada durante a estocagem dos cafés.

FTIR também mostrou potencial para ser aplicada na predição do tempo de estocagem das variedades de café estudadas. A seleção de variáveis para modelagem sugere que compostos da classe dos lipídios, ácidos fenólicos e carboidratos sofrem alterações ao longo do tempo de estocagem do café. Os modelos de regressão logística, utilizados pela primeira vez para esse tipo de aplicação, propiciou o ajuste de adequados modelos de predição, com RMSEPs inferiores a 56 dias, o que também habilita FTIR para o controle das fraudes comumente praticadas.

O CoffeeClass foi explorado pela primeira vez para desempenhar uma tarefa diferente da qual o instrumento é dedicado (determinação da qualidade). Os RMSEPs obtidos para os diferentes modelos ajustados variaram de 113 a 174 dias, o que inviabiliza a detecção de uma fraude por remarcação de data, após o vencimento (90 dias). Contudo, a observação de diferenças significativas nos dados derivados dos diferentes tempos de estocagem, permite vislumbrar no CoffeeClass um potencial para predição do tempo de estocagem, o qual necessita ser melhor explorado.

De forma geral, os objetivos iniciais desse trabalho foram alcançados por meio da proposição de dois novos métodos analíticos (LIBS e FTIR) para determinação do tempo de estocagem de cafés, capazes de detectar fraudes por remarcação de

cafés comerciais após o vencimento (90 dias). Embora, mais variedades devam ser incluídas para o aumento da robustez dos modelos de predição, a proposta já demonstra alto potencial de aplicabilidade para auxiliar órgãos fiscalizadores e programas de qualidade do café. Adicionalmente, os métodos desenvolvidos são de simples execução, rápidos e ambientalmente amigáveis e abrem frentes para novas aplicações como a estimativa do envelhecimento de outros alimentos.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Internacional coffee organization, World coffee consumption, Int. Coffee Organ. (2021) 1. <http://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf> (accessed March 30, 2021).
- [2] Café no Brasil, MAPA - Ministério Da Agric. Pecuária e Abast. (2018). <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira> (accessed November 24, 2017).
- [3] L.S. Ribeiro, D.E. Ribeiro, S.R. Evangelista, M.G. da C.P. Miguel, A.C.M. Pinheiro, F.M. Borém, R.F. Schwan, Controlled fermentation of semi-dry coffee (*Coffea arabica*) using starter cultures: A sensory perspective, *LWT - Food Sci. Technol.* 82 (2017) 32–38. doi:10.1016/j.lwt.2017.04.008.
- [4] N. Bhumiratana, K. Adhikari, E. Chambers, Evolution of sensory aroma attributes from coffee beans to brewed coffee, *LWT - Food Sci. Technol.* 44 (2011) 2185–2192. doi:10.1016/j.lwt.2011.07.001.
- [5] P.F. Pinheiro, C.A. Pinheiro, V.M. Osório, L.L. Pereira, Chemical constituents of coffee, in: *Qual. Determ. Coffee Prod.*, 2021: pp. 209–254. doi:10.1007/978-3-030-54437-9_5.
- [6] M.C. Nicoli, S. Calligaris, L. Manzocco, Shelf-life testing of coffee and related products: uncertainties, pitfalls, and perspectives, *Food Eng. Rev.* 1 (2009) 159–168. doi:10.1007/s12393-009-9010-8.
- [7] H. Kallio, M. Leino, K. Koullias, S. Kallio, J. Kaitaranta, Headspace of roasted ground coffee as an indicator of storage time, *Food Chem.* 36 (1990) 135–148. doi:10.1016/0308-8146(90)90097-N.
- [8] C. Cardelli, T.P. Labuza, Application of weibull hazard analysis to the determination of the shelflife of roasted and ground coffee, *LWT - Food Sci. Technol.* 34 (2001) 273–278. doi:10.1006/fstl.2000.0732.
- [9] A.N. Glöss, B. Schönbacher, M. Rast, L. Deuber, C. Yeretian, Freshness indices of roasted coffee: Monitoring the loss of freshness for single serve capsules and roasted whole beans in different packaging, *Chimia (Aarau).* 68 (2014) 179–182. doi:10.2533/chimia.2014.179.
- [10] K. Marin, T. Pozrl, E. Zlatic, A. Plestenjak, A new aroma index to determine the aroma quality of roasted and ground coffee during storage, *Food Technol. Biotechnol.* 46 (2008) 442–447.
- [11] R.F.A. Moreira, L.C. Trugo, C.A.B. De Maria, Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, *Quim. Nova.* 23 (2000) 195–203. doi:10.1590/S0100-40422000000200010.
- [12] M. Pérez-Martínez, P. Sopolana, M.P. De Peña, C. Cid, Effects of refrigeration and oxygen on the coffee brew composition, *Eur. Food Res. Technol.* 227 (2008) 1633–1640. doi:10.1007/s00217-008-0887-x.
- [13] R.M. Barbosa, B.L. Batista, R.M. Varrigue, V.A. Coelho, A.D. Campiglia, F. Barbosa, The use of advanced chemometric techniques and trace element levels for controlling the authenticity of organic coffee, *Food Res. Int.* 61 (2014) 246–251. doi:10.1016/j.foodres.2013.07.060.

- [14] A.T. Toci, A. Farah, H.R. Pezza, L. Pezza, Coffee adulteration: more than two decades of research, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 46 (2016) 83–92. doi:10.1080/10408347.2014.966185.
- [15] K. Tolessa, M. Rademaker, B. De Baets, P. Boeckx, Prediction of specialty coffee cup quality based on near infrared spectra of green coffee beans, *Talanta*. 150 (2016) 367–374. doi:10.1016/j.talanta.2015.12.039.
- [16] M. Leino, J. Kaitaranta, H. Kallio, Comparison of changes in headspace volatiles of some coffee blends during storage, *Food Chem.* 43 (1992) 35–40. doi:10.1016/0308-8146(92)90238-W.
- [17] K. Król, M. Gantner, A. Tatarak, E. Hallmann, The content of polyphenols in coffee beans as roasting, origin and storage effect, *Eur. Food Res. Technol.* 246 (2020) 33–39. doi:10.1007/s00217-019-03388-9.
- [18] M. Pérez-Martínez, P. Sopelana, M.P. De Peña, C. Cid, Changes in volatile compounds and overall aroma profile during storage of coffee brews at 4 and 25°C, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 3145–3154. doi:10.1021/jf703731x.
- [19] A.F. Adepoju, O.O. Adenuga, E.F. Mapayi, O.O. Olaniyi, F.A. Adepoju, Coffee: Botany, distribution, diversity, chemical composition and its management, *J. Agric. Vet. Sci.* 10 (2017) 57–62. doi:10.9790/2380-1007035762.
- [20] A. Illy, R. Viani, Espresso coffee the science of quality, Second Edi, Elsevier Academic Press, 2005. doi:10.1016/j.foodres.2005.07.002.
- [21] L.L. Pereira, T.R. Moreira, Quality determinants in coffee production, Springer International Publishing, Cham, 2021. doi:10.1007/978-3-030-54437-9.
- [22] H.E.P. Martinez, J.M. Clemente, J.S. de Lacerda, Y.P. Neves, A.W. Pedrosa, Nutrição mineral do cafeeiro e qualidade da bebida Nutrição mineral do cafeeiro e qualidade da bebida, *Rev. Ceres.* 61 (2014) 838–848. doi:10.1590/0034-737x201461000009.
- [23] R.J. Clarke, R. Macrae, Coffee Volume 1: Chemistry, Springer Dordrecht, 1985. doi:10.1007/978-94-009-4948-5.
- [24] C.A.B. Maria, R.F.A. Moreira, L.C. Trugo, Componentes voláteis do café torrado. Parte 1: compostos heterocíclicos, *Quim. Nova.* 22 (1999) 209–217. doi:10.1590/S0100-40421999000200013.
- [25] S.I.F.S. Martins, W.M.F. Jongen, M.A.J.S. van Boekel, A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling, *Trends Food Sci. Technol.* 11 (2001) 364–373. doi:10.1016/S0924-2244(01)00022-X.
- [26] X. Wang, L.T. Lim, Physicochemical characteristics of roasted coffee, in: *Coffee Heal. Dis. Prev.*, Elsevier Inc., 2015: pp. 247–254. doi:10.1016/B978-0-12-409517-5.00027-9.
- [27] R.J. Clarke, R. Macrae, Coffee Volume 2: Technology, Springer Dordrecht, 1987. doi:10.1007/978-94-009-3417-7.
- [28] D. Kilcast, P. Subramaniam, Food and beverage stability and shelf life, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2011.
- [29] R.A. Buffo, C. Cardelli-freire, Coffee flavour: an overview, *Flavour Fragr. J.* 19 (2004) 99–104. doi:10.1002/ffj.1325.

- [30] ABIC, Recomendações Técnicas para Edital Categoria Gourmet, (2020) 1–3. https://www.abic.com.br/wp-content/uploads/2021/07/rectec_gourmet.pdf (accessed August 26, 2021).
- [31] G.L. Robertson, Food packaging and shelf life- A practical guide, CRC Press, 2010. doi:10.1201/9781420078459.
- [32] P.C. Corrêa, G.H.H. de Oliveira, A.P.L.R. de Oliveira, G.A. Vargas-Elías, F.M. Baptestini, Particle size and roasting on water sorption in coniloco coffee during storage, *Coffee Sci.* 11 (2016) 221–233. doi:10.25186/cs.v11i2.1061.
- [33] C.F. Ross, K. Pecka, K. Weller, Effect of storage conditions on the quality of ground arabica coffee, *J. Food Qual.* 29 (2006) 596–606. doi:10.1111/j.1745-4557.2006.00093.x.
- [34] J.M.S. da S. Marques, Transformações físico-químicas e sensoriais durante o envelhecimento de café torrado em grão, Universidade Técnica de Lisboa, 2011.
- [35] C.O. Moritz, M.B. dos S. Scholz, A.P. de A. Leandro, C.S.G. Kitzberger, N.F. Seibel, Avaliação físico-química e sensorial do café durante o armazenamento a 10°C e 35°C, in: VII Simpósio Pesqui. Dos Cafés Do Bras., Araxá-MG, 2011: pp. 1–6. <http://docplayer.com.br/144347055-Avaliacao-fisico-quimica-e-sensorial-do-cafe-durante-o-armazenamento-a-10-c-e-35-c-1.html>.
- [36] C. Yeretizian, E.C. Pascual, B.A. Goodman, Effect of roasting conditions and grinding on free radical contents of coffee beans stored in air, *Food Chem.* 131 (2012) 811–816. doi:10.1016/j.foodchem.2011.09.048.
- [37] M.T.L. Kreuml, D. Majchrzak, B. Ploederl, J. Koenig, Changes in sensory quality characteristics of coffee during storage, *Food Sci. Nutr.* 1 (2013) 267–272. doi:10.1002/fsn3.35.
- [38] D.H.S. Nadaleti, H.A. Rocha, L.M.V.L. Mendonça, J.M.A. de M. Filho, I.B. dos Reis, C.H. Evaristo, J.C.F. Neto, C. Baquião, Qualidade do café especial torrado em grãos acondicionado em diferentes condições, in: IX Simpósio Pesqui. Dos Cafés Do Bras., 2015: pp. 1–6. http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/spcb_anais/simposio9/139.pdf.
- [39] P.C. Corrêa, G.H.H. de Oliveira, A.P.L.R. de Oliveira, G.A. Vargas-Elías, F.L. Santos, F.M. Baptestini, Preservation of roasted and ground coffee during storage Part 1: Moisture content and repose angle, *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* 20 (2016) 581–587. doi:10.1590/1807-1929/agriambi.v20n6p581-587.
- [40] P.C. Corrêa, G.H.H. de Oliveira, W.L. Vasconcelos, G.A. Vargas-Elías, F.L. Santos, E.H.M. Nunes, Preservation of roasted and ground coffee during storage. Part 2: Bulk density and intergranular porosity, *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* 20 (2016) 666–671. doi:10.1590/1807-1929/agriambi.v20n7p666-671.
- [41] N. V. Costa, M.C.L. Torres, R.M. Geraldine, M.F.A. Silveira, D.M. Carvalho, Avaliação da vida de prateleira de grãos de café torrado e moído, in: VIII Congr. Pesqui. Ensino e Extensão, Goiânia, 2011: pp. 1–12. http://www.sbpnet.org.br/livro/63ra/conpeex/pibic/trabalhos/NAIANE_V.PDF (accessed November 28, 2017).

- [42] L. de Franceschi, Marchioro, G. Benin, V.S. Morchioro, T.N. Martin, R.R. Silva, C.L. da Silva, Métodos para análise de adaptabilidade e estabilidade em cultivares de trigo no estado do Paraná, *Bragantia*. 69 (2010) 797–806. doi:10.1590/S0006-87052010000400004.
- [43] S. Malau, M.R. Sihotang, R. Simanjuntak, Effect of genotype and storage duration on taste and ecovalence of roasted beans of Arabica coffee (*Coffea arabica* L.), *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 508 (2019) 1–6. doi:10.1088/1757-899X/508/1/012115.
- [44] M.A. Vila, S. Andueza, M.P. De Peña, C. Cid, Fatty acid evolution during the storage of ground, roasted coffees, *JAOCS*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82 (2005) 639–646. doi:10.1007/s11746-005-1122-1.
- [45] W. Holscher, H. Steinhart, Investigation of roasted coffee freshness with an improved headspace technique, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 195 (1992) 33–38. doi:10.1007/BF01197836.
- [46] M. Bröhan, T. Huybrighs, C. Wouters, B. Van der Bruggen, B. Van der Bruggen, Influence of storage conditions on aroma compounds in coffee pads using static headspace GC-MS, *Food Chem.* 116 (2009) 480–483. doi:10.1016/j.foodchem.2009.02.072.
- [47] E. Makri, D. Tsimogiannis, E.K. Dermesonluoglu, P.S. Taoukisa, Modeling of Greek coffee aroma loss during storage at different temperatures and water activities, *Procedia Food Sci.* 1 (2012) 1111–1117. doi:10.1016/j.profoo.2011.09.166.
- [48] A.T. Toci, V.J.M.F. Neto, A.G. Torres, A. Farah, Changes in triacylglycerols and free fatty acids composition during storage of roasted coffee, *LWT - Food Sci. Technol.* 50 (2013) 581–590. doi:10.1016/j.lwt.2012.08.007.
- [49] A. Albouchi, J. Russ, M. Murkovic, Parameters affecting the exposure to furfuryl alcohol from coffee, *Food Chem. Toxicol.* 118 (2018) 473–479. doi:10.1016/j.fct.2018.05.055.
- [50] Portaria SDA nº 570, de 9 de Maio de 2022, *Diário Of. Da União*. (2022) 1–16. <https://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-sda-n-570-de-9-de-maio-de-2022-398971389> (accessed June 15, 2022).
- [51] T.H. Maiman, Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*. 187 (1960) 134–136. doi:10.1016/B978-0-08-013320-1.50016-6.
- [52] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Willey & Sons, New Jersey, 2006. doi:10.1002/0470093013.
- [53] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006. doi:10.1017/CBO9780511541261.
- [54] J. Debras-Guédon, N. Liodec, De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser á rubis), comme source énergetique pour l'excitation des spectres d'émission des elements, *Comptes Rendus l'Académie Des Sci.* 257 (1963) 3336–3339.
- [55] P.D. Maker, R.W. Terhune, C.M. Savage, Optical third harmonic generation, in:

- Quantum Electron. Paris 1963 Conf., 1964: pp. 1559–1576.
- [56] E.F. Runge, R.W. Minck, F.R. Bryan, Spectrochemical analysis using a pulsed laser source, *Spectrochim. Acta.* 20 (1964) 733–736. doi:10.1016/0371-1951(64)80070-9.
- [57] C. Pasquini, J. Cortez, L.M.C. Silva, F.B. Gonzaga, Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *J. Braz. Chem. Soc.* 18 (2007) 463–512. doi:10.1590/S0103-50532007000300002.
- [58] V.C. Costa, A.S. Augusto, J.P. Castro, R.C. Machado, D.F. Andrade, D. V. Babosa, M.A. Sperança, R.R. Gamela, E.R. Pereira-Filho, Laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS): histórico, fundamentos, aplicações e potencialidades, *Quim. Nova.* 42 (2019) 527–545. doi:10.21577/0100-4042.20170325.
- [59] C.M. Bridge, J. Powell, K.L. Steele, M.E. Sigman, Forensic comparative glass analysis by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 62 (2007) 1419–1425. doi:10.1016/j.sab.2007.10.015.
- [60] A. Kula, R. Wietecha-Posłuszny, K. Pasionek, M. Król, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, Application of laser induced breakdown spectroscopy to examination of writing inks for forensic purposes, *Sci. Justice.* 54 (2014) 118–125. doi:10.1016/j.scijus.2013.09.008.
- [61] C. Lennard, M.M. El-Deftar, J. Robertson, Forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy for the discrimination of questioned documents, *Forensic Sci. Int.* 254 (2015) 68–79. doi:10.1016/j.forsciint.2015.07.003.
- [62] V.C. Costa, D.V. De Babos, F. Wendel, B. De Aquino, A. Virgílio, F. Alan, C. Amorim, Direct determination of Ca, K and Mg in cassava flour samples by laser-induced breakdown Spectroscopy (LIBS), *Food Anal. Methods.* 11 (2018) 1886–1896. doi:10.1007/s12161-017-1086-9.
- [63] A.L. Vieira, T.V. Silva, F.S.I. de Sousa, G.S. Senesi, D.S. Júnior, E.C. Ferreira, J.A.G. Neto, Determinations of phosphorus in fertilizers by spark discharge-assisted laser-induced breakdown spectroscopy, *Microchem. J.* 139 (2018) 322–326. doi:10.1016/j.microc.2018.03.011.
- [64] T. Shen, W. Kong, F. Liu, Z. Chen, J. Yao, W. Wang, J. Peng, H. Chen, Y. He, Rapid determination of cadmium contamination in Lettuce using laser-induced breakdown spectroscopy, *Molecules.* 23 (2018) 1–15. doi:10.3390/molecules23112930.
- [65] J.B. Sirven, B. Sallé, P. Mauchien, J.L. Lacour, S. Maurice, G. Manhès, Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 1471–1480. doi:10.1039/b704868h.
- [66] W. Rapin, P.Y. Meslin, S. Maurice, R.C. Wiens, D. Laporte, B. Chauviré, O. Gasnault, S. Schröder, P. Beck, S. Bender, O. Beyssac, A. Cousin, E. Dehouck, C. Drouet, O. Forni, M. Nachon, N. Melikechi, B. Rondeau, N. Mangold, N.H. Thomas, Quantification of water content by laser induced breakdown spectroscopy on Mars, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 130 (2017) 82–100. doi:10.1016/j.sab.2017.02.007.

- [67] T. Dequaire, P.Y. Meslin, P. Beck, M. Jaber, A. Cousin, W. Rapin, J. Lasne, O. Gasnault, S. Maurice, A. Buch, C. Szopa, P. Coll, Analysis of carbon and nitrogen signatures with laser-induced breakdown spectroscopy; the quest for organics under Mars-like conditions, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 131 (2017) 8–17. doi:10.1016/j.sab.2017.02.015.
- [68] NASA Science, Mars Curiosity Rover, Mars Explor. Progr. (n.d.). <https://mars.nasa.gov/msl/home/> (accessed May 11, 2022).
- [69] G. Nicolodelli, J. Cabral, B. Marangoni, I.L.O. Perazzoli, R.A. Romano, D.M.B.P. Milori, Development and evaluation of a double-pulse LIBS system: Application for soil analysis, *Lat. Am. Opt. Photonics Conf. LAOP 2014.* (2014) 5–8. doi:10.1364/laop.2014.lth4a.15.
- [70] Y. Liu, B. Bousquet, M. Baudalet, M. Richardson, Improvement of the sensitivity for the measurement of copper concentrations in soil by microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 73 (2012) 89–92. doi:10.1016/j.sab.2012.06.041.
- [71] P. Gao, P. Yang, R. Zhou, S. Ma, W. Zhang, Z. Hao, S. Tang, X. Li, X. Zeng, Determination of antimony in soil using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with laser-induced fluorescence, *Appl. Opt.* 57 (2018) 8942–8946. doi:10.1364/ao.57.008942.
- [72] C. Goueguel, S. Laville, F. Vidal, M. Sabsabi, M. Chaker, Investigation of resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of aluminium alloys, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 601–748. doi:10.1039/b927013b.
- [73] Z. Hao, L. Guo, C. Li, M. Shen, X. Zou, X. Li, Sensitivity improvement in the detection of V and Mn elements in steel using laser-induced breakdown spectroscopy with ring-magnet, *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 2309–2314. doi:10.1039/c4ja00144c.
- [74] L. Liu, S. Li, X.N. He, X. Huang, C.F. Zhang, L.S. Fan, M.X. Wang, Y.S. Zhou, K. Chen, L. Jiang, J.F. Silvain, Y.F. Lu, Flame-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy, *Opt. Express.* 22 (2014) 7686–7693. doi:10.1364/OE.22.007686.
- [75] S.K. Sharma, A.K. Misra, P.G. Lucey, R.C.F. Lentz, A combined remote Raman and LIBS instrument for characterizing minerals with 532 nm laser excitation, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 73 (2009) 468–476. doi:10.1016/j.saa.2008.08.005.
- [76] J.P. Singh, S.N. Thakur, *Laser-induced breakdown spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 2007. doi:10.1016/C2018-0-03938-9.
- [77] D. Santos Jr, L.V.G. Tarelho, F.J. Krug, D.M.B.P. Milor, L. Martin Neto, V.J.N. D., *Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) - fundamentos, aplicações e perspectivas*, *Rev. Anal.* (2006) 72–81. <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/7697>.
- [78] V.S. Bagnato, Os fundamentos da luz Laser, *Física Na Esc.* 2 (2001) 2001. <http://www.cepa.if.usp.br/e-fisica/apoio/textos/a02.pdf>.
- [79] F.J. Fortes, J. Moros, P. Lucena, L.M. Cabal, J.J. Laserna, *Laser-Induced*

- Breakdown Spectroscopy, *Anal. Chem.* 85 (2013) 640–669.
doi:10.1021/ac303220r.
- [80] E.S. Barr, The infrared pioneers-I. Sir William Herschel, *Infrared Physics*. 1 (1961) 1–4. doi:10.1016/0020-0891(61)90037-9.
- [81] R.A. De Oliveira, A.P.B. da Silva, William Herschel, os raios invisíveis e as primeiras ideias sobre radiação infravermelha, *Rev. Bras. Ensino Física*. 36 (2014) 4603, 1–11.
- [82] N.C. Thomas, The early history of spectroscopy, *J. Chem. Educ.* 68 (1991) 631–634. doi:10.1021/ed068p631.
- [83] D.-W. Sun, ed., *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control*, First edit, Elsevier, 2009. doi:10.1016/B978-0-12-374136-3.X0001-6.
- [84] A.B. Donald, E.W. Ciurczak, eds., *Handbook of Near-Infrared Analysis*, Third ed, CRC Press, 2008. doi:10.1201/9781420007374.
- [85] A.J. Sommer, *Introduction to the techniques and recent advances- Infrared spectroscopy*, Spectroscopy, 2020.
https://chemistry.berkeley.edu/sites/default/files/spec_scix_ebook_sept2020_laundry_artice.pdf.
- [86] J.R. Hart, K.H. Norris, C. Golumbic, Determination of the moisture content of seeds by near-infrared spectrophotometry of their methanol extracts, *Cereal Chem.* 39 (1962) 94–99.
- [87] B.H. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2004. doi:10.1002/0470011149.
- [88] F. Merkt, M. Quack, Molecular quantum mechanics and molecular spectra, molecular symmetry, and interaction of matter with radiation, in: F. Merkt, M. Quack (Eds.), *Handb. High-Resolution Spectrosc.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011. doi:10.1002/9780470749593.hrs001.
- [89] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6 ed, Cengage Learning Latin America, 2008.
- [90] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G. Kriz, J.R. Vyvyan, *Introdução à Espectroscopia*, Tradução d, Cengage Learning, n.d.
- [91] P.R. Griffiths, J.A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc, 2006. doi:10.1002/047010631X.
- [92] Y. Burgula, D. Khali, S. Kim, S.S. Krishnan, M.A. Cousin, J.P. Gore, B.L. Reuhs, L.J. Mauer, Review of mid-infrared fourier transform-infrared spectroscopy applications for bacterial detection, *J. Rapid Methods Autom. Microbiol.* 15 (2009) 146–175. doi:10.1111/j.1745-4581.2007.00078.x.
- [93] J.S. Gaffney, N.A. Marley, D.E. Jones, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, in: *Charact. Mater.*, 2012: pp. 1104–1135.
doi:10.1002/0471266965.com107.pub2.
- [94] B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, 2nd ed, CRC Press, 2011. doi:10.1201/b10777.
- [95] R.C. Gonzalez, R.E. Woods, *Processamento digital de imagens*, 3 ed, Pearson, São Paulo, 2010.

- [96] P. Vithu, J.A. Moses, Machine vision system for food grain quality evaluation: A review, *Trends Food Sci. Technol.* 56 (2016) 13–20. doi:10.1016/j.tifs.2016.07.011.
- [97] V.H.M. Luiz, L.M. Saraiva, Â.P. Martins, L. Pezza, H.R. Pezza, Rapid determination of lead in progressive hair dye lotion by spot test/diffuse reflectance spectroscopy with a paper platform, *J. Braz. Chem. Soc.* 26 (2015) 2137–2143. doi:10.5935/0103-5053.20150200.
- [98] J.L. Crowley, H.I. Christensen, eds., *Vision as process: basic research on computer vision systems*, 1 ed, Springer Berlin, Heidelberg, 1995.
- [99] N. Waltham, CCD and CMOS sensors, in: M.C.E. Huber, A. Pauluhn, J.L. Culhane, J.G. Timothy, K. Wilhelm, A. Zehnder (Eds.), *Obs. Photons Sp.*, 2nd ed, Springer, 2013: pp. 423–442. doi:10.1007/978-1-4614-7804-1_23.
- [100] B.S. Carlson, Comparison of modern CCD and CMOS image sensor technologies and systems for low resolution imaging, *Proc. IEEE Sensors.* 1 (2002) 171–176. doi:10.1109/icsens.2002.1037011.
- [101] N. Harkness, The colour wheels of art, perception, science and physiology, *Opt. Laser Technol.* 38 (2006) 219–229. doi:10.1016/j.optlastec.2005.06.010.
- [102] K.E. McCracken, J.Y. Yoon, Recent approaches for optical smartphone sensing in resource-limited settings: A brief review, *Anal. Methods.* 8 (2016) 6591–6601. doi:10.1039/c6ay01575a.
- [103] L.F. Capitán-Vallvey, N. López-Ruiz, A. Martínez-Olmos, M.M. Erenas, A.J. Palma, Recent developments in computer vision-based analytical chemistry : A tutorial review, *Anal. Chim. Acta.* 899 (2015) 23–56. doi:10.1016/j.aca.2015.10.009.
- [104] J.E.R. de Queiroz, H.M. Gomes, Introdução ao processamento digital de imagens, *RITA.* 3 (2001) 1–31.
- [105] K.D. Pessoa, W.T. Suarez, M.F. dos Reis, M. de Oliveira Krambeck Franco, R.P.L. Moreira, V.B. dos Santos, A digital image method of spot tests for determination of copper in sugar cane spirits, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 185 (2017) 310–316. doi:10.1016/j.saa.2017.05.072.
- [106] K. Grudpan, S.D. Kolev, S. Lapanantnopakhun, I.D. Mckelvie, Applications of everyday IT and communications devices in modern analytical chemistry : A review, *Talanta.* 136 (2015) 84–94. doi:10.1016/j.talanta.2014.12.042.
- [107] N.R. Bumgarner, W.S. Miller, M.D. Kleinhenz, Digital image analysis to supplement direct measures of lettuce biomass, *Horttechnology.* 22 (2012) 547–555.
- [108] Y. Xie, Z. Sha, M. Yu, Remote sensing imagery in vegetation mapping : a review, 1 (2008) 9–23. doi:10.1093/jpe/rtm005.
- [109] J. V Sweedler, B. Robert, P.M. Epperson, G.R. Sims, M. Bonner, High-performance charge transfer device detectors, *Anal. Methods.* 60 (1988) 282A-291A.
- [110] A.N. Yüksel, K.T. Özkara Barut, M. Bayram, The effects of roasting, milling, brewing and storage processes on the physicochemical properties of Turkish

- coffee, *Lwt.* 131 (2020) 1–8. doi:10.1016/j.lwt.2020.109711.
- [111] P. Gemperline, ed., *Practical guide to chemometrics*, CRC Press, 1995. doi:10.2307/1269627.
- [112] *Advanced Preprocessing: Noise, Offset, and Baseline Filtering*, (n.d.). https://wiki.eigenvector.com/index.php?title=Advanced_Preprocessing:_Noise,_Offset,_and_Baseline_Filtering (accessed June 20, 2022).
- [113] M.M.C. Ferreira, *Quimiometria: Conceitos, métodos e aplicações*, 1st ed, Editora UNICAMP, Campinas, 2015.
- [114] M.S. Dhanoa, S.J. Lister, R. Sanderson, R.J. Barnes, The link between multiplicative scatter correction (MSC) and standard normal variate (SNV) transformations of NIR spectra, *J. Near Infrared Spectrosc.* 2 (1994) 43–47. doi:10.1255/jnirs.30.
- [115] C.S. Tibola, E.P. de Medeiros, M.L.F. Simeone, M.A. de Oliveira, eds., *Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar indicadores de qualidade tecnológica e contaminantes em grãos*, Embrapa, 2018.
- [116] C.M. Andersen, R. Bro, Variable selection in regression - a tutorial, *J. Chemom.* 24 (2010) 728–737. doi:10.1002/cem.1360.
- [117] I. Guyon, A. Elisseeff, An introduction to variable and feature selection, *J. Mach. Learn. Res.* 3 (2003) 1157–1182. doi:10.1162/153244303322753616.
- [118] M.M.C. Ferreira, A.M. Antunes, M.S. Melgo, P.L.O. Volpe, *Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial*, *Quim. Nova.* 22 (1999) 724–731. doi:10.1590/s0100-40421999000500016.
- [119] M. Hall, E. Frank, G. Holmes, B. Pfahringer, P. Reutemann, I.H. Witten, The WEKA data mining software: An update, *ACM SIGKDD Explor. Newsl.* 11 (2009) 10–18.
- [120] I. Baskin, I. Tetko, A. Varnek, Tutorial on machine learning. Part 1. Benchmarking of different machine learning regression methods, (2013) 1–18. <http://infochim.u-strasbg.fr/CS3/program/Tutorials/Tutorial2a.pdf> (accessed August 8, 2022).
- [121] I.H. Witten, E. Frank, M.A. Hall, *Data mining- Practical machine learning tools and techniques*, 4th ed, Elsevier, 2017.
- [122] S. Lipovetsky, Double logistic curve in regression modeling, *J. Appl. Stat.* 37 (2010) 1785–1793. doi:10.1080/02664760903093633.
- [123] A. Menon, K. Mehrotra, C.K. Mohan, S. Ranka, Characterization of a class of sigmoid functions with applications to neural networks, *Neural Networks.* 9 (1996) 819–835. doi:10.1016/0893-6080(95)00107-7.
- [124] J.F. Hair, W.C. Black, B.J. Babin, R.E. Anderson, R.L. Tatham, *Análise Multivariada de dados*, 6th ed, Bookman Companhia Editora Ltda, 2009.
- [125] N. Kyurkchiev, S. Markov, *Sigmoidal functions: some computational and modelling aspects*, *Biomath Communications*, 2015. doi:10.11145/j.bmc.2015.03.081.
- [126] C.G. Atkeson, A.W. Moore, S. Schaal, Locally weighted learning, *Artif. Intell. Rev.* 11 (1997) 11–73. doi:10.1007/978-94-017-2053-3_2.

- [127] S. Węglarczyk, Kernel density estimation and its application, in: ITM Web Conf., 2018: pp. 1–8. doi:10.1051/itmconf/20182300037.
- [128] R.K.H. Galvão, M.C.U. Araújo, E.C. Silva, G.E. José, S.F.C. Soares, H.M. Paiva, Cross-validation for the selection of spectral variables using the successive projections algorithm, *J. Braz. Chem. Soc.* 18 (2007) 1580–1584. doi:10.1590/S0103-50532007000800021.
- [129] R.E. Bruns, J.F.G. Faigle, *Quimiometria, Quim. Nova.* 8 (1985) 84–99. http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/Vol8No2_84_v08_n2_%284%29.pdf.
- [130] A.L. Viera, *Novas estratégias analíticas em espectrometria atômica e molecular*, Universidade estadual paulista “Júlio de Mesquita Filho,” 2020.
- [131] J.D. Kelleher, B. Tierney, *Data Science*, MIT Press, 2018.
- [132] J.P. Martino, A review of selected recent advances in technological forecasting, *Technol. Forecast. Soc. Chang.* 70 (2003) 719–733. doi:10.1016/S0040-1625(02)00375-X.
- [133] R. Storn, K. Price, Differential evolution – A simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces, *Australas. Plant Pathol.* 11 (1997) 341–359. doi:10.1023/A:1008202821328.
- [134] M.C. Lázaro, E.J. Ferreira, J.A. Gomes Neto, E.C. Ferreira, Spreadsheet to calculate the coffee aging time by sigmoidal logistic function adjustment and roasted coffee preprocessed FTIR data, *Repositório Inst. UNESP.* (2022). <http://hdl.handle.net/11449/217862>.
- [135] M. Dong, X. Mao, J.J. Gonzalez, J. Lu, R.E. Russo, Time-resolved LIBS of atomic and molecular carbon from coal in air, argon and helium, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 2066–2075. doi:10.1039/c2ja30222e.
- [136] X.S. Xianke, Q.Z. Qi, H.Z. Hongguang, C.L. Chao, Y.L. Yuan, Y.B. Yunfeng, LIBS repeatability study based on the pulsed laser ablation volume measuring by the extended depth of field microscopic three-dimensional reconstruction imaging, *Opt. Lasers Eng.* 153 (2022) 1–11. doi:10.1016/j.optlaseng.2022.107003.
- [137] C. Zhang, T. Shen, F. Liu, Y. He, Identification of coffee varieties using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics, *Sensors.* 18 (2017) 1–13. doi:10.3390/s18010095.
- [138] C. Eum, D. Jang, J. Kim, S. Choi, K. Cha, H. Chung, Improving the accuracy of spectroscopic identification of geographical origins of agricultural samples through cooperative combination of near-infrared and laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 149 (2018) 281–287. doi:10.1016/j.sab.2018.09.004.
- [139] M. Pérez-Rodríguez, J.E. Gaiad, M.J. Hidalgo, M. V. Avanza, R.G. Pellerano, Classification of cowpea beans using multielemental fingerprinting combined with supervised learning, *Food Control.* 95 (2019) 232–241. doi:10.1016/j.foodcont.2018.08.001.
- [140] NIST Atomic Spectra Database Lines Form, NIST-National Inst. Stand. Technol. (2021). https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (accessed

January 10, 2022).

- [141] F. Vanoni Matta, Mini-review of the chemical composition of roasting brazilian coffee, *Acta Sci. Nutr. Heal.* 3 (2019) 159–161. doi:10.31080/asnh.2019.03.0466.
- [142] A.P. Wirani, A. Nasution, H. Suyanto, Spectral identifiers from roasting process of Arabica and Robusta green beans using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), in: A.M. Hatta, A.M.T. Nasution (Eds.), *Second Int. Semin. Photonics, Opt. Its Appl.*, 2016: pp. 10150A1-10150A5. doi:10.1117/12.2248475.
- [143] S.N. Abdulmadjid, H. Meilina, R. Hedwig, K.H. Kurniawan, Elemental detection of arabica and robusta green bean coffee using laser-induced plasma spectroscopy, in: *AIP Conf. Proc.*, 2017: pp. 050001-1-050001–6. doi:10.1063/1.4973099.
- [144] T.V. Silva, S.Z. Hubinger, J.A. Gomes Neto, D.M.B.P. Milori, E.J. Ferreira, E.C. Ferreira, Potential of laser induced breakdown spectroscopy for analyzing the quality of unroasted and ground coffee, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 135 (2017) 29–33. doi:10.1016/j.sab.2017.06.015.
- [145] N. Wang, Y. Fu, L.T. Lim, Feasibility study on chemometric discrimination of roasted arabica coffees by solvent extraction and fourier transform infrared spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.* 59 (2011) 3220–3226. doi:10.1021/jf104980d.
- [146] N. Reis, A.S. Franca, L.S. Oliveira, Discrimination between roasted coffee, roasted corn and coffee husks by diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, *LWT - Food Sci. Technol.* 50 (2013) 715–722. doi:10.1016/j.lwt.2012.07.016.
- [147] M.M. Paradkar, J. Irudayaraj, Rapid determination of caffeine content in soft drinks using FTIR-ATR spectroscopy, *Food Chem.* 78 (2002) 261–266. doi:10.1016/S0308-8146(02)00116-4.
- [148] A.P. Craig, A.S. Franca, L.S. Oliveira, Discrimination between immature and mature Green coffees by attenuated total reflectance and diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Food Sci.* 76 (2011) 1162–1168. doi:10.1111/j.1750-3841.2011.02359.x.
- [149] M. Falk, M. Gil, N. Iza, Self-association of caffeine in aqueous solution: An FT-IR study, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 1293–1299. doi:10.1139/v90-199.
- [150] R. Kizil, J. Irudayaraj, K. Seetharaman, Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 3912–3918. doi:10.1021/jf011652p.
- [151] A.P. Craig, B.G. Botelho, L.S. Oliveira, A.S. Franca, Mid infrared spectroscopy and chemometrics as tools for the classification of roasted coffees by cup quality, *Food Chem.* 245 (2018) 1052–1061. doi:10.1016/j.foodchem.2017.11.066.
- [152] N. Reis, A.S. Franca, L.S. Oliveira, Quantitative evaluation of multiple adulterants in roasted coffee by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and chemometrics, *Talanta.* 115 (2013) 563–568.

- doi:10.1016/j.talanta.2013.06.004.
- [153] M. Kacuráková, P. Capek, V. Sasinková, N. Wellner, A. Ebringerová, FT-IR study of plant cell wall model compounds: Pectic polysaccharides and hemicelluloses, *Carbohydr. Polym.* 43 (2000) 195–203. doi:10.1016/S0144-8617(00)00151-X.
- [154] H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, *Food Chemistry*, Springer, 2009. doi:10.1007/978-3-540-69934-7.
- [155] G.N. Jham, H.V. Muller, P. Cecon, Triacylglycerol molecular species variation in stored coffee beans determined by reverse-high-performance liquid chromatography/refractive index detector, *J. Stored Prod. Res.* 44 (2008) 82–89. doi:10.1016/j.jspr.2007.05.003.
- [156] I. Ismail, M.S. Anuar, R. Shamsudin, Effect on the physico-chemical properties of liberica green coffee beans under ambient storage, *Int. Food Res. J.* 20 (2013) 255–264.
- [157] S. Dussert, M.W. Davey, A. Laffargue, S. Doubeau, R. Swennen, H. Etienne, Oxidative stress, phospholipid loss and lipid hydrolysis during drying and storage of intermediate seeds, *Physiol. Plant.* 127 (2006) 192–204. doi:10.1111/j.1399-3054.2006.00666.x.
- [158] S. Cong, W. Dong, J. Zhao, R. Hu, Y. Long, X. Chi, Characterization of the lipid oxidation process of Robusta green coffee beans and shelf life prediction during accelerated storage, *Molecules.* 25 (2020) 1–16. doi:10.3390/molecules25051157.