



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL
DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS



GUSTAVO YASUO FIGUEIREDO MAKIMORI

DESENVOLVIMENTO DE NARIZ ELETRÔNICO DE BAIXO CUSTO:
COMPARATIVO ENTRE A DISCRIMINAÇÃO INSTRUMENTAL E PERFIL
DESCRITIVO QUANTITATIVO NA ANÁLISE DE CAFÉS TORRADOS COMERCIAIS

DISSERTAÇÃO

CAMPO MOURÃO

2018

GUSTAVO YASUO FIGUEIREDO MAKIMORI

DESENVOLVIMENTO DE NARIZ ELETRÔNICO DE BAIXO CUSTO:
COMPARATIVO ENTRE A DISCRIMINAÇÃO INSTRUMENTAL E PERFIL
DESCRITIVO QUANTITATIVO NA ANÁLISE DE CAFÉS TORRADOS COMERCIAIS

DISSERTAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof^o. Dr. Evandro Bona
Coorientadora: Prof^a. Dra. Karla Silva

CAMPO MOURÃO

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M235d

Makimori, Gustavo Yasuo Figueiredo

Desenvolvimento de nariz eletrônico de baixo custo: comparativo entre a discriminação instrumental e perfil descritivo quantitativo na análise de cafés torrados comerciais / Gustavo Yasuo Figueiredo Makimori – 2018.

148 f.: il.; 30 cm.

Orientador: Evandro Bona

Coorientadora: Karla Silva

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Campo Mourão, 2018.

Inclui bibliografias.

1. Avaliação sensorial. 2. Quimiometria. 3. Arduino (Controlador programável). 4. Alimentos – Dissertações. I. Bona, Evandro, orient. II. Silva, Karla, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. IV. Título.

CDD: 664

Biblioteca Câmpus Medianeira
Marci Lucia Nicodem Fischborn CRB 9/1219



TERMO DE APROVAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE NARIZ ELETRÔNICO DE BAIXO CUSTO: COMPARATIVO
ENTRE A DISCRIMINAÇÃO INSTRUMENTAL E PERFIL DESCRITIVO
QUANTITATIVO NA ANÁLISE DE CAFÉS TORRADOS COMERCIAIS

Por:

Gustavo Yasuo Figueiredo Makimori

Essa dissertação foi apresentada às 9:00 horas, do dia 28 de junho de 2018, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos, Linha de Pesquisa Ciência e Tecnologia de Produtos Alimentícios, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos - PPGTA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____.

Prof. Dr. Evandro Bona (Orientador – PPGTA)

Prof. Dr. Luís Avelino Guimarães Dias (Membro Externo – IPB/Portugal)

Profa. Dra. Marta de Toledo Benassi (Membro Externo – UEL/DCTA)

Prof. Dr. Rui Sérgio dos Santos Ferreira da Silva (Membro Externo – UEL/DCTA)

* A via original com as assinaturas encontra-se na secretaria do programa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Professor Dr. Evandro Bona por todo conhecimento transmitido e a confiança para o desenvolvimento deste projeto.

Aos meus pais Edson e Rosalira e meus padrinhos, por todo suporte e atenção nas decisões mais importantes que tive que tomar.

Ao Professor Dr. Roberto Neli, ao mestrando Luiz de Oliveira, ao Reginaldo de Freitas, a Cristófoli e Evolutec pelo excepcional auxílio no desenvolvimento do protótipo.

As Professoras Dra. Renata Fuchs, Dra. Roberta Leone, a Victoria e a todos os alunos e servidores que participaram de todas as fases da análise sensorial.

A Professora Dra. Brígida Scholz por ceder seu laboratório para as análises de espectroscopia no IAPAR-Londrina.

Ao Professor Dr. Luis Dias pelas análises da língua eletrônica no Instituto Politécnico de Bragança em Portugal.

Aos Professores Dr. Patrick Murray, Dr. Sushata Kumar e a doutoranda Katie Shiels pela excelente recepção no estágio de pesquisa no Instituto de Tecnologia de Limerick na Irlanda.

Aos colegas do PPGTA e aos amigos de Campo Mourão meu muito obrigado por todos esses anos de convivência.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de estudos. Ao CNPq e UTFPR pelo apoio financeiro.

RESUMO

MAKIMORI, Gustavo Y. F. Desenvolvimento de nariz eletrônico de baixo custo: comparativo entre a discriminação instrumental e perfil descritivo quantitativo na análise de cafés torrados comerciais. 2018. 148 f. – Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2018.

O café é uma bebida de aroma e sabor extremamente complexo. Fatores desde a região geográfica, condições climáticas da época de plantio, tipo de manejo, métodos de torra, moagem e armazenamento estão intrinsecamente relacionados com a qualidade e característica do produto final. Uma das maneiras de avaliar a qualidade do café é através da análise sensorial do tipo Perfil Descritivo Quantitativo (PDQ) que é baseada no treinamento de avaliadores selecionados que julgam a intensidade de atributos da amostra. O PDQ apresenta algumas desvantagens como longos períodos de análise, custo e consumo elevado de amostras. Assim, métodos instrumentais rápidos aliados a métodos quimiométricos poderiam ser utilizados no controle de qualidade do café para substituir ou no mínimo reduzir a quantidade de amostras analisadas por métodos sensoriais tradicionais. São denominados de nariz eletrônico (*e-nose*) instrumentos baseados em uma matriz de sensores químicos parcialmente seletivos capazes de detectar vapores orgânicos. Com o alto custo dos equipamentos comerciais e a complexidade dos dados coletados surge a oportunidade do desenvolvimento de protótipos com componentes de baixo custo e a aplicação de métodos quimiométricos mais recentes. Por outro lado, espectros na região do visível (Vis) podem informar o grau de torra no café já o infravermelho próximo (NIR) fornecem informações de sobretudo das vibrações das moléculas e são amplamente utilizados para identificação de características químicas devido a rapidez e preservação da amostra. Além disso, a língua eletrônica (*e-tongue*) que é um sistema com múltiplos sensores químicos, não específicos e de baixa seletividade, também pode ser utilizada na avaliação do café. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um protótipo de *e-nose* e avaliar doze amostras de café comercial torrado e moído pelos três métodos instrumentais rápidos já citados (*e-nose*, *e-tongue* e espectros Vis-NIR) para verificar se os mesmos são capazes de discriminar diferentes cafés comerciais de forma semelhante ao PDQ. O protótipo *e-nose* foi construído a partir de uma placa de desenvolvimento (Arduino Mega 2560) e sensores do tipo MOS (semicondutor metal-óxido) que detectam compostos orgânicos voláteis (VOCs). Os algoritmos de controle, automação e interface gráfica foram desenvolvidos em ambiente MATLAB®. O sinal obtido pelo protótipo apresentou boa repetibilidade quando testado por meio de um planejamento de mistura ternária do tipo simplex centroide (acetona, acetonitrila e etanol). O PDQ foi realizado com 15 avaliadores treinados durante dois meses. Foram utilizados seis atributos de odor, três de sabor, um de textura (corpo da bebida) e a cor para a caracterização dos produtos. Os dados do PDQ foram

analisados de duas formas distintas. A primeira seguiu uma estratégia normalmente utilizada, Análise de Variância (ANOVA), Teste de Tukey, Análise de Componentes Principais (PCA) e gráfico aranha. Já a segunda estratégia foi utilizar a Análise de Dimensões Comuns (ComDim) tanto na seleção de atributos e avaliadores como para a análise final dos dados do PDQ. Mesmo selecionando avaliadores diferentes, ambas as técnicas descreveram os 12 produtos de forma similar. Entretanto, com o ComDim a interpretação é facilitada pelos gráficos de escores e saliências. Os produtos 100% arábica foram descritos com alta intensidade nos atributos odor verde e odor fresco, já os produtos *blends* foram descritos com alta intensidade dos atributos sabor amargo, corpo da bebida e cor marrom nos dois métodos. Ambas estratégias destacaram que os produtos “A” e “B” são as amostras mais diferentes do conjunto e a cor foi o atributo utilizado de forma mais eficiente pelos avaliadores para distinguir os produtos. Finalmente, para os doze cafés avaliados, foram utilizados os espectros Vis-NIR, o sinal do *e-nose*, o sinal obtido por meio da *e-tongue* e as notas dos atributos do PDQ em uma análise multitabela exploratória usando o ComDim. Com 51,96% da variância total, a dimensão comum 1 (CD 1) tem alto valor de saliência para as cinco técnicas utilizadas, ou seja, todas carregam uma informação comum em seus dados. Contudo, as técnicas instrumentais também apresentam alto valor de saliência em outras dimensões, Vis CD 2, *e-nose* CD 3, *e-tongue* CD 4 e NIR CD 5, ou seja, cada técnica instrumental utilizada carrega uma informação complementar ao PDQ que possui alta saliência apenas em CD 1. Portanto, quando as informações das técnicas instrumentais utilizadas são combinadas, a discriminação dos produtos se assemelha ao resultado do PDQ isoladamente. O café A manteve-se como o mais diferente do conjunto para todas as técnicas instrumentais. Por outro lado, os cafés D, G e J demonstraram semelhança em todas as técnicas permanecendo sempre no mesmo quadrante. Foi possível também verificar a influência do grau de torra e do teor de café robusta nos *blends*. Portanto, o desenvolvimento de metodologias instrumentais rápidas e de baixo custo aliadas aos métodos quimiométricas trazem uma proposta alternativa para a análise do café e, eventualmente, de outras matrizes alimentares.

Palavras-chave: *Nariz eletrônico, Língua eletrônica, Análise Sensorial, Espectroscopia Vis-NIR, Coffea arabica, Coffea canephora, Análise multitabela ComDim.*

ABSTRACT

MAKIMORI, Gustavo Y. F. Development of low cost electronic nose: comparative between instrumental discrimination and quantitative descriptive profile of commercial roasted coffee. 2018. 148 f. – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2018.

Coffee is a beverage with an extremely complex aroma and flavor. Factors such as the geographic region, climatic conditions, and type of management, roasting methods, milling and storage are intrinsically related to the quality and characteristics of the final product. One of the ways to evaluate coffee quality is through quantitative descriptive profile (QDP), which is a sensory analysis that is based on the training of selected assessors that evaluates the intensity of sample attributes. The QDP presents some disadvantages such as long periods of analysis, cost and high consumption of samples. Thus, rapid instrumental methods allied to chemometrics methods could be used to control the quality of coffee to replace or at least reduce the amount of samples analyzed by traditional sensorial methods. Electronic nose (*e-nose*) are instruments based on an array of partially selective chemical sensors capable of detecting volatile organic compounds. With the high cost of commercial *e-nose* and the complexity of the data collected the development of prototypes with low cost components and the application of recent chemometric methods is an opportunity. On the other hand, spectra in the visible region (Vis) can inform the coffee roast degree and the near infrared (NIR) provide information on the overtones of the molecules vibrations and are widely used to identify chemical characteristics due to quick analysis and preservation of the sample. In addition, the electronic tongue (*e-tongue*), which is composed of a non-specific, low-selectivity chemical multi-sensor system, can also be used to evaluate coffee. The objective of this work was to develop an *e-nose* prototype and evaluate 12 commercial roasted and ground coffee samples by the three fast instrumental methods already mentioned (*e-nose*, *e-tongue* and Vis-NIR spectra) to verify if they are capable of discriminating different commercial coffees in a similar way as QDP. The *e-nose* prototype was built from a development board (Arduino Mega 2560) and MOS-type sensors (metal-oxide semiconductors) that detect volatile organic compounds (VOCs). Control algorithms, automation and graphic interface were developed in MATLAB® environment. The signal obtained by the *e-nose* lab-made showed good repeatability when tested by means of a ternary mixture of the simplex centroid type (acetone, acetonitrile and ethanol). QDP was conducted with 15 assessors trained for two months. Six attributes of odor, three of flavor, one of texture (body of the beverage) and color were used to characterize the products. The QDP data were analyzed in two different ways. The first one followed a commonly used strategy, Analysis of Variance (ANOVA), Tukey's Test, Principal Component Analysis (PCA) and spider chart. The second strategy was to use the Common Dimension Analysis (ComDim) in both the selection of attributes and assessors as well as the final analysis of the PDQ data. Even by selecting different assessors, both techniques described the 12 products in a similar way. However, with ComDim the interpretation is facilitated by the graphs of scores and loadings. Products containing 100% of arabica

coffee were described with high intensity by green odor and fresh odor attributes, since the blends products were described with high intensity attributes of bitter taste, body of the beverage and brown color in the two methods. Both strategies emphasized that the products "A" and "B" are the most different samples of the set and the color was the attribute used more efficiently by the assessors to distinguish the products. Finally, for the twelve coffees, the Vis-NIR spectra, the *e-nose* signal, the *e-tongue* signal and the QDP attributes were combined in an exploratory multiblock analysis using the ComDim. With 51.96% of the total variance, the common dimension 1 (CD 1) has high saliences value for the five techniques used, that is, they all carry a common information in their data. However, instrumental techniques also have a high saliences value in other dimensions, Vis CD 2, *e-nose* CD 3, *e-tongue* CD 4 and NIR CD 5, that is, each instrumental technique used carries a complementary information to the QDP that it possesses high salience only in CD 1. Therefore, when the information of the instrumental techniques used are combined, the discrimination of the products resembles the result of the QDP. Coffee A remained as the most different for all instrumental methods. Coffees D, G and J showed similarity in all instrumental methods, always remaining in the same quadrant. It was also possible to verify the influence of the degree of roast and the robusta coffee content in the blends. Therefore, the development of fast and low-cost instrumental methodologies combined with chemometric methods provide an alternative perspective for the analysis of coffee and even of other food matrices.

Keywords: *E-nose, E-tongue, Sensory Analysis, Vis-NIR Spectroscopy, Coffea arabica, Coffea canephora, ComDim Multiblock Analysis.*

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. – CAVIDADE NASAL HUMANA	23
FIGURA 2 – DIAGRAMA DE ENERGIA E RESISTÊNCIA DOS SENSORES MOS TIPO-N E TIPO-P	26
FIGURA 3 – ESTRUTURA DE UMA CÉLULA PELTIER.....	28
FIGURA 4 – DIAGRAMA DE BLOCO DE UM CONTROLADOR PID.....	29
FIGURA 5 – CARACTERÍSTICA DO SINAL PROVENIENTE DE UM SENSOR MOS AMPLAMENTE UTILIZADO EM NARIZ ELETRÔNICO.	31
FIGURA 6 – ESTRUTURA DO ESPECTRO NIR DE CAFÉ E CORRELAÇÃO COM SEUS PRINCIPAIS COMPONENTES.	40
FIGURA 7. TRANSFORMAÇÃO DO SISTEMA DE EIXOS DA PCA.	44
FIGURA 8 – PROPORÇÃO DOS COMPONENTES PARA O SIMPLEX CENTROIDE COM PONTOS INTERNOS.	47
FIGURA 9 – MOLÉCULAS ORGÂNICAS UTILIZADAS NO PLANEJAMENTO SIMPLEX CENTROIDE.	51
FIGURA 10 – PREPARO E CODIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.	55
FIGURA 11 – ESQUEMA FINAL DA LÍNGUA ELETRÔNICA POTENCIOMÉTRICA UTILIZADA.....	61
FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DO PROTÓTIPO, LINHAS CHEIAS REPRESENTAM O PERCURSO DOS GASES E LINHAS PONTILHADAS A TRANSMISSÃO DE SINAL.	63
FIGURA 13 – DESENHO SIMPLIFICADO DA DISPOSIÇÃO FÍSICA DA CÂMARA DE GASES E O SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO DO PROTÓTIPO.....	65
FIGURA 14 – DIAGRAMA DO SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA DA CÂMARA DE INJEÇÃO DE GASES.	66
FIGURA 15 – RESPOSTA DA TEMPERATURA DO SISTEMA SEM CONTROLADOR PI EM RELAÇÃO AO TEMPO.	67
FIGURA 16 – RESPOSTA DA TEMPERATURA DO SISTEMA APÓS A IMPLEMENTAÇÃO E AJUSTE DO CONTROLADOR PI EM RELAÇÃO AO TEMPO.	68
FIGURA 17 – DADOS NECESSÁRIOS PARA INICIAR A LEITURA DA AMOSTRA.	69

FIGURA 18 – INTERVALO DE TEMPERATURA PERMITIDO PARA A OPERAÇÃO DO PROTÓTIPO.	70
FIGURA 19 – PREPARO DO SISTEMA PARA A AQUISIÇÃO DO SINAL.	70
FIGURA 20 – AQUISIÇÃO DO SINAL ANALÓGICO DOS SENSORES E CONTROLE DA TEMPERATURA.	71
FIGURA 21 – ESTRUTURA DE DADOS GERADA A PARTIR DA AQUISIÇÃO DE DADOS DO PROTÓTIPO PELO SOFTWARE DESENVOLVIDO.	71
FIGURA 22 – BOX PLOT E TESTE DE TUKEY PARA OS EXPERIMENTOS POR SENSOR EM UNIDADE DE ÁREA.	73
FIGURA 23 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA OS MODELOS GERADOS POR SENSOR EM FUNÇÃO DA ÁREA ABAIXO DA CURVA.	75
FIGURA 24 – BIPLLOT DA PCA DAS MÉDIAS DAS ÁREAS DE CADA EXPERIMENTO DO SIMPLEX CENTROIDE.	76
FIGURA 25 – VALOR F PARA VERIFICAR A HABILIDADE DE UM AVALIADOR ENCONTRAR DIFERENÇAS ENTRE AMOSTRAS PARA CADA ATRIBUTO.	79
FIGURA 26 – MSE PARA VERIFICAÇÃO DA REPETIBILIDADE DE CADA AVALIADOR.	80
FIGURA 27 – VALOR P X MSE PARA TODOS OS ATRIBUTOS.	81
FIGURA 28 – PCA COM OS DADOS DOS AVALIADORES SELECIONADOS.	82
FIGURA 29 – GRÁFICO ARANHA DOS PRODUTOS A E B.	85
FIGURA 30 – GRÁFICOS DE ESCORES DOS AVALIADORES EM RELAÇÃO AOS PRODUTOS E ATRIBUTOS.	86
FIGURA 31 – SALIÊNCIA DOS ATRIBUTOS EM RELAÇÃO A CD1 E CD2.	87
FIGURA 32 – ESCORES DO ESPAÇO PRIVADO PARA O ODOR DOCE (A) E ODOR DE CACAU.	87
FIGURA 33 – PESOS PARA O ODOR DOCE (A) E PESOS PARA O ODOR DE CACAU (B).	88
FIGURA 34 – DISPERSÃO DOS AVALIADORES APÓS RETIRADA DE P3, P5, P6 E P12.	89
FIGURA 35 – GRÁFICO DAS SALIÊNCIAS APÓS RETIRAR OS AVALIADORES P3, P5, P6 E P12.	89
FIGURA 36 – DISPERSÃO DOS ESCORES APÓS RETIRAR OS AVALIADORES P3, P5, P6, P9 E P12.	90

FIGURA 37 – GRÁFICO DAS SALIÊNCIAS APÓS RETIRAR OS AVALIADORES P3, P5, P6, P9 E P12.	90
FIGURA 38 – DISPERSÃO DOS ESCORES POR PRODUTO APÓS A SELEÇÃO DOS AVALIADORES (10 AVALIADORES).....	91
FIGURA 39 – GRÁFICO DAS SALIÊNCIAS APÓS RETIRAR OS AVALIADORES P3, P5, P6, P9 E P12.	92
FIGURA 40 – INFLUÊNCIA DOS PESOS NA SEPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O AVALIADOR P14.	93
FIGURA 41 – FLUXOGRAMA DE APLICAÇÃO DO COMDIM PARA DADOS DE PDQ.	94
FIGURA 42 – ESPECTROS NA REGIÃO VIS DOS 12 PRODUTOS. (A) ORIGINAIS; (B) CORRIGIDOS COM MSC	94
FIGURA 43 – ESPECTROS MÉDIO NIR DOS 12 PRODUTOS, (A) ORIGINAIS; (B) CORRIGIDOS COM MSC.....	95
FIGURA 44 – MÉDIA DO SINAL DO NARIZ ELETRÔNICO POR PRODUTO.....	99
FIGURA 45 – DISPERSÃO DOS PRODUTOS DE ACORDO COM A CD DE MAIOR INFLUÊNCIA PARA CADA TABELA. (A) PDQ; (B) VIS, (C) E-NOSE; (D) E-TONGUE; (E) NIR.....	101
FIGURA 46 – PESOS DAS CINCO PRIMEIRAS DIMENSÕES DO COMDIM. (A) VIS; (B) NIR; (C) E-TONGUE; (D) E-NOSE E (E) PDQ.	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS MAIS UTILIZADOS NA LITERATURA.....	33
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ESPÉCIES DE CAFÉS COMERCIAIS ANTES E APÓS A TORRA.....	36
TABELA 3 – SENSORES MOS ADQUIRIDOS PARA A CONSTRUÇÃO PROTÓTIPO.....	50
TABELA 4 – PROPORÇÕES DOS COMPONENTES NAS MISTURAS PARA O PLANEJAMENTO SIMPLEX CENTROIDE COM PONTOS INTERNOS.....	51
TABELA 5 – DESCRIÇÃO DOS PRODUTOS CONFORME INFORMADO PELO RÓTULO DO FABRICANTE.....	53
TABELA 6 – ETAPAS DO PERFIL DESCRITIVO QUANTITATIVO.....	54
TABELA 7 – SOLUÇÕES UTILIZADAS NO TESTE DE GOSTOS BÁSICOS.....	56
TABELA 8 – COMPOSIÇÃO DOS SENSORES QUÍMICOS DA LÍNGUA ELETRÔNICA.....	60
TABELA 9 – VALORES DOS EFEITOS DA REGRESSÃO PARA CADA SENSOR.....	72
TABELA 10 – ATRIBUTOS UTILIZADOS PARA DESCREVER AS AMOSTRAS.....	77
TABELA 11 – TESTE DE TUKEY PARA COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS ENTRE OS 12 PRODUTOS AVALIADOS PELO PDQ.....	84
TABELA 12 – TESTE DE TUKEY PARA COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS ENTRE OS 12 PRODUTOS ANALISADOS PELA LÍNGUA ELETRÔNICA (SISTEMA 1).....	97
TABELA 13 – TESTE DE TUKEY PARA COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS ENTRE OS 12 PRODUTOS ANALISADOS PELA LÍNGUA ELETRÔNICA (SISTEMA 2).....	98
TABELA 14 – RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DE CADA TABELA DO COMDIM.....	100
TABELA 15 – SALIÊNCIA DE CADA TABELA PARA A FORMAÇÃO DE CADA DIMENSÃO COMUM.....	100

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A	122
APÊNDICE B	125
APÊNDICE C	126
APÊNDICE D	127
APÊNDICE E	128
APÊNDICE F	130
APÊNDICE G	136
APÊNDICE H	137
APÊNDICE I	140
APÊNDICE J	141
APÊNDICE K	142
APÊNDICE L	143
APÊNDICE M	144
APÊNDICE N	146
APÊNDICE O	147
APÊNDICE P	148

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ComDim	Análise de Dimensões Comuns – do inglês <i>Common Dimension Analysis</i>
GC-MS	Cromatografia Gasosa com detecção de espectrometria de massas – do inglês <i>Gas chromatography–mass spectrometry</i>
CD	Dimensão Comum – do inglês <i>Comum Dimension</i>
ELM	Máquina de Aprendizado Extremo – do inglês <i>Extreme Learning Machine</i>
MLP	Perceptron Multicamada – do inglês <i>Multi Layer Perceptron</i>
MOS	Semicondutor metal-óxido – do inglês <i>metal oxide semiconductor</i>
MSC	Correção Multiplicativa de Espalhamento – do inglês <i>Multiplicative Scatter Correction</i> .
MSE	Erro Médio Quadrático – do inglês <i>Mean Square Error</i>
NIPALS	Mínimo Quadrados Parciais Iterativos não Lineares – do inglês <i>Non-Linear Iterative Partial Least-Squares</i> .
P	Controlador Proporcional
PC	Componente Principal – do inglês <i>Principal Component</i>
PCA	Análise de Componentes Principais – do inglês <i>Principal Component Analysis</i>
PI	Controlador Proporcional e Integral
PID	Controlador Proporcional, Integral e Derivativo
PLSR	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – do inglês <i>Partial Least Squares Regression</i>
PVC	Policloreto de Vinila – do inglês <i>Polyvinyl Chloride</i>
PWM	Modulação de Largura de Pulso – do inglês <i>Pulse Width Modulation</i>
RDC	Resolução de Diretoria Colegiada
RF	Floresta Randômica – do inglês <i>Random Forest</i>
RMSE	Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio – do inglês <i>Root Mean Square Error</i>
SPME	Micro Extração em Fase Sólida – do inglês <i>Solid Phase Micro Extraction</i>

SVD	Decomposição por Valores Singulares – do inglês <i>Singular Values Decomposition</i>
SVM	Máquina de Vetor Suporte – do inglês <i>Support Vector Machine</i>
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis – do inglês <i>Volatile Organic Compounds</i>
$u(t)$	Resposta da planta em função do tempo
K	Ganho do controlador
k_i	Ganho do controlador Integral
k_p	Ganho do controlador Proporcional
k_d	Ganho do controlador Derivativo
e	Erro do controlador
ΔT	Diferença de temperatura
D	Valor de cada pulso do PWM
$H(s)$	Função de transferência
R^2	Coefficiente de determinação
R^2_{ajd}	Coefficiente de determinação ajustado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivo Geral.....	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Origem do Nariz Eletrônico.....	23
3.2. Sensores Químicos	25
3.3. Sensor de Temperatura LM35	26
3.4. Célula Peltier	27
3.5. Controlador Proporcional, Integral e Derivativo.....	28
3.6. Placa de Desenvolvimento Arduino®.....	30
3.7. Característica do sinal dos sensores MOS	30
3.7.1. Pré-Tratamento e Extração de Características	31
3.7.2. Análise Multivariada e Reconhecimento de Padrões	33
3.8. Áreas de Aplicação do Nariz Eletrônico	34
3.9. Café.....	35
3.10. Perfil Descritivo Quantitativo (PDQ)	37
3.11 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)	39
3.12 Língua Eletrônica.....	40
3.13 Análise Multivariada.....	41
3.13.1 Quimiometria	41
3.13.2 Pré-Processamento dos Dados	42
3.13.3 Análise de Componentes Principais (PCA).....	43
3.13.4 Análise de Dimensões Comuns (ComDim).....	44
3.13.5 Planejamento de mistura simplex centroide.....	46
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	49
4.1. Componentes do Nariz Eletrônico	49
4.2. Planejamento de mistura para validação do protótipo do nariz eletrônico ...	50
4.2.1. Amostragem.....	51
4.3. Amostras de café torrado e moído	52
4.4. Perfil Descritivo Quantitativo	53
4.4.1. Materiais e preparo das amostras de café	54
4.4.2. Recrutamento dos avaliadores	55

4.4.3. Seleção dos avaliadores.....	56
4.4.4. Levantamento dos Atributos	57
4.4.5. Treinamento	57
4.4.6. Teste final.....	57
4.4.7. Análise dos dados do PDQ.....	58
4.5. Espectroscopia Visível e Infravermelho Próximo (Vis-NIR).....	58
4.6. Análise em Língua Eletrônica	59
4.7. Análise no Nariz Eletrônico	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1 Projeto do Nariz Eletrônico	63
5.1.1. Câmara de injeção de gases	64
5.1.2. Ponte H	64
5.1.3. Circuito Eletrônico	66
5.1.4 Controle PI	67
5.1.5 Interface Gráfica.....	69
5.2. Validação do Nariz Eletrônico	72
5.3. Perfil Descritivo Quantitativo.....	77
5.3.1 Testes Laboratoriais	77
5.3.2 Análise do PDQ: PanelCheck e ComDim	78
5.3.2.1 PanelCheck.....	78
5.3.2.2. ComDim	86
5.3.2.2.1 Seleção dos Avaliadores.....	86
5.3.2.2.2. Descrição dos produtos.....	91
5.4. Tratamento dos Espectros Vis-NIR.....	94
5.5. Língua Eletrônica.....	96
5.6. Análise do café no Nariz Eletrônico	99
5.7. ComDim (Vis, NIR, E-tongue, E-nose e PDQ)	99
6. CONCLUSÕES.....	107
7. REFERÊNCIAS	109
8. TRABALHOS FUTUROS.....	121

1. INTRODUÇÃO

O olfato humano é um dos sentidos menos compreendido e estudado pela ciência. A interpretação de como compostos voláteis interagem com o sistema nervoso para a discriminação de um determinado odor ainda não foi elucidada por completo e diversas linhas de pesquisa podem ser encontradas neste sentido (BUSHDID et al., 2014; HALL; GUYTON, 2015). De forma análoga ao sistema olfativo humano, equipamentos com o propósito de discriminar odores tiveram suas primeiras tentativas concentradas no início da década de 1980 (PERSAUD; DODD, 1982).

Denominados de nariz eletrônico (*e-nose*), os atuais equipamentos para a discriminação de compostos voláteis utilizam-se de uma matriz de sensores químicos, geralmente do tipo MOS (*metal oxide-semiconductor*) parcialmente seletivos. Os atuais equipamentos encontrados no mercado chegam a custar R\$ 70.000,00 fora as taxas de importação e treinamento. Logo, diminuir o custo de produção, otimizar a qualidade de aquisição de dados e posterior tratamento de dados é uma necessidade real para esta técnica analítica. Os embarcados Arduino® tem ganhado grande atenção para o desenvolvimento de projetos como microcontrolador de baixo custo, simples implementação e compatibilidade com diversos *softwares* e *hardwares* (LASKAR et al., 2016; PRIMA et al., 2017). Além disso, a construção de um protótipo em escala laboratorial permite a troca de sensores e outras adaptações necessárias para a aplicação em diferentes matrizes alimentares.

O café é uma importante *commodity* agrícola brasileira com estimativa de receita bruta de R\$ 23,6 bilhões em 2018 (CONAB, 2018). Fatores como tipo genético, espécie, variedade, condições climáticas, região de plantio, técnicas agrícolas de cultivo, armazenamento e industrialização do grão estão ligados diretamente na característica do grão e conseqüentemente da bebida final (KLEINWÄCHTER; BYTOF; SELMAR, 2014).

Devido às características já citadas do café, a análise sensorial da bebida é amplamente aplicada para a caracterização do produto final. O perfil descritivo quantitativo (PDQ) é um método de análise sensorial que permite discriminar uma amostra a partir de vários atributos levantados por um grupo de avaliadores treinados. Essa avaliação sensorial da amostra é feita através do uso de uma escala não estruturada para a quantificação dos atributos percebidos (DUTCOSKY, 2013). A descrição de produtos pelo PDQ apesar de tomar algum tempo para sua conclusão é

uma análise robusta e traz bons resultados (MINIM et al., 2010). A escolha da análise sensorial do tipo PDQ faz-se necessária pois a mesma permite qualificar e quantificar as características da amostra, desta forma torna-se possível o tratamento multivariado dos dados obtidos (RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011; DUTCOSKY, 2013; JIANG; CHEN, 2014).

O tratamento dos dados para avaliar a qualidade do treinamento geralmente segue um protocolo em avaliar a repetibilidade, viés, reprodutibilidade e discriminação de um avaliador, em relação ao grupo, baseado na Análise de Variância (ANOVA). O desdobramento da ANOVA de forma univariada gera diversos gráficos com informações pontuais. O líder do painel deve avaliar tais informações para decidir se é necessário repetir o treinamento do avaliador ou se os dados deste são consistentes para prosseguir a avaliação final do produto (ABNT, 2016).

Quando observado que os avaliadores são fonte de variação, analisar os dados do PDQ de forma multivariada pode trazer ganhos na interpretação dos resultados pois aqueles avaliadores que fogem do consenso ou não se repetem serão ponderados e influenciarão menos na resposta. Dessa forma, propõem-se a utilização do método multitabela ComDim como método de avaliação do treinamento dos avaliadores e para descrever os produtos a partir de dados de PQD. Tanto quanto se sabe, após busca na literatura, ainda não foi reportada a aplicação do ComDim para essa finalidade. Neste contexto, foi realizado o perfil sensorial de doze amostras de café torrado e moído comerciais. Os dados foram tratados de forma univariada (ANOVA e Tukey) e como proposta alternativa o uso do método multitabela (ComDim).

A cor do café (espectro visível) pode trazer informações sobre o grau de torra realizado sendo um dos aspectos utilizados para qualidade do produto. A SCAA preconiza uma escala de 0 a 100 pontos para o grau da torra do café onde valores próximos de 0 são torra mais claras e valores próximo de 100 são torras mais escuras e espectrofotômetros específicos para esta aplicação podem ser encontrados no mercado (HUNTERLAB, 2014; LIMA et al., 2015).

Metodologias para a discriminação de cafés utilizando espectroscopia na região do infravermelho próximo ganharam grande espaço no últimos anos devido ao caráter não destrutivo da amostra, rápido preparo, pouco tempo de análise e a não utilização de reagentes (SANTOS et al., 2012; MARQUETTI et al., 2016). Diferentemente dos espectros Vis, os espectros NIR trazem informações químicas da composição do café onde as principais bandas reportadas na literatura com o uso

desta técnica estão relacionadas com a cafeína, ácido clorogênico, proteínas, lipídios, água e carboidratos (PIZARRO et al., 2007; RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011; BARBIN et al., 2014).

Portanto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um nariz eletrônico em escala laboratorial contendo células Peltier juntamente a sensores MOS e controlados por um embarcado Arduino. Para validação do protótipo desenvolvido foi realizado um planejamento de mistura com compostos voláteis puros e verificado a qualidade do sinal obtido. Devido à importância do café na economia brasileira e a grande quantidade e variedade de compostos voláteis, doze amostras comerciais de café torrado e moído foram avaliadas pelo protótipo e os resultados comparados com a análise sensorial do tipo Perfil Descritivo Quantitativo, espectros no visível e infravermelho próximo e língua eletrônica potenciométrica das mesmas amostras utilizando a Análise de Dimensões Comuns (ComDim).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Discriminar amostras de café torrado e moído comerciais utilizando um protótipo de nariz eletrônico, língua eletrônica potenciométrica, espectroscopia no visível e infravermelho próximo, análise sensorial e quimiometria.

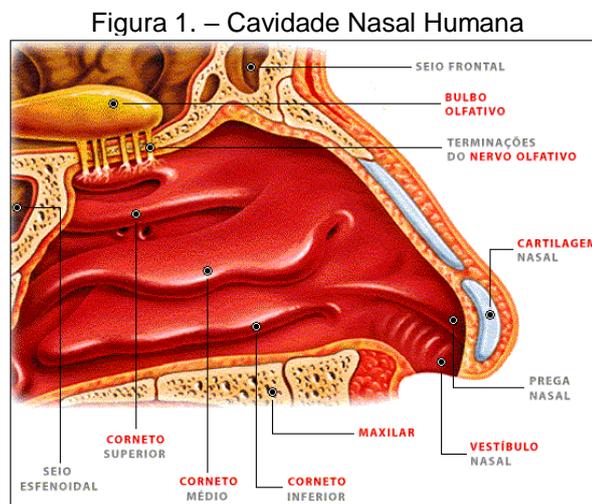
2.2. Objetivos Específicos

- Projetar a cápsula de gases e executar a usinagem da peça em material inerte, dimensionar e adquirir os componentes mecânicos e eletrônicos necessários para a construção de um nariz eletrônico;
- Montar, ajustar e calibrar o protótipo definindo os melhores componentes para a estabilidade do sistema;
- Desenvolver algoritmos de automação, controle de temperatura, aquisição de dados e interface gráfica com o usuário;
- Verificar a capacidade do protótipo em distinguir VOCs puros;
- Coletar, registrar e armazenar as amostras de café torrado e moído comerciais;
- Recrutar, selecionar e treinar os melhores avaliadores para a análise do PDQ;
- Analisar e descrever as amostras de café por PDQ;
- Adquirir e analisar espectros Vis-NIR e os tratamentos necessários do sinal;
- Comparar os dados obtidos pelos espectros Vis-NIR, nariz eletrônico, língua eletrônica e PDQ utilizando análise multivariada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Origem do Nariz Eletrônico

O ser humano possui um sistema olfativo pouco desenvolvido quando comparado com o de outros mamíferos. Entretanto, seus mecanismos de ação e percepção ainda não são compreendidos em sua totalidade. O odor percebido pelo olfato humano gera reações fisiológicas e psicológicas. Tais sensações ocorrem pelo estímulo do nervo olfativo encontrado na porção superior da cavidade nasal (Figura 1). As terminações dos nervos olfativos funcionam como neurônios primários que realizam a sinapse com neurônios secundários no interior do bulbo olfativo. A informação é levada pelo sistema nervoso central até a regiões laterais do córtex cerebral que conclui por exemplo se um alimento pode estar apto para o consumo (BUSHDID et al., 2014; HALL; GUYTON, 2015).



Fonte: Enciclopédia Multimídia do Corpo Humano – Planeta de Agostini – Ed. Planeta do Brasil Ltda.

Em um trabalho de revisão Wise; Olsson e Cain (2000), citam as primeiras indagações sobre a ciência dos odores. Pesquisadores no início do século 20 afirmavam categoricamente a não legitimidade desta área devido aos mecanismos pouco claros relacionando a quantificação e identificação das propriedades da matéria e seus odores correspondentes. Enquanto isso, outras técnicas de separação e quantificação como a cromatografia em papel ascendente (Schönbein e Goppelschröder - 1861) e cromatografia em camada delgada (Beyerlink - 1889)

começavam a se difundir e em 1941 a primeira proposta de cromatografia gasosa surge por Martin e Synge (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Em meados de 1950, mais de 30 teorias foram propostas no intuito de elucidar como o sistema olfativo humano desempenha este sentido pouco compreendido, contudo nenhum mecanismo proposto foi validado. Em 1946, Moncrieff, observando que alguns aldeídos e álcoois com cadeias de 4 a 8 carbonos mudavam de odor conforme o arranjo das cadeias, propôs um modelo “chave-fechadura” lembrando a cinética enzimática. Em 1952, John Amoore e colaboradores propõem uma teoria baseada nas observações de Moncrieff. Os receptores do nariz respondem de forma diferente ao tamanho, formato e afinidade química das moléculas e surge a teoria estereoquímica do odor. Baseado em 600 compostos orgânicos foi proposto que existam sete odores primários (AMOORE; JOHNSTON JR.; RUBIN, 1964).

Devido as diversas exceções, a estereoquímica do odor foi deixada de lado e outros modelos foram propostos como a difusão por poro (DAVIES; TAYLOR, 1959), efeito piezelétrico (BRIGGS; DUNCAN, 1961) e o efeito vibracional (TURIN, 1996), contudo o mecanismo de como uma molécula odorífera interage com o nervo olfativo ainda não foi elucidado (HALL; GUYTON, 2015).

Com as dificuldades de se criar uma unidade de medida para quantificar e classificar odores, Persaud e Dodd (1982), fundadores do Instituto de Pesquisa Olfativas de Warwick, introduziram pela primeira vez o conceito de um equipamento que amplificasse as pequenas diferenças entre misturas complexas de odores denominado de nariz eletrônico. A analogia observada no sistema biológico e levada para o modelo artificial foi pautada em dois princípios, os neurônios primários correspondiam a sensores que detectam os odores, já a resposta do córtex central seria representada por uma modelagem matemática de reconhecimento de padrão.

Compreende-se, portanto, nariz eletrônico como um instrumento capaz de identificar e discriminar uma determinada amostra, a partir de seus voláteis, por meio de uma matriz de sensores químicos. A aquisição dos sinais obtidos (*smellprint*) pelos sensores é feita por um microcontrolador e posteriormente é necessário o emprego de técnicas de análise multivariada para a correta interpretação dos dados (PEARCE et al., 2003; CHOOPUN et al., 2012; KIANI et al., 2016).

Em um nariz eletrônico é importante a escolha dos principais itens: sensores para detecção dos compostos voláteis, sensor de temperatura, microcontrolador para a aquisição de dados, atuador para o controle de temperatura (pastilhas Peltier). Os

conceitos teóricos das características dos componentes eletrônicos, leis de controle e tratamentos de dados serão descritos nos itens 1.1.2 a 1.1.7.

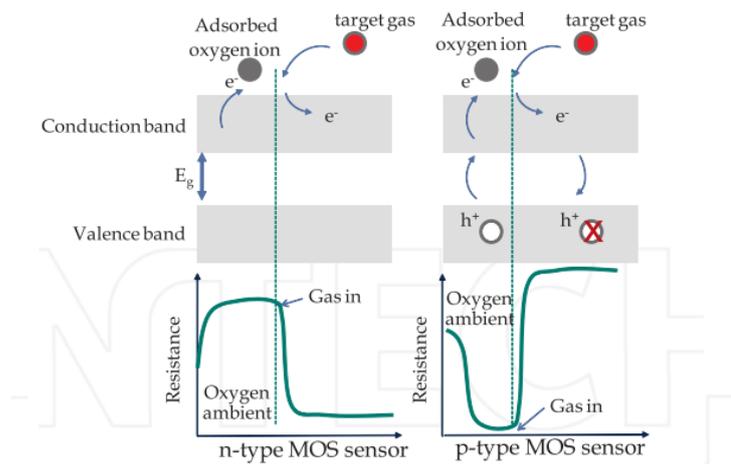
3.2. Sensores Químicos

Os sensores químicos variam conforme o fenômeno que detectam como, sensores de polímeros condutores, sensores capacitivos, sensores de onda acústica, sensores de ressonância de superfície de plasma e sensores de fluorescência. Os sensores mais utilizados em um nariz eletrônico são os que possuem o seu sinal de resposta oriundos de um fenômeno químico, pois grande parte das moléculas que se encontram no estado gasoso são orgânicas. Define-se sensores químicos como dispositivos capazes de identificar uma reação química fornecendo um sinal elétrico como resposta. Este sinal é convertido e possui relação com a concentração de átomos, moléculas ou íons específicos presentes em gases ou líquidos (SCHALLER; BOSSET; ESCHER, 1998; PEARCE et al., 2003).

Os sensores químicos mais utilizados para esta aplicação são os que atuam por meio da tecnologia dos semicondutores metal-óxido (MOS). Em 1968, Naoyshi Taguchi conseguiu desenvolver um elemento semiconductor que detectava baixas concentrações de gases inflamáveis após um grave incêndio de propano na região de Yamanka no Japão (FIGARO, 2017). De baixo custo, simples instalação e mercado amplamente difundido, os sensores do tipo MOS tem seu funcionamento com o aquecimento do elemento semiconductor entre 100 e 500 °C e é baseado na diferença de condutividade elétrica gerada por compostos orgânicos e seus derivados quando são adsorvidos pelo semiconductor (geralmente de SnO₂) (PEARCE et al., 2003).

A Figura 2 ilustra o comportamento da resistência elétrica em função do tipo de dopagem do semiconductor. O semiconductor geralmente é um elemento da família IVA da tabela periódica, ou seja, possui 4 elétrons na camada de valência. A dopagem do semiconductor com outro sólido é necessária para a amplificação da corrente elétrica e pode acontecer de duas formas: adicionando-se um elemento que irá fornecer elétrons para a banda de condução (tipo n) ou retirando-se elétrons da banda de valência (tipo p) surgindo lacunas.

Figura 2 – Diagrama de energia e resistência dos sensores MOS tipo-*n* e tipo-*p*



Fonte: CHOOPUN et al., 2012.

No sensor MOS tipo *n* devido ao aumento da temperatura, elétrons da banda de valência se deslocam para a banda de condução o que propicia a condutividade. Porém moléculas de oxigênio presentes na própria atmosfera se adsorvem na superfície do sensor retirando estes elétrons da banda de condução e a resistência aumenta. Quando o gás alvo (reduzidor) entra em contato, este sequestra o oxigênio adsorvido e os elétrons do material dopante são devolvidos a banda de condução, diminuindo a resistência novamente (PEARCE et al., 2003; CHOOPUN et al., 2012)

Já no tipo *p* ocorre o inverso, a falta de elétrons sequestrados pelo oxigênio na banda de valência gera baixa resistência e lacunas. Quando em contato com o gás alvo (oxidante), essas lacunas são preenchidas dificultando a movimentação de elétrons da banda de valência para a banda de condução e consequentemente, o aumento da resistência elétrica (PEARCE et al., 2003; CHOOPUN et al., 2012).

As ligas óxido-metálicas mais utilizadas para a composição de sensores MOS para detecção de gases redutores são o SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 e WO_3 já para gases oxidantes são o CuO , NiO , CoO . O que muda a característica de um mesmo semiconductor conseguir detectar diferentes classes de gases é a temperatura do metal aquecedor atrelado ao semiconductor (PEARCE et al., 2003).

3.3. Sensor de Temperatura LM35

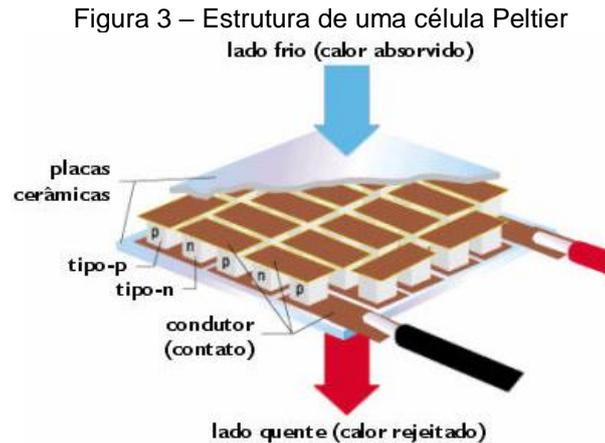
O sensor LM35 é um componente eletrônico capaz de medir temperaturas entre $-55\text{ }^\circ\text{C}$ e $150\text{ }^\circ\text{C}$. Possui a vantagem de ter a sua resposta linear, isto é, há um

acréscimo de 10 mV em sua saída a cada aumento de 1 °C. De baixo custo e fácil instalação, este sensor consome apenas 60 μ A de corrente, possui precisão de 0,5 °C e não necessita de calibração externa para oferecer valores com exatidão (TEXAS INSTRUMENTS, 2016).

Kolhatkar e Joshi (2016), no intuito de controlar a temperatura em banhos termostáticos testaram diversos sensores de temperatura e concluíram que o LM35 seria o melhor para a aplicação. Devido a sua característica de resposta ser proporcional à temperatura do sistema, controles do tipo Proporcional e Integral podem ser facilmente implementados. Também foi verificado o uso do LM35 para a classificação de açafração de diferentes qualidades em nariz eletrônico (KIANI; MINAEI; GHASEMI-VARNAMKHASTI, 2016).

3.4. Célula Peltier

A célula ou pastilha Peltier (gerador termoelétrico) é composta por semicondutores do tipo-*n* e do tipo-*p* de forma intercalada, eletricamente em série e termicamente em paralelo, isolada por duas camadas de alumina (Al_2O_3). Quando se aplica uma diferença de potencial em seus terminais a corrente se movimenta entre os semicondutores gerando um gradiente de temperatura perpendicular ao material isolante. O gradiente de temperatura gerado, que pode ser observado na ilustração da Figura 3, deve-se ao sentido da corrente elétrica que atravessa a célula Peltier, de modo que se o fluxo elétrico for invertido, o fluxo térmico também o será (BOBEAN; PAVEL, 2013; VÉRAS, 2014).



Fonte: www.peltier.com.br.

Sua aplicação é vantajosa devido ao tamanho pequeno e único, não utiliza gás de refrigeração e tem fácil instalação. Diversos produtos comerciais que utilizam esta tecnologia podem ser encontrados no mercado como bebedouros, assentos de carro, mini geladeiras, resfriadores de alimentos, desumidificadores e coolers eletrônicos (DU; YANG; WU, 2012; JAKHARL et al., 2016).

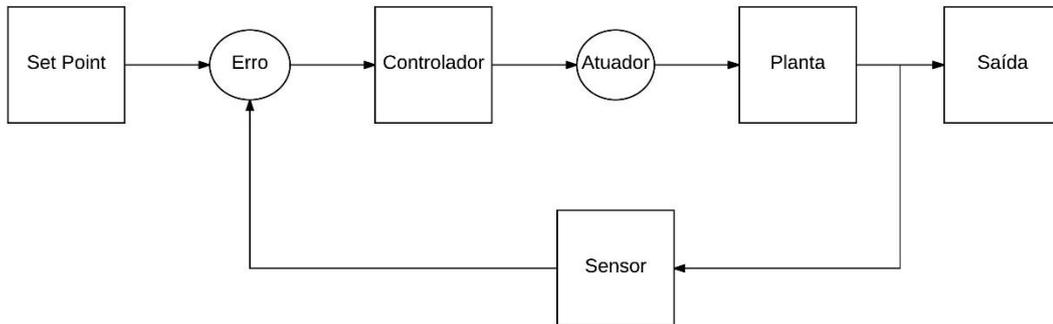
3.5. Controlador Proporcional, Integral e Derivativo

Segundo Ogata (2003), mais da metade das indústrias utilizam controles Proporcional, Integral e/ou Derivativo (PID), já Campos e Teixeira (2006) citam que 97% da indústria utilizam este tipo de controlador. Quando não se conhece o modelo matemático que rege o funcionamento do sistema ou parte do sistema (planta) a ser controlado, o uso do PID torna-se interessante pois seu ajuste pode ser feito em campo. Para o controle de uma variável considera-se o esquema da Figura 4.

As variáveis k_p , k_i e k_d são os ganhos dos controladores e atuam de forma direta na intensidade da lei de controle (sinal de saída do controlador). O ajuste destes parâmetros permite tornar o sistema tanto estável (sistema sob controle) quanto instável (sistema incontrolável). Ou seja, existe apenas alguns valores possíveis para os ganhos e o processo de busca por esses valores é chamado de sintonia PID. De acordo com a Figura 4, o valor desejado (*set point*) é aplicado a entrada do sistema, e por meio de um elemento sensor é possível mensurar o sinal de saída do sistema. O sinal gerado por este sensor (sinal de realimentação) é subtraído do *set point*, produzindo o sinal de erro. O erro é então calculado pelo controlador em vigência, por exemplo o controlador PID, gerando a lei de controle que normalmente é de origem

elétrica. Portanto, é necessário o uso de um atuador, elemento responsável por atuar diretamente na variável que se deseja controlar do sistema/planta.

Figura 4 – Diagrama de bloco de um controlador PID



Fonte: Adaptado de Campos & Teixeira, 2006.

A saída corrigida $u_{(t)}$ ocorre em função do tempo e pode ser descrita pela equação 1

$$u_{(t)} = K \cdot e_{(t)} + u_{(t-1)} \quad (1)$$

onde K é o ganho do controlador, $e_{(t)}$ é o sinal de erro e $u_{(t-1)}$ é o sinal de saída da planta antes de ser corrigido.

Os controladores PID são utilizados de forma combinada dependendo da planta e geralmente são do tipo P que gera uma ação proporcional ao erro, PI onde soma-se um termo proporcional à integral do erro ou PID que irá carregar um termo proporcional à derivada do erro conforme as equações 2, 3 e 4

$$P = u_{(t)} = kp \cdot e_{(t)} + u_{(t-1)} \quad (2)$$

$$PI = u_{(t)} = kp \cdot e_{(t)} + ki \int_0^t e_{(t)} dt + u_{(t-1)} \quad (3)$$

$$PID = u_{(t)} = kp \cdot e_{(t)} + ki \int_0^t e_{(t)} dt + kd \cdot \frac{de}{dt} + u_{(t-1)} \quad (4)$$

onde kp, ki e kd são os ganhos dos controladores proporcional, integral e derivativo respectivamente.

O intuito de utilizar um controlador integral juntamente com o proporcional é eliminar o erro residual que este gera quando utilizado. Já o termo derivativo ajuda a antecipar o erro para a planta atingir o regime estacionário mais rápido, contudo não é aconselhado para plantas que respondem rapidamente a perturbações ou possuem ruído (OGATA, 2003; CAMPOS; TEIXEIRA, 2006).

3.6. Placa de Desenvolvimento Arduino®

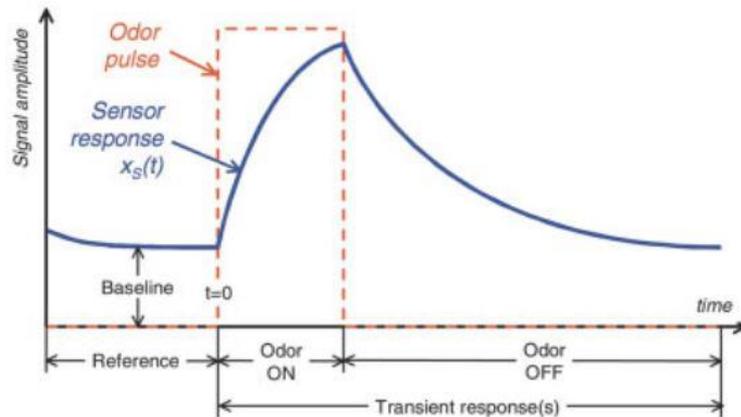
As placas de desenvolvimento Arduino são *hardwares open-source* projetados para ser de simples manuseio e baixo custo. Uma busca com a palavra “Arduino” no portal *ScienceDirect* revelou o crescente uso com mais de 1000 trabalhos utilizando algum modelo dos embarcados Arduino nos últimos dois anos. O modelo “Mega 2560” conta com um microcontrolador ATMEGA 2560, entrada para fonte externa (7 a 12 V), conector USB tipo B, 54 portas digitais das quais 15 fornecem saída PWM e 16 portas analógicas (ARDUINO, 2017).

As áreas de aplicação são as mais diversas como sistema de controle e automação (PRIMA et al., 2017), estações meteorológicas (LASKAR et al., 2016), identificação de micotoxina em alimentos (SANTOS et al., 2016) e a melhora de aprendizagem de jovens em programação (MARTÍN-RAMOS et al., 2017).

3.7. Característica do sinal dos sensores MOS

O sensor permite converter a variação da condutância elétrica em um sinal de tensão analógico de 0 V à 5 V. A seletividade do nariz eletrônico pode ser aprimorada em parte utilizando-se uma matriz com diferentes sensores parcialmente seletivos. Outros fatores são a temperatura e a umidade ambiente que influenciam o sinal (*drift*) produzindo efeitos na linha de base e achatamento do sinal no estado transiente (TIAN et al., 2016). Tem-se representado na Figura 5 um sinal característico de um sensor MOS.

Figura 5 – Característica do sinal proveniente de um sensor MOS amplamente utilizado em nariz eletrônico.



Fonte. Pearce et al., 2003.

Observa-se na Figura 5 que as características da amostra estão contidas na parte transiente do sinal que pode ser dividida em duas partes, na amplitude de subida (gás *on*) e na purga com ar ambiente ou outro gás para retirar a amostra (gás *off*). Portanto, além da temperatura e umidade ambiente, os tempos de injeção da amostra e purga para “limpar” os sensores são fundamentais para a construção correta das características mais relevantes.

Yan et al. (2015), revisam as principais formas de tratamento de sinal e sugerem os três pilares de otimização de um nariz eletrônico. A escolha dos sensores certos para cada aplicação, o método de extração de características e o método de reconhecimento de padrões para a interpretação correta dos dados são essenciais para conclusões pertinentes sobre a amostra.

3.7.1. Pré-Tratamento e Extração de Características

A transformação do sinal visa retirar ou diminuir interferências geralmente produzidas pelo próprio equipamento durante a aquisição de dados (ruído) que não constituem o sinal verdadeiro. Existem diversos métodos de alisamento ou filtragem do sinal que podem ampliar pequenos picos escondidos pelo ruído ou comprimir interferências não desejáveis, cada um com sua particularidade. Dois métodos de alisamento do sinal das amostras são bastante difundidos pelos bons resultados frente a simples aplicação de um algoritmo (FERREIRA, 2015).

A média móvel é baseada em uma janela (segmento ou parte do sinal composto por um número ímpar de pontos percorrido do começo ao fim) com ponto

central equidistante tanto a direita como a esquerda do sinal. O algoritmo percorre variável por variável realizando uma média aritmética do sinal apenas com a parte da esquerda da janela até que todo sinal seja alisado. Devido ao cálculo das médias o número de variáveis é reduzido e irá depender do tamanho da janela. Logo, quando determinado o tamanho da janela este deve ser aplicado para todo o conjunto das amostras no intuito de manter a mesma dimensionalidade (GOLESTAN et al., 2014; FERREIRA, 2015).

O alisamento pelo método de Savitzky-Golay opera de forma semelhante à média móvel, contudo, em cada janela realiza-se um ajuste polinomial cuja a resposta substituirá o ponto central da janela. Portanto, para este método o binômio tamanho da janela e grau do polinômio são fundamentais para um alisamento adequado. Quanto menor o grau do polinômio mais ruído será eliminado, todavia, informação relevante do sinal pode ser eliminada junto. Já a relação do tamanho da janela é inversa, quanto maior o número de pontos que compõem a janela mais distorcido ficará o sinal (SAVITZKY; GOLAY, 1964; FERREIRA, 2015).

Após o alisamento do sinal é necessário corrigir a linha de base para o aumento da relação sinal/ruído. A primeira derivada corrige este deslocamento, no eixo das ordenadas, para a origem do eixo já que a derivada de uma constante é zero. Já a segunda derivada corrige as inclinações destes erros, contudo, deve ser usado com parcimônia, pois pode ocorrer achatamento do sinal. As derivadas podem ser calculadas a partir do algoritmo Savitzky-Golay com base no polinômio desejado (SAVITZKY; GOLAY, 1964; FERREIRA, 2015).

Na extração de características o objetivo é literalmente extrair o máximo de informação relevante com a menor redundância possível já que o sinal parte de uma matriz de sensores parcialmente seletivos. Do ponto de vista matemático ocorre a correção de linha de base que prepara o conjunto de dados para o reconhecimento de padrão ou quantificação de compostos (DISTANTE et al., 2002; YAN et al., 2015).

A Tabela 1 contém as alternativas mais utilizadas como pré-processamento do sinal. Como cada sensor possui um valor diferente de linha de base é necessário corrigi-las para que tenham início no mesmo ponto.

Tabela 1 – Métodos de extração das características mais utilizados na literatura

Método	Fórmula
Diferença	$x = R_s - R_0$
Relativo	$x = R_s/R_0$
Autoescalamento	$x = (R_s - R_0)/R_0$
Logaritmo	$x = \ln(R_s/R_0)$

Onde: x é o sinal de saída tratado, R_s resistência de detecção e R_0 resistência inicial.

Fonte: (PARDO et al., 2000; DISTANTE et al., 2002; CARMEL et al., 2003; PEARCE et al., 2003).

A aplicação de cada método depende da característica da amostra, tipo de sensor MOS utilizado, condições de amostragem, qual objetivo para a análise multivariada (reconhecimento de padrão ou regressão). O método pela diferença é utilizado para eliminar erros aditivos que alteram a linha de base no estado estacionário. Caso o erro seja multiplicativo ou os sensores tenham alta sensibilidade o método relativo traz melhores resultados. Quando o ar é a referência da linha de base e não um gás inerte específico a estabilidade da linha de base não é garantido e o autoescalamento pode ser utilizado. O método logaritmo torna-se mais viável quando a variação da concentração entre amostras é muito grande (DISTANTE et al., 2002; YAN et al., 2015).

A extração de características é objetivo de linhas de pesquisas inteiras e diversos outros métodos podem ser encontrados na literatura. Encontram-se reportados o uso da área abaixo da curva, primeira e segunda derivadas, ajuste de modelos polinomiais, relações de razão do sinal em função do tempo de amostragem e tempo de purga, transformada de Fourier e ondaletas (DISTANTE et al., 2002; FERREIRA, 2015; YAN et al., 2015).

3.7.2. Análise Multivariada e Reconhecimento de Padrões

Métodos lineares de compressão de dados para análise exploratória dos dados (PCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR) são amplamente aplicados à dados de nariz eletrônico. As redes neurais artificiais (RNA) são baseadas em observações estatísticas e têm grande valia para a análise de reconhecimento de padrões pois conseguem avaliar relações não-lineares mesmo em um conjunto complexo de dados com muitas amostras e variáveis (LINK et al., 2014). Recentemente a análise multitabela ComDim tem ganhado destaque na capacidade

correlacionar as informações similares e distintas obtidas a partir de diferentes análises (CARIOU et al., 2017).

3.8. Áreas de Aplicação do Nariz Eletrônico

Casos de adulterações em alimentos são recorrentes. Qiu e Wang (2017) utilizaram uma matriz de 10 sensores MOS em um equipamento comercial (PEN 2, Airsense Analytics) para prever os teores de ácido benzoico e quitosana, ambos aditivos, em sucos de fruta. Os modelos foram obtidos utilizando as máquinas de aprendizado do tipo Florestas Randômicas (RF), Máquina de Aprendizado Extremo (ELM), Máquina de Vetor Suporte (SVM) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR). Somente os modelos construídos a partir da ELM e FR obtiveram altos valores de coeficiente de determinação R^2 e baixos valores de Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio (RMSE) tanto na calibração como na validação.

A contaminação microbiológica de alimentos também causa diversos prejuízos à saúde humana e perdas à indústria de alimentos. O morango apresenta uma vida de prateleira curta após a colheita estimado em 5 dias. As principais espécies deteriorantes são *Penicillium* sp., *Botrytis* sp. e *Rhizopus* sp. Pan et al., (2014) utilizaram o modelo PEN 3 (Airsense Analytics) com 5 sensores MOS para identificar e discriminar as espécies citadas em amostras de morango utilizando os escores da PCA como entrada em uma RNA do tipo Perceptron Multicamadas (MLP), as amostras de teste atingiram 96,6% de classificação correta.

Com o objetivo de garantir a qualidade de cebolas Konduru; Rains e Li, (2015) projetaram e desenvolveram um nariz eletrônico com 7 sensores MOS. Para a extração das características foi utilizado a área sob o sinal transiente dos sensores e a Análise Linear Discriminante (LDA) como método classificatório com taxa de classificação correta de 89,9% na validação. O sistema foi capaz de discriminar e quantificar, ao nível de 100 ppm dois compostos chaves para qualidade de cebolas utilizando cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS) como comparativo.

3.9. Café

Devido às condições climáticas ideais, tradição histórica e incentivos no setor, o Brasil tornou-se o maior produtor e exportador de café do mundo. Apesar da atual crise econômica, o volume de produção estimado para o ano safra 2018 é de 58 milhões de sacas de 60kg. A indústria cafeeira é responsável de forma direta e indireta por mais de oito milhões de empregos no país e com uma receita de US\$ de 5,27 bilhões foi a quinta commodity agrícola mais importante no ano de 2017. As exportações brasileiras de café de julho de 2017 a maio de 2018 dividiram-se da seguinte forma, 87,1% em grãos verde da espécie arábica, 1,4% da espécie robusta, 11,4% em café solúvel e 0,1% de café torrado e moído (ICO, 2017; CONAB, 2018; MAPA, 2018).

O café pertence à família *Rubiaceae*, gênero *Coffea* e existem mais de 80 espécies catalogadas, contudo apenas duas apresentam valor comercial. A espécie *Coffea arabica* (arábica) gera uma bebida mais suave composta por um maior teor de açúcares, lipídios e antioxidantes. Já a espécie *Coffea canephora* (robusta) possui um maior teor de cafeína o que gera uma bebida mais amarga quando comparada com o arábica (CLARKE; VITZTHUM, 2001; FARAH, 2012). A mistura de ambas espécies (*blend*) e o cuidado com o grau de torra são amplamente utilizados pela indústria para atingir bebidas de diferentes qualidades. No Brasil, a Instrução Normativa nº 8 de 11 de junho 2003 define e regulamenta os parâmetros de qualidade do café cru (BRASIL, 2003). Ademais, os parâmetros de identidade e qualidade do café torrado em grãos, torrado e moído é regulamentado pela RDC nº 277 de 2005 (ANVISA, 2005).

Apesar da bebida gerada pela extração sólido-líquido do fruto maduro do café torrado e moído possuir uma tabela nutricional pobre em macronutrientes, depois da água esta é a bebida mais consumida no mundo. Além do apelo cultural e sua reconhecida capacidade estimulante relacionada a cafeína, também se atribui ao ácido clorogênico, trigonelina e outros compostos minoritários a capacidade antioxidante no sequestro de radicais livres (CLARKE; VITZTHUM, 2001; FARAH, 2012).

O café é uma bebida de aroma e sabor extremamente complexa. Fatores desde a região geográfica, condições climáticas da época de plantio, tipo de manejo, métodos de torra, moagem e armazenamento estão intrinsecamente relacionados com a qualidade e característica do produto final (FARAH, 2012). O fruto maduro do café contém de 75 a 85% de água e diferentes técnicas podem ser aplicadas para a

redução do teor de umidade como, secagem em sala com temperatura controlada, secagem por irradiação solar, ar quente e liofilização. A redução do teor de umidade é fundamental para o não desenvolvimento de uma microbiota deteriorante ou reações químicas não desejáveis (BATISTA et al., 2009; DONG et al., 2017b).

O grão verde apresenta em torno de 100 compostos voláteis para a formação de seu aroma característico, contudo após a torra, reações químicas com várias etapas como as reações de caramelização, Strecker e Maillard geram diversos produtos (e.g. melanoidinas) podendo atingir mais de 900 compostos voláteis. A torra é o principal fator para o desenvolvimento do odor característico do café e o controle do binômio tempo-temperatura deste processo leva a diferentes perfis de bebida (DONG et al., 2017a). Os constituintes do café verde e após a torra sofrem transformações drásticas e estão resumidos na Tabela 2

Tabela 2 – Composição química das espécies de cafés comerciais antes e após a torra.

Componente	Concentração (g/100g em base seca)			
	Grão verde		Grão Torrado	
	<i>Coffea arabica</i>	<i>Coffea canephora</i>	<i>Coffea arabica</i>	<i>Coffea canephora</i>
<i>Carboidratos/fibras</i>				
Sacarose	6,0–9,0	0,9–4,0	4,2	1,6
Açúcares Redutores	0,1	0,4	0,3	0,3
Polissacarídeos	34–44	48–55	31–33	37
Lignina	3	3	3,0	3,0
Pectina	2	2	2,0	2,0
<i>Compostos Nitrogenados</i>				
Proteína/peptídeos	10,0–11,0	11,0–15,0	7,5–10	7,5–10
Aminoácidos livres	0,5	0,8–1,0	ND	ND
Cafeína	0,9–1,3	1,5–2,5	1,1–1,3	2,4–2,5
Trigonelina	0,6–2,0	0,6–0,7	1,2–0,2	0,7–0,3
Nicotinamida	-	-	0,016–0,026	0,014–0,025
<i>Lipídios</i>				
Óleos (triglicerídeos com insaponificáveis, esteróis/tocoferóis)	15–17,0	7,0–10,0	-	-
Óleos (triglicerídeos com insaponificáveis)	-	-	17,0	11,0
Diterpenos (livres e esterificados)	0,5–1,2	0,2–0,8	-	-
Diterpenos esterificados	-	-	0,9	0,2
<i>Outros Compostos</i>				
Minerais	3,0–4,2	4,4–4,5	4,5	4,7
Ácidos e Ésteres	-	-	-	-
Ácidos Clorogênicos	4,1–7,9	6,1–11,3	1,9–2,5	3,3–3,8
Ácidos Alifáticos	1	1	1,6	1,6
Ácido Quínico	0,4	0,4	0,8	1,0
Melanoidinas	-	-	25	25

Fonte: Adaptado de FARAH, 2009. (ND) não detectado; (-) não informado pelo autor.

A classificação do grau de torra muitas vezes é realizada pela cor o que traz pouca precisão a respeito da composição química. Yang e colaboradores (2016), identificaram 37 compostos aromáticos chaves que se alteram conforme o grau de torra. Estes compostos pertencem a diversas classes como ácidos, aldeídos, álcoois,

compostos sulfurados, compostos fenólicos e compostos aromáticos heterocíclicos. Também foi observado que as reações inerentes à torra continuaram impactando na matriz do café mesmo após o término do processo dificultando ainda mais a classificação da qualidade do café. Portanto, o café é uma matriz alimentar de alto impacto para a economia do Brasil com uma porção de compostos voláteis complexa e não compreendida em sua totalidade. O estudo destes compostos voláteis pode trazer uma nova abordagem nos parâmetros de qualidade da bebida.

3.10. Perfil Descritivo Quantitativo (PDQ)

O PDQ é um tipo de análise sensorial desenvolvido por Stone e Sidel em 1974 que envolve quantificar as características de um produto utilizando termos sugeridos em acordo por avaliadores treinados. Em alimentos, esses termos geralmente são levantados em relação ao odor, sabor, textura e aparência. Como as características de um produto é conduzida em termos matemáticos pode-se mensurar estatisticamente quais atributos diferem um produto de outro (DUTCOSKY, 2013).

É recomendado um grupo de avaliadores treinados entre 10 e 15 pessoas, todavia, encontra-se reportado na literatura grupos de avaliadores com seis pessoas (BHUMIRATANA; ADHIKARI; CHAMBERS, 2011). Para a análise utiliza-se uma escala não estruturada de 9 cm ancorada 0,5 cm antes das extremidades delimitando os extremos da escala por atributo. O avaliador ao perceber o atributo em questão assinala a intensidade deste com um traço perpendicular na escala. O valor numérico da intensidade do atributo surge ao mensurar o valor da origem da escala até o traço registrado pelo avaliador. Para se obter resultados condizentes é necessário que haja consenso do grupo com as notas aplicadas para cada amostra e repetibilidade das replicatas.

A primeira etapa do PDQ envolve o recrutamento e seleção dos avaliadores. A seleção dos avaliadores é uma etapa determinante neste tipo de análise para uma descrição coerente das amostras. Deve-se recrutar de três a quatro vezes mais pessoas com o intuito de selecionar as que possuem de maior percepção sensorial, familiaridade com o produto a ser analisado, condições físicas e disposição para participar da análise. A seleção deve garantir que os avaliadores selecionados tenham a capacidade de aprimorar ou desenvolver acuidade em identificar, quantificar e memorizar os atributos por eles levantados nos treinamentos e teste final. O teste de

seleção tem por objetivo verificar a capacidade olfativa (teste de reconhecimento de odores), capacidade gustativa (teste de reconhecimento de gostos básicos) e capacidade discriminativa (teste triangular) das pessoas recrutadas (DUTCOSKY, 2013).

O sistema olfativo humano do ponto de vista fisiológico está quimicamente relacionado com moléculas voláteis odoríferas aos receptores olfativos. Do ponto de vista sensorial, a fadiga e adaptação deste sistema frente aos compostos voláteis são inerentes ao ser humano e devem ser evitados no momento da análise. Portanto, antes e durante testes sensoriais que envolvam o sistema olfatório deve-se evitar perfumes, gomas de mascar e balas, fumar ou qualquer mecanismo que possa interferir na percepção dos voláteis da amostra (DUTCOSKY, 2013).

O odor dos alimentos está relacionado com o desprendimento de moléculas voláteis que são inaladas sem que a amostra entre em contato direto. Já o aroma de um alimento é a percepção dos mesmos compostos voláteis agora dentro da boca durante e após a deglutição enquanto respiramos pelo sistema nasofaringe. No teste de reconhecimento de odores são apresentados de 16 a 20 amostras de odores característicos de senso comum a maioria das pessoas, tais como canela e orégano, devidamente embalados para que não ocorra reconhecimento visual (STONE et al., 1974; DUTCOSKY, 2013).

No teste de reconhecimento de gosto básicos são apresentadas soluções com características do gosto ácido, amargo, doce, salgado e metálico. Água deve ser ofertada entre amostras para que não ocorra interferência de reconhecimento entre as amostras. No teste triangular três amostras são apresentadas onde duas são iguais e uma é diferente, o avaliador deve indicar a amostra diferente (STONE et al., 1974; DUTCOSKY, 2013).

Encontra-se a aplicação do PDQ na literatura para a descrição de diversos tipos de alimentos como produtos lácteos (PURI et al., 2016), cárneos (YAMAMOTO, 2011; CARDINAL et al., 2014), frutas (CUQUEL; OLIVEIRA; LAVORANTI, 2012; ANTUNES et al., 2014), farinha de trigo (GIANNONE et al., 2018) e bolos (BATTOCHIO; BOLINI; CHANG, 2007).

Para a avaliação da qualidade do café, o PDQ é utilizado de diversas formas. Kreuml et al., (2013) avaliaram como o tempo de estocagem influência na qualidade da bebida durante 18 meses com 10 avaliadores treinados. Após 9 meses de análise a intensidade dos atributos positivos de sabor e odor diminuiram mesmo com as

amostras embaladas a vácuo e protegidas da luz. Scholz, (2008) utilizou os atributos do PDQ (oito avaliadores) para correlacionar com os parâmetros físico-químicos e discriminar diferentes cafés das sete microrregiões cafeeiras do estado do Paraná. Em um estudo realizado na Polônia foi possível relacionar os atributos do PDQ com os parâmetros de cor L^*a^*b para a descrição do grau de torra do café (DMOWSKI; DABROWSKA, 2014).

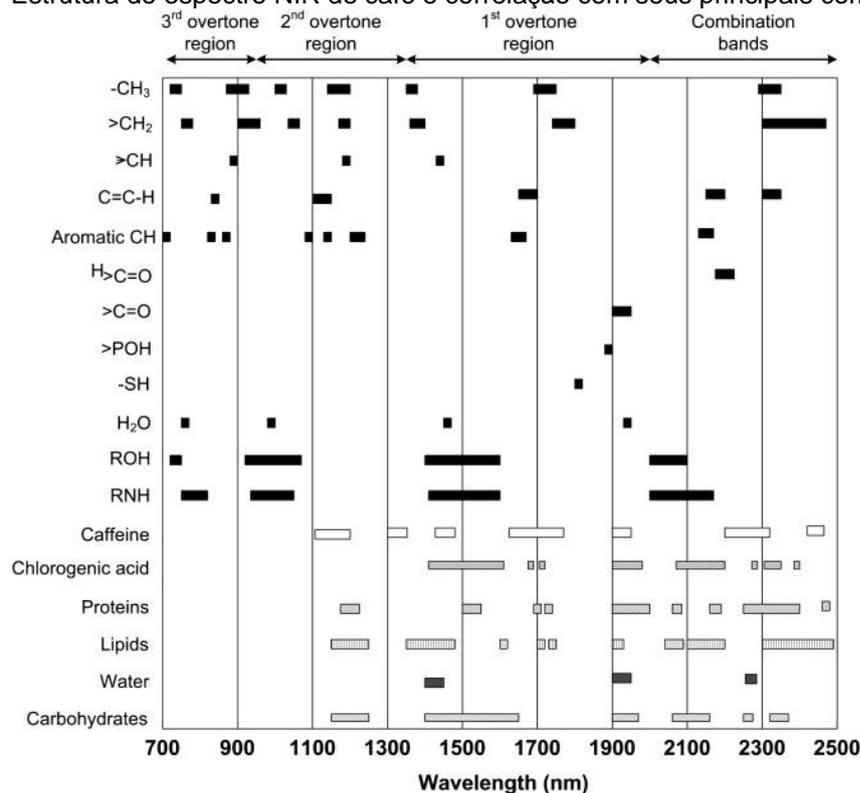
O PDQ apresenta algumas desvantagens como longos períodos de treinamento e análise, custo e consumo elevado de amostras. Algumas alternativas são sugeridas como o Perfil Livre, Perfil Flash e Mapa Projetivo (*Napping*), contudo, o PDQ continua sendo o método descritivo mais completo (DEHLHOLM, 2012).

3.11 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

A aplicação da espectroscopia no infravermelho para o controle de qualidade ou identificação de adulterantes no café ganhou muito espaço nas últimas décadas devido as vantagens como rapidez na leitura, simplicidade no preparo de amostra e boa repetibilidade instrumental (SANTOS et al., 2012; BONA et al., 2017). A região do infravermelho próximo compreende os comprimentos de onda de 700 a 2500 nm onde ocorre os sobretons moleculares e as vibrações oriundas do infravermelho médio. Espectros NIR geralmente possuem maior intensidade nas bandas de combinação (2000 a 2500 nm) e uma diminuição do sinal conforme o aumento da magnitude do sobretom (PASQUINI, 2003).

A relação entre concentração e absorvância segue a lei de Beer, todavia, a maioria das bandas no infravermelho próximo são sobrepostas e o emprego de técnicas quimiométricas torna-se indispensável (PASQUINI, 2003). A Figura 6 resume as principais bandas de absorção do café e as prováveis macromoléculas identificadas pelo espectro NIR.

Figura 6 – Estrutura do espectro NIR de café e correlação com seus principais componentes.



Fonte: Barbin et al., (2014).

3.12 Língua Eletrônica

O desenvolvimento de equipamento baseado na percepção sensorial humana tem ganho espaço nas últimas décadas como uma técnica alternativa na análise de alimentos. Sendo a língua eletrônica uma alternativa de baixo custo, rápida e confiável. Desenvolvida para análise de amostras em solução, os sensores químicos utilizados são não específicos, de sensibilidade cruzada e baixa seletividade o que possibilita a resposta para uma grande quantidade de compostos. Portanto, é possível obter uma informação geral da amostra (VLASOV et al., 2005; DIAS et al., 2011; LAN et al., 2017).

O sistema de sensores voltamétricos e potenciométricos são os mais utilizados para aplicações em alimentos. Apesar dos sistemas voltamétricos apresentarem boas respostas, a língua eletrônica potenciométrica tem como vantagens mínimo preparo da amostra e medição do sinal mais simples e vem ganhando espaço em análises de alimentos onde ainda não foi reportado seu uso (BORGES et al., 2018).

A língua eletrônica potenciométrica é composta por uma matriz de sensores químicos com diferentes composições de plastificantes e aditivos sobre uma membrana polimérica. Devido à natureza dos dados gerados pela língua eletrônica, o uso da quimiometria e de ferramentas multivariadas, como métodos supervisionados (PLS), não supervisionados (PCA) e redes neurais (MLP), se faz necessário para a interpretação correta dos dados (VLASOV et al., 2005).

Aplicações recentes na área de alimentos da língua eletrônica visam monitorar a mudanças químicas durante a fermentação de vinho (LAN et al., 2017), avaliar a qualidade de cogumelos armazenados em diferentes tipos de embalagens (DONGLU et al., 2017), traçar o perfil sensorial de diferentes azeites (MARX et al., 2017). No café, as substâncias mais estudadas com o uso da língua eletrônica são a cafeína e o ácido clorogênico. Já os métodos classificatórios visam separar variedades de café pela região de plantio ou tipo de *blend* entre arábica e robusta (ALESSIO et al., 2016).

3.13 Análise Multivariada

3.13.1 Quimiometria

Via de regra a maioria dos experimentos em laboratórios de química até a década de 70 eram realizados por via úmida trazendo dados univariados. A exemplo a absorvância em um único comprimento de onda, onde a informação a despeito de possíveis interferentes não é levada em conta. Já em uma titulação são necessárias buretas, pipetas e balões volumétricos calibrados além de substâncias de pureza conhecida para o preparo de soluções padrão e a possibilidade de imperícia humana em detectar o fim da reação. No final da década de 70 ocorreu um grande salto tecnológico nos laboratórios de química com o surgimento dos computadores e a instrumentação eletrônica de equipamentos. Cromatógrafos gasosos e líquidos, espectrômetros na região do infravermelho próximo e médio hoje são equipamentos comumente encontrados para análises rotineiras e expandiram-se dos laboratórios de química para laboratórios de diversas áreas. Esta nova realidade diminuiu o consumo de reagentes, a imperícia e o tempo de análise (FERREIRA, 2015).

Contudo, o volume de dados gerados por estes equipamentos superou o limite escalar ou univariado. Outro exemplo, a absorvância de um espectro não é mais

realizada em um único comprimento de onda e sim em uma região inteira. Em um espectro NIR (700 a 2500 nm) cada amostra pode possuir 1800 variáveis dependendo da resolução do equipamento. O custo de operar bancos de dados vetoriais e matriciais exigiu uma matemática mais complexa que quando combinada a ferramentas estatísticas e o conhecimento químico para interpretação correta das informações geradas originou a Quimiometria (FERREIRA, 2015).

As ferramentas desenvolvidas inicialmente para casos da química ganharam espaço em outras áreas da ciência e linhas de pesquisas obtiveram ferramentas indispensáveis como planejamento de experimentos e misturas, reconhecimento de padrão, modelos classificatórios, calibração multivariada e inteligência artificial. Maiores detalhes do contexto histórico e fundamentação teórica das principais ferramentas quimiométricas podem ser obtidos em Ferreira (2015).

3.13.2 Pré-Processamento dos Dados

O pré-processamento visa diminuir ou retirar o efeito de quando as variáveis não possuem um comportamento adequado para eliminação das informações redundantes. Em termos matemáticos uma matriz x_{ij} é composta por i linhas que representam as amostras e j colunas que são as variáveis. O pré-processamento observa a relação das variáveis que compõem o sinal. Se contínuas, ou seja, se estas estão altamente correlacionadas (e.g. espectros e cromatogramas) é recomendado centrar na média. Caso as variáveis sejam discretas, possuem unidades diferentes ou não possuem alta correlação (e.g. temperatura e pH), é recomendado o autoescalamento que torna as variáveis adimensionais (FERREIRA, 2015).

Ao centrar na média calcula-se a média \bar{x}_j por coluna e subtrai-se este valor de cada elemento da respectiva coluna (equações 5 e 6)

$$\bar{x}_j = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I x_{ij} \quad (5)$$

$$x_{ij}^C = x_{ij} - \bar{x}_j \quad (6)$$

onde l é a quantidade total de amostras e x_{ij}^C é o valor da linha i e coluna j após ser centrado na média.

Já no autoescalamento, após subtrair de cada elemento a média da coluna, o valor é dividido pelo desvio padrão da coluna (s_j) resultando no valor autoescalado (x_{ij}^A) conforme a equação 7.

$$x_{ij}^A = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad (7)$$

Outra transformação utilizada como pré-tratamento é a Correção Multiplicativa de Espalhamento (MSC). Fatores como desvios da luz devido o formato e tamanho das partículas em amostras sólidas e partes dos equipamentos como o caminho ótico, detector e amplificador geram interferências na formação do sinal. Este pré-processamento visa corrigir os espalhamentos aditivos e multiplicativos e são normalmente utilizados em espectros no infravermelho quando a matriz da amostra é sólida (ISAKSSON; NAES, 1988; FERREIRA, 2015)

3.13.3 Análise de Componentes Principais (PCA)

A PCA é um método multivariado não supervisionado utilizado como uma análise exploratória dos dados. Devido ao grande número de variáveis que uma amostra pode ter, informações semelhantes podem estar contidas em parte do conjunto de dados. Logo, é necessário reduzir o número de variáveis agrupando as que possuem informação redundante. Estas novas variáveis com dimensão reduzida (Componentes Principais, PC) são combinações lineares das variáveis originais e mantêm a relação entre as amostras. É válido ressaltar que o novo sistema de eixos é ortogonal, ou seja, a informação contida em uma PC não está contida nas demais e são construídas em ordem decrescente na quantidade de variância explicada (FERREIRA, 2015).

Após o pré-processamento, a matriz \mathbf{X} é decomposta em duas matrizes, uma de escores \mathbf{T} que irá conter as coordenadas do novo sistema de eixos e outra matriz de pesos \mathbf{P}^T que significa quanto cada variável original influenciou para a formação do novo sistema de eixos. Matematicamente segue a equação 8 e a representação esquemática da Figura 7.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T \quad (8)$$

Figura 7. Transformação do sistema de eixos da PCA.

$$\begin{matrix} & & j \\ & & \boxed{} \\ i & & \end{matrix} \mathbf{X} = \begin{matrix} & & 1 \\ & & \boxed{} \\ i & & \end{matrix} \mathbf{t}_1 \begin{matrix} & & j \\ & & \boxed{} \\ 1 & & \end{matrix} \mathbf{p}_1^T + \begin{matrix} & & 1 \\ & & \boxed{} \\ i & & \end{matrix} \mathbf{t}_2 \begin{matrix} & & j \\ & & \boxed{} \\ 1 & & \end{matrix} \mathbf{p}_2^T + \dots + \begin{matrix} & & 1 \\ & & \boxed{} \\ i & & \end{matrix} \mathbf{t}_A \begin{matrix} & & j \\ & & \boxed{} \\ 1 & & \end{matrix} \mathbf{p}_A^T$$

Fonte: Adaptado de Valderrama, (2005).

Os algoritmos que executam tal decomposição matricial são diversos e os mais conhecidos e utilizados são o algoritmo SVD e NIPALS. Maiores detalhes do funcionamento destes algoritmos podem ser encontrados em Ferreira (2015).

3.13.4 Análise de Dimensões Comuns (ComDim)

Em 1995 Qannari, Halliday e MacFie propuseram a Análise de Componentes Comuns e Pesos Específicos, atualmente conhecido como ComDim, para o tratamento de dados de análise sensorial do tipo perfil livre. Na época, estes tipos de dados eram tratados unicamente pela Análise Procrustes Generalizada (GPA). O método é denominado multitabela pois consiste na associação de matrizes que podem ser provenientes de diferentes análises e até dados de 2ª ordem. Porém, o ComDim deve ser utilizado com o mesmo grupo de amostras, logo, as matrizes podem ter diferentes dimensões j (colunas) mas devem ter um mesmo número de linhas (i) (QANNARI; WAKELING; MACFIE, 1995; TORMENA et al., 2017).

O algoritmo do ComDim agrupa simultaneamente componentes similares de todas as tabelas e cria um espaço comum (Dimensão Comum, CD) a todas elas. A contribuição específica de cada tabela em uma respectiva CD está relacionada com a variabilidade extraída dos dados originais e é denominada de saliência (λ). Portanto, é possível observar qual a influência de cada tabela dada a distribuição das amostras no espaço das dimensões comuns.

Primeiramente, cada tabela tem suas colunas centradas na média e normalizadas pela norma de Frobenius. A normalização precisa ser realizada para garantir que todas as tabelas tenham a mesma magnitude. O algoritmo do ComDim inicia calculando a multiplicação de cada matriz normalizada por sua respectiva

transposta \mathbf{X}_i^T (equação 9). A soma dos quadrados das linhas da matriz original está localizada na diagonal da matriz de variância-covariância das amostras (\mathbf{W}_i).

$$\mathbf{W}_i = \mathbf{X}_i \mathbf{X}_i^T \quad (9)$$

Cada matriz \mathbf{W}_i é multiplicada por sua respectiva saliência λ_i com valor inicial igual a 1. A soma de todas as matrizes \mathbf{W}_i ponderada pela saliência resulta em uma matriz global \mathbf{W}_G para o cálculo da primeira CD (equação 10).

$$\mathbf{W}_G = \sum_{i=1}^p \mathbf{W}_i \lambda_i \quad (10)$$

A matriz \mathbf{W}_G é decomposta em valores singulares usando o algoritmo SVD conforme a equação 11.

$$\mathbf{W}_G = \mathbf{U}_w \mathbf{S}_w \mathbf{V}_w \quad (11)$$

Onde a matriz \mathbf{S}_w possui todos os elementos fora da diagonal principal igual à zero. Cada elemento da diagonal é denominado de valor singular e estão em ordem decrescente $S_{11} \geq S_{22} \geq \dots S_{KK}$. A matriz \mathbf{U}_w representa a matriz de escores padronizados, ou seja, a primeira coluna de \mathbf{U}_w está associada ao maior valor singular de \mathbf{S}_w . Essa coluna é considerada uma estimativa inicial da primeira CD da matriz original \mathbf{W}_G e passa a ser denominada de vetor \mathbf{q} . Já a matriz \mathbf{V}_w representa os pesos de transformação de \mathbf{W}_G , ou seja, quanto cada variável original influenciou para a construção das novas variáveis. As equações 12 e 13 representam o cálculo da atualização de λ_i e a variabilidade não modelada na CD representada na matriz de resíduo (\mathbf{R}).

$$\lambda_i = \mathbf{q}^T \mathbf{W}_i \mathbf{q} \quad (12)$$

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^p \mathbf{W}_i - \lambda_i \mathbf{q} \mathbf{q}^T \quad (13)$$

Os passos descritos da equação 10 a 13 se repetem de forma iterativa até a convergência de \mathbf{R} . Então, cada matriz \mathbf{X}_i é descontada da informação contida na primeira CD (equação 14). A iteração inicia novamente para o cálculo da segunda CD a partir da nova matriz de variância-covariância deflacionada ($\mathbf{W}_i^* = \mathbf{X}_i^* \mathbf{X}_i^{*T}$).

$$\mathbf{X}_i^* = (1 - \mathbf{q}\mathbf{q}^T)\mathbf{X}_i \quad (14)$$

A variância explicada (V_k) para a k -ésima CD pode ser calculada de forma acumulada através da equação 15. Para garantir que se atinja a variância total igual ao número de tabelas (p) é necessário que os dados estejam centrados na média e a variância escalonada.

$$V_k = \frac{\sum_{i=1}^p \lambda_i^k}{p} \cdot 100 \quad (15)$$

O cálculo do escore de cada tabela (espaço privado) \mathbf{q}_i e dos pesos \mathbf{L}_i de cada i -ésima tabela pode ser realizado de forma análoga ao algoritmo NIPALS (equações 16 e 17).

$$\mathbf{L}_i = \mathbf{X}_i((\mathbf{q}^T \mathbf{q})^{-1} \mathbf{q}^T)^T \quad (16)$$

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{X}_i \mathbf{L}_i \quad (17)$$

Maiores detalhes da construção do algoritmo podem ser encontrados em Jouan-Rimbaud Bouveresse et al., (2011), Claeys-Bruno et al., (2016) e Tormena et al., (2017).

3.13.5 Planejamento de mistura simplex centroide

Um planejamento de mistura visa verificar por meio de um número determinado de experimentos e tratamentos estatísticos como a mistura se comporta frente a variações das proporções de seus ingredientes (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). O planejamento simplex centroide com pontos internos é o mais utilizado para misturas ternárias pois é possível observar o comportamento sinérgico

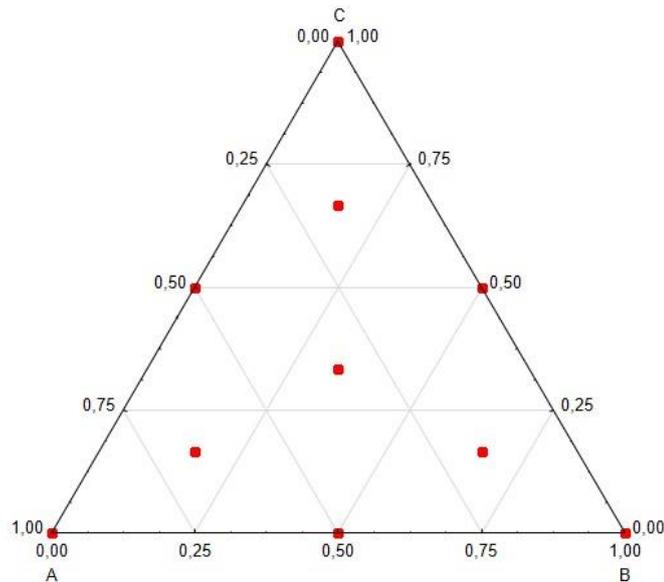
ou antagônico dos componentes isolados, misturas binárias e ternárias em um modelo cúbico especial com um número reduzido de experimentos (equação 18).

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^p \beta_i x_i + \sum_{i<j}^p \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k}^p \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (18)$$

Na Equação 18, \hat{y} é a função de resposta prevista, p é o número de componentes da mistura, β_i são os coeficientes lineares de cada componente (efeito principal), β_{ij} são os coeficientes quadráticos para cada par de componente (efeito de interação binária), β_{ijk} é o coeficiente cúbico (efeito de interação ternária) e x_i, x_j e x_k são as proporções dos componentes na mistura ternária.

Graficamente representada, a proporção de cada componente na mistura dos experimentos pode ser observada na forma de um triângulo equilátero onde cada vértice indica um experimento composto por 100% de um componente conforme a Figura 8. Os pontos vermelhos são as proporções de cada experimento ou ainda regiões a serem estudas no diagrama ternário.

Figura 8 – Proporção dos componentes para o Simplex centroide com pontos internos.



Fonte: Adaptado de Neto; Scarminio e Bruns, (2010).

A adição dos pontos internos pode trazer predições melhores para o modelo já que a maioria dos experimentos em um simplex centroide circunda o triângulo equilátero, ou seja, misturas com $p - 1$ componentes da mistura. Os 10 experimentos

devem ser realizados de forma aleatória para evitar erros sistemáticos. O modelo é ajustado pelo método dos mínimos quadrados e a ANOVA é necessária para validação estatística do mesmo (MONTGOMERY, 2006; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Componentes do Nariz Eletrônico

Dentre os componentes eletrônicos foram utilizados, uma placa de desenvolvimento Arduino Mega 2560 que conta com o microcontrolador ATMEGA 2560 para a aquisição dos dados e controle dos demais componentes eletrônicos. Um sensor de temperatura do tipo LM 35 para o acompanhamento da temperatura no interior da cápsula de injeção de gases. Uma bomba de vácuo de 12V (TYAP127) com vazão máxima de 7L/min para a injeção dos gases na cápsula e uma fonte chaveada de 12V, 600 W de potência e 50 A de corrente máxima para alimentação de todo o sistema. O protótipo também conta com duas válvulas solenoides de duas vias de ¼ de polegada de diâmetro (ASCOVAL 8210B020), uma para a injeção da amostra e outra para purga. Dois relês (METALTEX AX1RC2) para acionamento das válvulas e filtros de ar estéril em PTFE (Analítica) com 45 µm para a retenção de partículas.

Também foram utilizadas duas células Peltier (TEC12708), em paralelo, para o sistema de aquecimento da câmara de injeção de gases. Cada célula possui 40x40x3,5 mm de dimensão com isolamento em alumina (Al₂O₃). O consumo máximo de corrente pode chegar em 8,5 A que gera uma diferença de temperatura (ΔT) máxima entre as faces de 68 °C e uma temperatura máxima de 138 °C, segundo o fabricante (HB Corporation). Para melhorar a eficiência térmica das células, um *cooler* de 12 V, comumente utilizado em computadores, com um bloco dissipador em alumínio foi utilizado em uma face das células. Ambos os lados das células receberam uma fina camada de pasta térmica (IMPLASTEC). Para o controle por Modulação de Largura de Pulso (PWM), técnica capaz de ajustar os níveis de tensão e corrente adequados para a célula Peltier operar, foram utilizados quatro MOSFETs HRF3205 dispostos em forma de uma ponte H, circuito eletrônico tradicional de controle de polarização de cargas. As informações dos sensores MOS utilizados estão dispostos na Tabela 3 e são de fabricação de Hanwei Eletronics CO., LTD.

Tabela 3 – Sensores MOS adquiridos para a construção protótipo.

Sensor	Compostos altamente sensíveis	Compostos pouco sensíveis	Deteção mínima (ppm)
MQ 2	GLP*, Hidrogênio e Propano	Monóxido de Carbono	300
MQ 3	Etanol	Benzina	200
MQ 4	Metano	Etanol e Monóxido de Carbono	200
MQ 5	Gás Natural e GLP*	Etanol e Monóxido de Carbono	200
MQ 6	GLP*, Iso-Butano e Propano	Etanol e Monóxido de Carbono	200
MQ 7	Monóxido de Carbono	Etanol e GLP*	20
MQ 8	Hidrogênio	Etanol, GLP* e Fumaça do cozimento de alimentos	100
MQ 9	Metano, Monóxido de Carbono e Propano	-	10
MQ 131	Ozônio	Dicloro e Dióxido de Nitrogênio	2
MQ 135	Amônia, Bezeno, Etanol, Dióxido de Carbono	Monóxido de Carbono	10
MQ 136	Ácido Sulfídrico	-	1
MQ 137	Amônia e compostos orgânicos aminados	Hidrogênio	5
MQ 138	Acetona, Etanol, Formaldeído, Tolueno e Vapores orgânicos	-	5

GLP: gás liquefeito do petróleo.

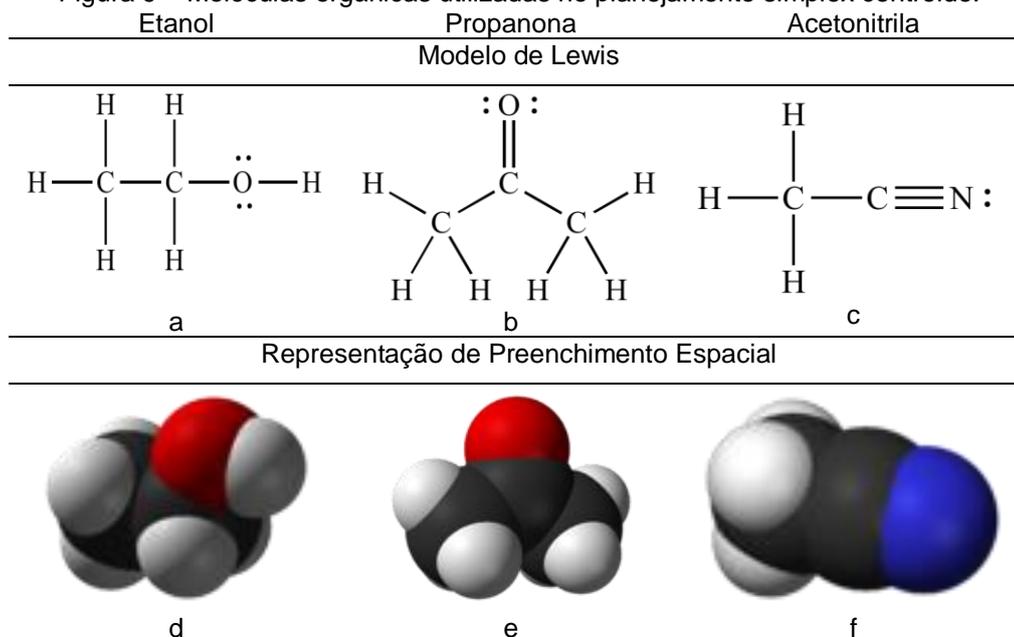
Fonte: Autoria própria.

Os algoritmos de aquisição de dados, automação e controle da planta foram desenvolvidos em forma de um aplicativo pelo software MATLAB® 2008, bem como os algoritmos do pré-tratamento e extração de características.

4.2. Planejamento de mistura para validação do protótipo do nariz eletrônico

Os alimentos geralmente são matrizes complexas com diversas substâncias voláteis o que pode dificultar a compreensão de como os sensores estão interpretam VOCs. Portanto, para iniciar o estudo de interpretação do sinal dos sensores foram utilizadas três substâncias orgânicas com alto grau de pureza (etanol, propanona, acetonitrila) Figura 9. Para avaliar o comportamento dos sensores frente a diferentes compostos orgânicos voláteis (VOCs), a repetibilidade do sinal do protótipo e a capacidade de controlar a temperatura com o intuito de diminuir o *drift*, foi realizado um planejamento de mistura ternária do tipo simplex centroide com pontos internos.

Figura 9 – Moléculas orgânicas utilizadas no planejamento simplex centroide.



Fonte: Adaptado de www.sigmaaldrich.com.

Desta forma, o intuito é compreender como o protótipo e os sensores se comportam frente aos grupos orgânicos supracitados com concentrações determinadas. A proporção de cada componente nas misturas de cada experimento segue na Tabela 4

Tabela 4 – Proporções dos componentes nas misturas para o planejamento simplex centroide com pontos internos.

Experimento	Etanol	Propanona	Acetonitrila
E	1	0	0
P	0	1	0
A	0	0	1
EP	0,5	0,5	0
EA	0,5	0	0,5
PA	0	0,5	0,5
EPA	0,33	0,33	0,33
E+PA	0,67	0,16	0,16
EP+A	0,16	0,67	0,16
EPA+	0,16	0,16	0,67

Fonte: Autoria própria.

4.2.1. Amostragem

Os experimentos foram preparados a partir de soluções estoque de etanol, propanona e acetonitrila com a mesma concentração (0,01 mol/L) em água destilada.

Três gramas de cada mistura foram colocados em *vials* de 40 mL com tampa de rosca e septo de silicone. A quantidade de amostra por *vial* deve privilegiar uma boa formação do *headspace* (porção de compostos que se desprendem da matriz sólida ou líquida e que estão em fase gasosa). A amostragem ocorreu por duas seringas de 50 mL, ambas com agulhas hipodérmicas de 40 x 20 mm conectadas por mangueiras de silicone ao conjunto de válvulas de amostragem (Figura 12). Quando as agulhas perfuram o septo, uma libera o vácuo e a outra entrega a amostra aos sensores por meio da bomba (BURLACHENKO et al., 2016).

O *headspace* estático foi realizado pois é a forma mais simples de preparo e aquisição de dados. Esta técnica consiste em depositar as amostras em *vials* e aquecê-las em uma temperatura em que não a degrade, mas que aumente a porção de VOCs em fase gasosa antes da leitura pelo equipamento. A injeção da amostra é, então, realizada de forma intercalada com a injeção do gás de linha de base ou gás de referência que pode ser um gás inerte ou o próprio ar ambiente o qual foi utilizado (BURLACHENKO et al., 2016).

Os 10 *vials* contendo as diferentes misturas foram aquecidos a 50 °C durante 30 minutos em estufa. Após o resfriamento completo dos *vials* a temperatura ambiente as amostras foram aleatorizadas e a aquisição de dados ocorreu a cada 0,5 s com 60 s para cada etapa de leitura (purga inicial, leitura da amostra e purga final). Os sensores utilizados foram o MQ 2, MQ 7, MQ 9, MQ136, MQ 137 e MQ 138 e a temperatura de aquisição de dados foi de aproximadamente 30 °C. Esses sensores foram escolhidos, entre os disponíveis, (Tabela 3) em testes preliminares que objetivaram avaliar os sinais dos mesmos frente as amostras que seriam analisadas.

Para o alisamento e extração das características do sinal do protótipo foram utilizados os algoritmos Savitzky-Golay e logaritmo previamente descritos no item 1.1.7.1. Foi avaliada a área debaixo da curva de cada sensor como resposta (YAN et al., 2015; BONA; DA SILVA, 2016). O ajuste e a verificação da qualidade dos modelos (ANOVA e R^2 ajustado) foi realizada por algoritmos desenvolvidos no software MATLAB 2008 ®.

4.3. Amostras de café torrado e moído

Quinze embalagens a vácuo de aproximadamente 500 g do mesmo lote de doze marcas comerciais de café torrado e moído foram adquiridas em comércio local

da cidade de Campo Mourão - Paraná. As amostras foram codificadas com letras únicas de “A” a “L”. A Tabela 5 sintetiza uma breve descrição das características dos produtos quanto ao grau de torra e a espécie do café.

Tabela 5 – Descrição dos produtos conforme informado pelo rótulo do fabricante.

Produto	Característica
A	Torra clara (arábica)
B	Torra escura (<i>blend</i>) 80% robusta
C	Torra escura (arábica)
D	Torra escura (<i>blend</i>) 45% robusta
E	Torra escura (<i>blend</i>)
F	Torra escura (<i>blend</i>) *
G	Torra escura (<i>blend</i>) *
H	Torra média (arábica)
I	Torra média (arábica)
J	Torra escura (<i>blend</i>)
K	Torra escura (<i>blend</i>)
L	Torra média (<i>blend</i>)

Legenda. (*) Produtos diferentes do mesmo fabricante.

Fonte: Autoria própria.

O grau de torra varia entre claro, médio e escuro conforme informação do fabricante. Apenas os produtos A, C, H e I são 100% arábica, os demais produtos são misturas de café arábica e robusta (*blend*). Nem para todos os produtos foi possível obter a proporção entre arábica e robusta.

4.4. Perfil Descritivo Quantitativo

O PDQ foi conduzido segundo metodologia proposta por Dutcosky (2013) e por envolver testes com seres humanos, o projeto foi submetido e aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da UTFPR com a inscrição de Certificado de Apresentação para a Avaliação Ética (CAAE) 65643617.7.0000.5547. Todos os participantes assinaram e receberam uma via por e-mail do Termo de Consentimento

Livre e Esclarecido (TCLE), conforme o modelo do Apêndice F, para a seleção dos avaliadores e treinamento, no caso dos avaliadores selecionados. A fim de preservar informações pessoais dos participantes os mesmos documentos devidamente assinados encontram-se em posse dos autores.

Os testes de seleção, levantamento dos atributos, treinamento com as amostras e o teste final foram realizados no laboratório de análise sensorial da mesma instituição. Todas as seções ocorreram de terça-feira a sexta-feira somente pelo período da manhã conforme disponibilidade de cada avaliador. A Tabela 6 resume todas as etapas em ordem cronológica e tempo de execução.

Tabela 6 – Etapas do Perfil Descritivo Quantitativo

<i>Etapas</i>	<i>Tempo (semanas)</i>	<i>Seções</i>
<i>Recrutamento</i>	1	<i>Formulário/e-mail</i>
<i>Reunião Presencial</i>	1	<i>1 (de 30 minutos)</i>
<i>Teste de Seleção</i>	1	<i>1 (de 30 minutos)</i>
<i>Levantamento dos Atributos</i>	1	<i>1 (de 2 horas)</i>
<i>Treinamento</i>	6	<i>2 (de 30 minutos)</i>
<i>Avaliação Final</i>	6	<i>2 (de 30 minutos)</i>

Fonte: Autoria própria.

4.4.1. Materiais e preparo das amostras de café

O preparo das amostras de café servidas aos avaliadores foi realizado conforme metodologia proposta pela *Specialty Coffee Association of America* (SCAA, 2016). Em balança analítica, 45 g de café foram pesados para 0,75 L de água mineral (Nestlé) aquecida em chaleira elétrica Prima (220 V) entre uma temperatura de 92,2 a 94,4 °C controlada por termômetro do tipo espeto (Prolab). Doze garrafas térmicas de 0,75 L (Invicta), porta filtros nº 103 (Plasútil) e papel filtro nº 103 (Great Value) devidamente identificados foram utilizados para o preparo e acomodação das amostras (Figura 10).

A técnica do *blooming* consiste no encharcamento prévio do pó de café durante 20 a 30 segundos para a liberação de CO₂ e foi aplicada no preparo de todas as amostras. Após o *blooming*, o restante da água era vertida em um fluxo próximo ao laminar, constante e em sentido horário (BLADYKA, 2015). No intuito de garantir a temperatura no interior das garrafas, as mesmas eram preenchidas com água (100 °C) até o momento do preparo das amostras.

As amostras foram servidas em xícaras de vidro transparente (50 mL por amostra) codificadas com 3 números aleatórios e rapidamente tampadas com papel alumínio. A temperatura mínima para que as amostras fossem servidas era de 65 °C, abaixo disso eram descartadas e refeitas. Os avaliadores eram instruídos a avaliarem primeiro a aparência, depois o odor e em seguida sabor (BHUMIRATANA; ADHIKARI; CHAMBERS, 2011). Após a prova, as xícaras eram lavadas com água e detergente neutro e após o enxágue com água fria. Água quente (95 °C) era utilizada para um segundo enxágue a fim de garantir que não restasse nenhum resíduo nas xícaras.

Figura 10 – Preparo e codificação das amostras.



Fonte: Autoria própria.

4.4.2. Recrutamento dos avaliadores

Os avaliadores foram selecionados entre os servidores e a comunidade acadêmica da UTFPR, Câmpus Campo Mourão. Para o recrutamento inicial 40 pessoas receberam um convite impresso (Apêndice G) para participar da análise. Após a confirmação do desejo de participação, um questionário (Apêndice H) foi encaminhado por e-mail a fim de verificar a disponibilidade de horários, condição de saúde e familiaridade com a bebida.

Para reforçar a necessidade do comprometimento com a análise foi realizada uma reunião presencial com os convidados para esclarecer quaisquer dúvidas sobre as análises e uma estimativa do tempo de total envolvendo todas as etapas do PDQ (aproximadamente 4 meses).

4.4.3. Seleção dos avaliadores

A seleção consistiu em 3 etapas realizadas em triplicata: teste de reconhecimentos de odores, teste de reconhecimento de gostos básicos e 2 testes triangulares. No teste de reconhecimento de odores (ficha disponível no Apêndice I) foram apresentadas as seguintes amostras: alho cru, café, camomila, canela em pó, cebola cru, erva mate, chocolate ao leite, cinza de cigarro, cravo, erva doce, orégano, pimenta do reino preta, queijo parmesão ralado, vinagre de álcool, vinho tinto suave e cerveja pilsen. As amostras, aleatorizadas entre avaliadores, foram dispostas em copos descartáveis de 50 mL de cor branca sobre uma camada de algodão e fechadas com papel alumínio. Os avaliadores recebiam as amostras juntamente com um palito de dente para perfurarem o papel alumínio e perceberem o odor sem a visualização da amostra.

O teste de reconhecimento de gostos básicos (ficha disponível no Apêndice J) foi realizado em seguida do teste de reconhecimento de odores, as soluções utilizadas e respectivas concentrações estão dispostas na Tabela 7.

Tabela 7 – Soluções utilizadas no teste de gostos básicos.

Gosto básico	Concentração
Salgado	0,12% de sal de cozinha (Cisne)
Doce	0,58% de açúcar refinado (União)
Ácido	0,04% de ácido cítrico (Dinâmica)
Amargo	0,02% de cafeína (Dinâmica)
Metálico	0,0005% de sulfato heptahidratado de ferro II (Dinâmica)

Fonte: Dutcosky, (2013).

As amostras foram servidas em copos brancos descartáveis de 50 mL, codificadas com três dígitos aleatórios e também aleatorizadas entre os avaliadores. Os testes triangulares consistiram em apresentar aos avaliadores três amostras onde duas amostras são do mesmo produto e a terceira um produto diferente, o avaliador deveria apontar a amostra diferente. Foram utilizados os próprios produtos listados na Tabela 5. Os produtos D e K como primeiro par e o segundo par os produtos G e I aleatorizadas entre os avaliadores, foram preparados e servidos conforme descrito na seção 3.2.1.1. Cada teste triangular foi realizado em triplicata totalizando 6 testes por avaliador e o modelo de ficha utilizada está disposto no Apêndice K.

Somente os avaliadores que obtiveram 70%, 100%, e 50% de acerto nos testes de reconhecimento de odores, teste de reconhecimento de gostos básicos e teste triangular, respectivamente, prosseguiram para o levantamento dos atributos.

4.4.4. Levantamento dos Atributos

O método de rede foi aplicado para o levantamento dos atributos (DUTCOSKY, 2013). Com a presença de um líder, três pares distintos de café (escolhido do próprio conjunto de produtos descrito na Tabela 5) foram servidos no intuito de verificar todas as similaridades e diferenças entre as amostras (ficha disponível no Apêndice L).

Com as diversas expressões apontadas nas fichas dos avaliadores, coube ao líder concatenar e sintetizar todas as expressões relacionadas a um mesmo atributo. Para isso, foi necessário a concordância de todos os avaliadores em uma reunião. Com os atributos definidos, também coube ao líder definir os produtos para compor os mínimos e máximos das escalas considerando as informações disponíveis na literatura e as características das amostras.

4.4.5. Treinamento

Durante 6 semanas (2 vezes por semana), com seções médias de 30 minutos eram apresentadas as referências mínimas e máximas de todos os atributos definidos na fase anterior. Nesta fase foi orientado que os avaliadores desconsiderassem qualquer tipo de referência sobre qualidade, defeitos e características de café que eles possuíam e começassem a utilizar somente os atributos e as respectivas referências apresentadas.

4.4.6. Teste final

A avaliação final com as 12 amostras foi realizada em duplicata durante 6 semanas com seções médias de 30 minutos (2 vezes por semana). Em cada seção eram avaliadas 2 amostras aleatorizadas entre avaliadores. No início de cada seção os avaliadores utilizavam álcool em gel nas mãos com o intuito de eliminar qualquer odor que pudesse interferir na prova, também era aconselhado que os avaliadores

tomassem água antes das amostras para que a prova de uma amostra não interferisse na outra.

4.4.7. Análise dos dados do PDQ

Para análise dos dados gerados pelo PDQ é necessário verificar a qualidade das replicatas dos avaliadores e o consenso por amostra, foi utilizado o software PanelCheck®. Este software foi desenvolvido pelo instituto de pesquisa em alimentos norueguês Matforsk (Universidade Norueguesa de Ciências da Vida) para tratamento de dados de PDQ.

O software conta com uma interface simples de importação de dados e foi possível gerar o gráfico aranha, biplot da PCA, gráficos de consenso, repetibilidade e outros. A metodologia para avaliação da qualidade do PDQ foi seguida da seguinte forma (TOMIC et al., 2007; DUTCOSKY, 2013).

1. ANOVA de fator duplo com repetição.
 - a. Observar interação avaliador x amostra significativa por atributo (não desejado).
2. Constatar avaliadores que geram tal interação pela ANOVA de fator único com repetição (15 avaliadores x 11 atributos)
 - a. Gráfico de valor F (verifica a habilidade do avaliador de usar um atributo para distinguir amostras).
 - b. Gráfico MSE (verifica a repetibilidade do avaliador).
 - c. Gráfico p valor x MSE (verifica a repetibilidade e discriminação simultaneamente).
3. Eliminar avaliadores que não obtiveram resultados satisfatórios nas análises supracitadas.
4. Realizar ANOVA de fator duplo com repetição e verificar novamente a interação avaliador x amostra.

Caracterização das amostras frente aos atributos pela PCA e gráfico aranha com os avaliadores selecionados.

4.5. Espectroscopia Visível e Infravermelho Próximo (Vis-NIR)

As análises Vis-NIR foram realizadas no laboratório de fisiologia vegetal do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) na cidade de Londrina. Os 12 produtos (Tabela 5) foram analisados em triplicata em um NIRSystems 6500 FOSS com resolução de 2 nm na região de comprimento de onda de 400 a 2500 nm e com 32 varreduras acumuladas para a composição do espectro final. As embalagens hermeticamente fechadas e protegidas da luz foram abertas somente no momento da análise. O equipamento foi configurado para calibrar-se antes de todas as amostras.

Os desvios da luz devido a matriz sólida foram corrigidos utilizando o algoritmo MSC na média das triplicatas por produto (FERREIRA, 2015 MARQUETTI et al., 2016).

4.6. Análise em Língua Eletrônica

O desenvolvimento da língua eletrônica potenciométrica e análise dos cafés foram realizados em parceria com o Instituto Politécnico de Bragança - Portugal. O sistema multisensor foi construído em um tubo de PVC transparente com dimensões de 55 mm de comprimento, 15 mm de diâmetro externo e 10 mm de diâmetro interno. Vinte poços com 1 mm de diâmetro foram cavados para fixação dos fios e preenchidos com uma mistura de 45% de massa epóxi (Araldite) e 55% de grafite (Sigma). O sistema foi deixado em estufa a 40°C por 8h para completa secagem da massa epóxi. Cada ponto de contato foi testado utilizando um multímetro e conectado a uma saída RS-232 de 25 pinos para posterior conexão com o *data logger*.

O equipamento foi constituído por uma matriz de sensores químicos não específicos com baixa seletividade. Estes sensores foram desenvolvidos com membranas poliméricas de sensibilidade cruzada e levam combinações distintas de plastificante, aditivos químicos e o PVC como polímero base. A Tabela 8 contém a composição das membranas desenvolvidas em duplicata de acordo com resultados prévios obtidos por Dias et al. (2011) e utilizados em (DA COSTA ARCA, 2016).

Todos os reagentes utilizados foram medidos em massa e dissolvidos em tetrahidrofurano formando uma solução viscosa e homogênea. As membranas foram formadas por gotejamento das soluções previamente preparadas diretamente nos contatos da língua eletrônica com intervalo de três a cinco minutos para a evaporação do solvente até a formação da membrana cristalina. Os sistemas multisensores tem

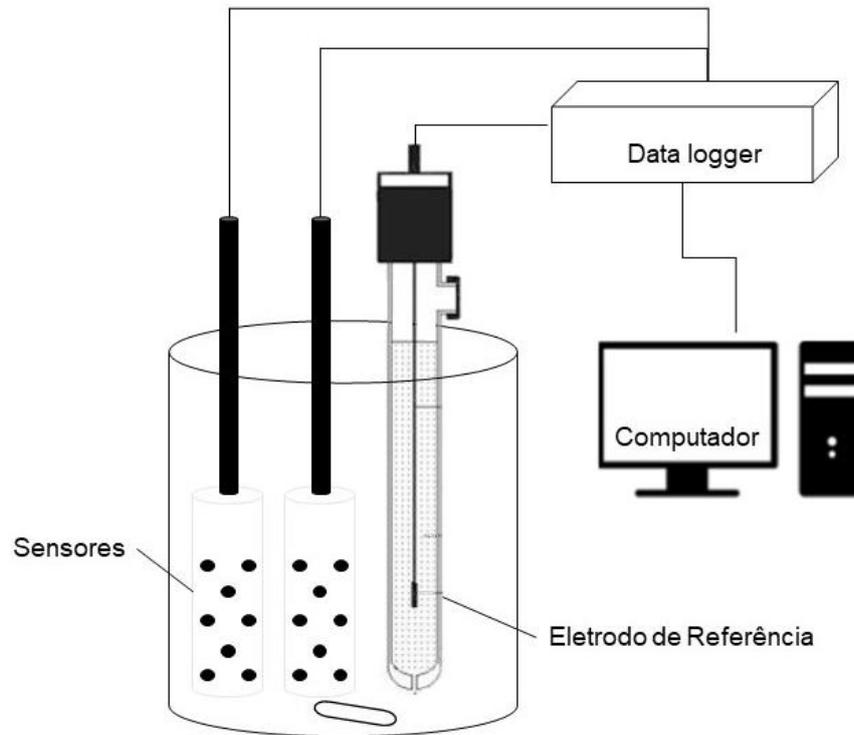
como referência um eletrodo de Ag/AgCl de dupla junção e a configuração final de todo o sistema pode ser observado na ilustração da Figura 11.

Tabela 8 – Composição dos sensores químicos da língua eletrônica.

Sensor		Plastificante (65%)	Aditivo (3%)
Sistema 1	Sistema 2		
S1	S21	2-nitrofeniloctil éter	Octadecilamina
S2	S22	2-nitrofeniloctil éter	Álcool oleílico
S3	S23	2-nitrofeniloctil éter	Cloreto de metiltrioctilamônio
S4	S24	2-nitrofeniloctil éter	Ácido oleico
S5	S25	Fosfato de tris-(2-etil-hexilo)	Octadecilamina
S6	S26	Fosfato de tris-(2-etil-hexilo)	Álcool oleílico
S7	S26	Fosfato de tris-(2-etil-hexilo)	Cloreto de metiltrioctilamônio
S8	S28	Fosfato de tris-(2-etil-hexilo)	Ácido oleico
S9	S29	Adipato de bis-(1-butilpentilo)	Octadecilamina
S10	S30	Adipato de bis-(1-butilpentilo)	Álcool oleílico
S11	S31	Adipato de bis-(1-butilpentilo)	Cloreto de metiltrioctilamônio
S12	S32	Adipato de bis-(1-butilpentilo)	Ácido oleico
S13	S33	Sebacato de dibutilo	Octadecilamina
S14	S34	Sebacato de dibutilo	Álcool oleílico
S15	S35	Sebacato de dibutilo	Cloreto de metiltrioctilamônio
S16	S36	Sebacato de dibutilo	Ácido oleico
S17	S37	Ftalato de bis-(2-etil-hexilo)	Octadecilamina
S18	S38	Ftalato de bis-(2-etil-hexilo)	Álcool oleílico
S19	S39	Ftalato de bis-(2-etil-hexilo)	Cloreto de metiltrioctilamônio
S20	S40	Ftalato de bis-(2-etil-hexilo)	Ácido oleico

Fonte: Da Costa Arca, (2016).

Figura 11 – Esquema final da língua eletrônica potenciométrica utilizada.



Fonte: Adaptado de Da Costa Arca, (2016).

Todos os reagentes para a composição das membranas poliméricas foram da marca Fluka e o solvente tetrahidrofurano da marca Sigma. Foi utilizado um data logger Agilent 34970 e o software Agilent BenchLink Data Logger para a aquisição dos dados.

O preparo das amostras de café para leitura na língua eletrônica foi realizado em triplicata e seguiu a metodologia utilizada na análise sensorial descrita no Capítulo 3 (item 3.2.1.1). As leituras foram realizadas em temperatura ambiente após o completo resfriamento das amostras em um béquer sobre um agitador magnético contendo o eletrodo de referência e os sistemas multisensores completamente imersos na amostra. Após 5 minutos de agitação e estabilização dos sensores o sinal foi colhido. Entre cada amostra os sistemas multisensores foram lavados com água deionizada e secos com papel absorvente. A leitura das triplicatas dos 12 produtos (Tabela 5) foi realizada em duplicata.

4.7. Análise no Nariz Eletrônico

Os 12 produtos da Tabela 5 foram analisados no equipamento desenvolvido e descrito no Capítulo 2. Após a abertura das embalagens foram pesados aproximadamente 3 g de amostra em *vials* de 40 mL com septo de silicone e acondicionados em estufa por 30 min a 50 °C para a formação do *headspace* estático descrito no item 4.2.1 (BURLACHENKO et al., 2016).

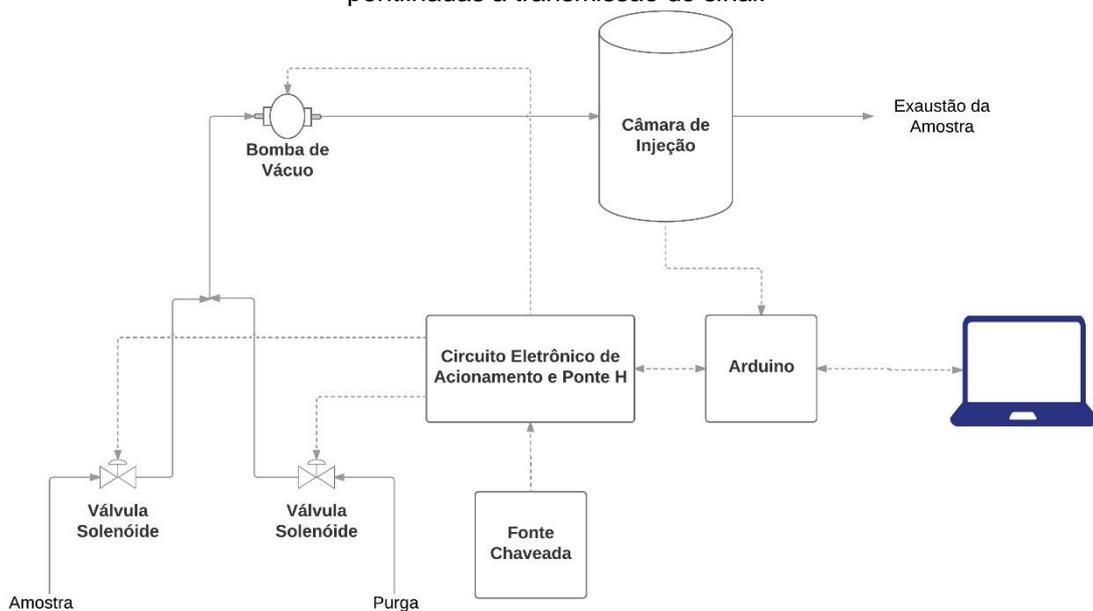
Após o completo resfriamento das amostras em temperatura ambiente, as leituras foram realizadas com tempo de purga inicial, amostragem e purga final de 60 s, 60 s e 120 s respectivamente. O sistema de refrigeração do nariz eletrônico manteve a temperatura de amostragem a 30 °C, com vazão de 5,8 L/min e aquisição de sinal a cada 0,5 s. Foram utilizados os sensores MOS MQ 2, MQ 7, MQ 9, MQ136, MQ 137 e MQ 138. Os parâmetros utilizados para o nariz eletrônico foram ajustados em testes preliminares. As amostras foram analisadas em duplicata em dois dias diferentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Projeto do Nariz Eletrônico

O projeto do protótipo foi desenvolvido baseado em Pearce et al., (2003); Vêras, (2014) e Konduru, Rains e Li (2015) com as devidas modificações para os componentes de baixo custo adquiridos na região de Campo Mourão - Paraná. A Figura 12 contém o fluxograma de percurso dos gases, aquisição dos dados e acionamento das partes mecânicas do protótipo.

Figura 12 – Fluxograma do protótipo, linhas cheias representam o percurso dos gases e linhas pontilhadas a transmissão de sinal.



Fonte: Autoria própria.

O processo de amostragem só inicia quando a temperatura no interior da câmara de injeção, é atingida. Após alcançar a temperatura de amostragem inicia-se a ação do sistema de controle sobre as células Peltier. A bomba de vácuo e a válvula de purga são acionadas pelo tempo que o usuário determina. Após a purga inicial a válvula de purga é fechada e a válvula de amostra é acionada. A bomba então colhe os vapores contidos no *headspace* do *vial*, os quais são conduzidos para a câmara de injeção onde estão contidos os sensores MOS. Então ocorre a aquisição do sinal das amostras e por último uma nova purga é realizada. Ambas válvulas recebem um filtro para que qualquer partícula sólida não entre no sistema evitando danos a bomba e sujidades no interior da câmara de injeção. Os tempos de purga inicial, amostragem,

purga final, temperatura de amostragem e massa de amostra dependem intrinsecamente da matriz química da amostra (BURLACHENKO et al., 2016) e foram ajustados em testes preliminares.

Mesmo adquirindo todos os componentes no varejo, o custo final do protótipo foi de aproximadamente R\$ 3.000,00. Caso realizado um estudo para escalabilidade certamente o valor de produção cairia. Após cotação no mercado de um equipamento com finalidade similar sem as taxas de importação e treinamento, o valor foi de R\$ 70.000,00. Certamente um estudo mais complexo deve ser desenvolvido para apreciar a capacidade de redução do custo sem a perda de qualidade do equipamento, contudo este é um indicativo do seu potencial.

5.1.1. Câmara de injeção de gases

O projeto da câmara (Apêndice A) foi executado em parceria com uma empresa local de Campo Mourão. O aço inox é um material extremamente difundido no setor industrial. Este material é inerte a maioria das substâncias liberadas pelos alimentos, de fácil limpeza e resistente a altas temperaturas que evitam micro rachaduras e a proliferação de microrganismo (PETROVIC; DARJA; MANDRINO, 2016). Portanto, o material escolhido para usinagem da cápsula de injeção de gases foi o aço inox 304.

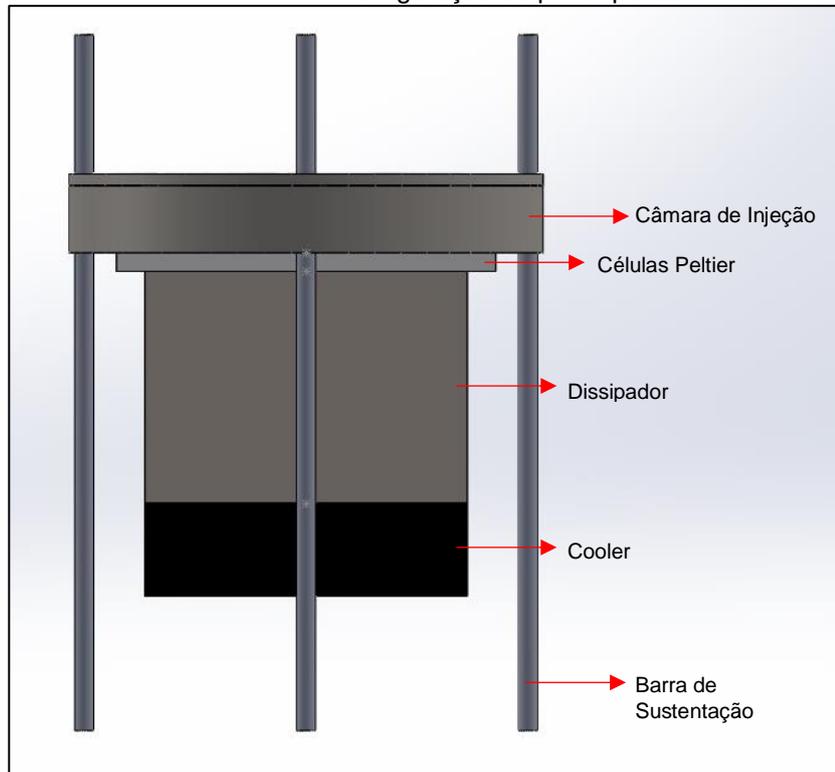
A câmara é dividida em 2 partes distintas. O corpo da câmara possui um volume total de 60,28 mL, uma junta do tipo O-ring (85x81x2 mm) e quatro parafusos de 4 mm nas extremidades para unir a tampa ao corpo da câmara sem que a amostra escape. A tampa com 100 mm de diâmetro e 2,5 mm de altura, conta com 6 cavidades para o encaixe da parte sensível ao gás dos sensores MOS e uma cavidade para o sensor de temperatura LM35. O encaixe das tubulações de silicone para a entrada e saída das amostras foram feitas com 2 parafusos de 6 mm, torneados especialmente para esta aplicação, localizados na lateral da câmara formando um ângulo de 180°.

5.1.2. Ponte H

Com o objetivo de controlar a temperatura no interior da câmara e diminuir o efeito do *drift*, as duas células Peltier, dissipador e *cooler* juntamente com a câmara de injeção tomaram uma disposição conforme a Figura 13. Uma face das células está

na parte inferior do corpo da câmara do lado externo e a outra face sobre o dissipador. O sinal de PWM modula a largura do pulso de tensão aplicado as pastilhas termoelétricas de forma a evitar inversões bruscas de sua polaridade, reduzindo-se assim picos de corrente.

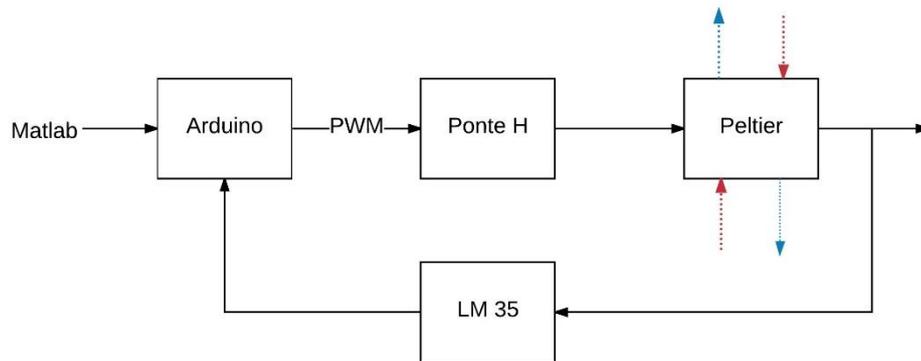
Figura 13 – Desenho simplificado da disposição física da câmara de gases e o sistema de refrigeração do protótipo.



Fonte: Autoria própria.

Em resposta ao sensor de temperatura LM35 no interior da câmara o sentido da corrente pode ser alterado pela ponte H e um dobrador de tensão aquecendo ou resfriando a câmara e conseqüentemente o interior da mesma. O diagrama em blocos da Figura 14 sintetiza a operação. Justifica-se aqui o uso do dobrador de tensão para garantir uma tensão aproximada de 20 V no *gate* dos MOSFETs evitando sua inativação.

Figura 14 – Diagrama do sistema de controle de temperatura da câmara de injeção de gases.



Fonte: Autoria própria.

O Arduino compara o valor da temperatura registrado pelo LM35 com o valor de referência enviado pelo MATLAB e resolve o algoritmo de controle dando como resposta um valor de PWM. A tensão modulada atua sobre as células Peltier que irão produzir um impacto de temperatura na planta do sistema que será registrado pelo LM35 novamente. Para uma melhor eficiência termoelétrica, o *cooler* sempre permanece ligado durante o uso do protótipo. Maiores detalhes das dimensões dos componentes da Figura 13 estão dispostos no Apêndice B.

5.1.3. Circuito Eletrônico

Os Apêndices C e D contêm as ilustrações do desenho da placa e o esquemático, respectivamente. A placa de circuito impresso para a administração dos sinais foi desenvolvida em fenolite. O circuito é protegido da fonte chaveada por um fusível de 15 A. Os relês de acionamento das válvulas, a bomba, o *cooler* e as células são alimentados pela saída 12 V da fonte de alimentação, já os seis sensores MOS e o sensor de temperatura possuem alimentação de 5 V proveniente do regulador de tensão presente no circuito.

Os sensores MOS são alimentados diretamente da fonte chaveada por um regulador de tensão de LM7805 5 V e dois capacitores de 22 μ F (eliminar ruídos) para a aquisição do sinal analógico. Para garantir o isolamento elétrico da tampa da câmara de injeção de gases, a mesma foi revestida com fita isolante. Fotos com a montagem final do protótipo estão dispostas no Apêndice E.

Uma vantagem do protótipo frente aos demais equipamentos pesquisados é a disposição dos sensores MOS para trocas ou reparos. De forma geral, os equipamentos são uma câmara vedada com os sensores no interior. Já o protótipo

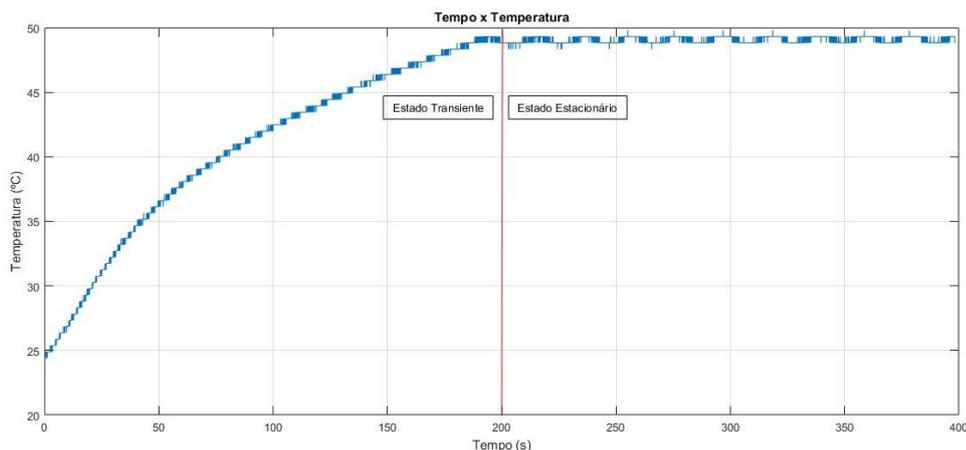
desenvolvido conta com a fixação dos sensores por parafusos individuais exposta ao ambiente, ou seja, não é necessário abrir todo equipamento para a troca ou manutenção dos sensores que pode ser realizada de forma individual.

5.1.4 Controle PI

A planta do sistema são todos os componentes que influenciam na resposta da temperatura, ou seja, a bomba, válvula de amostragem, sensores MOS, *cooler* de refrigeração, dissipador e fonte de alimentação. Os testes ocorreram no cenário em que o usuário inicia o sistema em uma temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C, e deseja-se realizar a leitura das amostras em 50 °C (*set point*).

Em uma primeira tentativa do controle da temperatura optou-se por inverter diretamente o polo elétrico das células quando o sensor de temperatura registrasse uma temperatura superior ou inferior ao *set point* com tolerância de 0,5 °C conforme a Figura 15.

Figura 15 – Resposta da temperatura do sistema sem controlador PI em relação ao tempo.



Fonte: Autoria própria.

Contudo, após atingir o regime estacionário o sistema não conseguiu atingir a temperatura real desejada. Também foi observado que a inversão brusca e periódica da corrente influenciou diretamente na potência da bomba gerando uma vazão variável de gás no interior da câmara.

Foi utilizada uma rotina desenvolvida no MATLAB para modelar a função de transferência da planta. Como entrada um pulso de PWM no valor de 250 e a saída os dados de temperatura da Figura 15 até o início do ciclo transiente, obteve-se 94,68

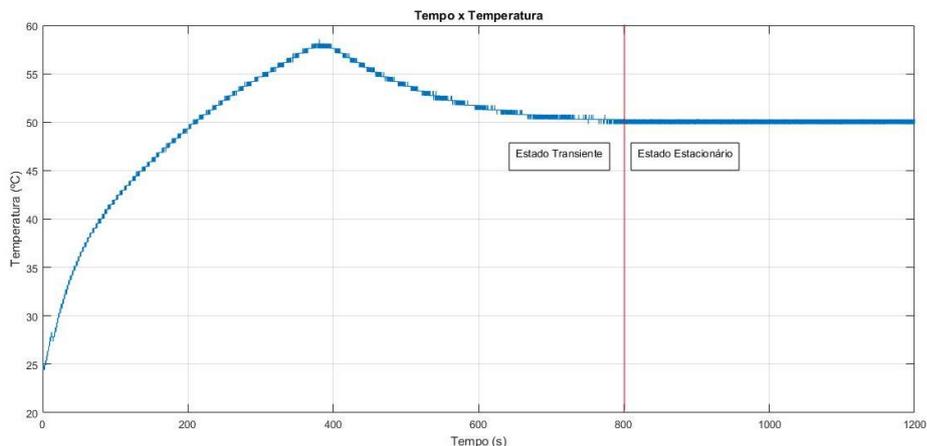
% de compatibilidade do sistema considerando dois polos e nenhum zero na função. A da função de transferência obtida pode ser descrita pela equação 18. O modelo obteve valores dos coeficientes K , $Tp1$ e $Tp2$ estimados, através de uma transformada de Laplace, em 0,10412, 2128,4 e 0,004597, respectivamente.

$$H(s) = \frac{K}{(1 + Tp1s) + (1 + Tp2s)} \quad (19)$$

Na Equação 19, $H(s)$ representa a função de transferência no domínio da frequência, K é o ganho estacionário do processo, $Tp1$ e $Tp2$ são constantes que determinam a velocidade da resposta. O Erro Médio Quadrático (MSE), que verifica a capacidade do modelo de se ajustar aos dados, foi determinado em 0,1399.

Com os coeficientes da função de transferência pode-se calcular os valores de ki e kp estimados em 142,4371 e 0,7761. Os valores modelados foram testados e ainda apresentaram *overshooting*, sinal que ultrapassa o *setpoint* do sistema. Após ajustes, observando a reação do sistema, os valores de ki e kp que apresentaram melhor resposta foram 100 e 0,09 respectivamente (Figura 16).

Figura 16 – Resposta da temperatura do sistema após a implementação e ajuste do controlador PI em relação ao tempo.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que apesar de um regime transiente mais longo, aproximadamente 800 s, este será executado apenas uma vez no início do sistema e traz dois grandes benefícios ao protótipo, a temperatura controlada com maior precisão e uma vazão constante da bomba. A implementação do controlador

derivativo foi testada no intuito de diminuir o tempo no estado transiente, todavia, trouxe grande instabilidade ao sistema e *overshooting*, não observado na Figura 16 quando utilizado apenas os controladores PI.

5.1.5 Interface Gráfica

Na Figura 17 está disposta a interface de interação do protótipo com o usuário.

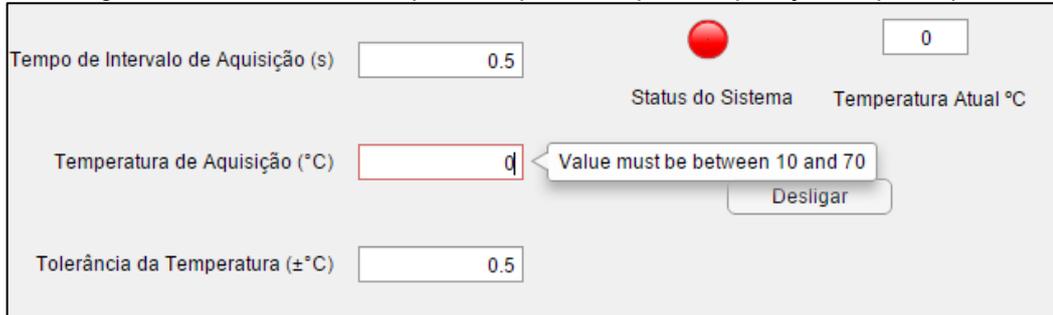
Figura 17 – Dados necessários para iniciar a leitura da amostra.

Fonte: Autoria própria.

Na janela inicial o usuário fornece as informações necessárias para a aquisição de dados. Após inserir todos os dados, o usuário pode escolher em criar uma estrutura em “Arquivo Novo” (extensão .mat) ou inserir na primeira linha vazia de uma estrutura já existente selecionando “Arquivo Existente”. A software desenvolvido mantém o sistema aquecido na temperatura desejada mesmo quando não está realizando aquisição de dados. Enquanto o sistema permanece desligado a luz do “Status do Sistema” permanece na cor vermelha. Se o protótipo estiver em

funcionamento a cor muda para verde. A interface gráfica impede que o usuário insira valores não condizentes com a capacidade de operação do protótipo e indica a faixa de operação possível para cada variável conforme a Figura 18.

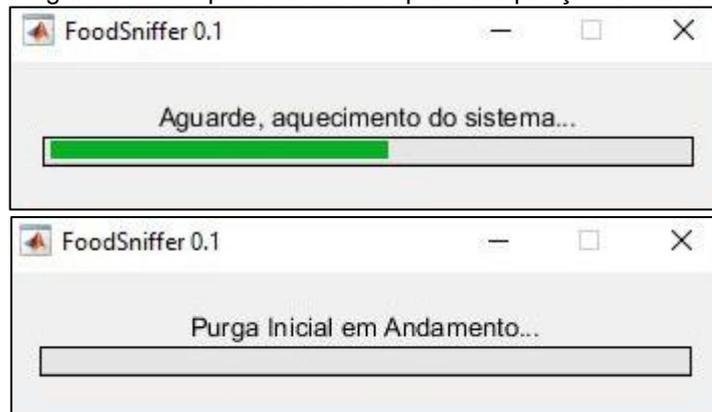
Figura 18 – Intervalo de temperatura permitido para a operação do protótipo.



Fonte: Autoria própria.

Ao iniciar a leitura, duas janelas iniciam de forma consecutiva para informar o aquecimento da câmara e o tempo de purga inicial (Figura 19).

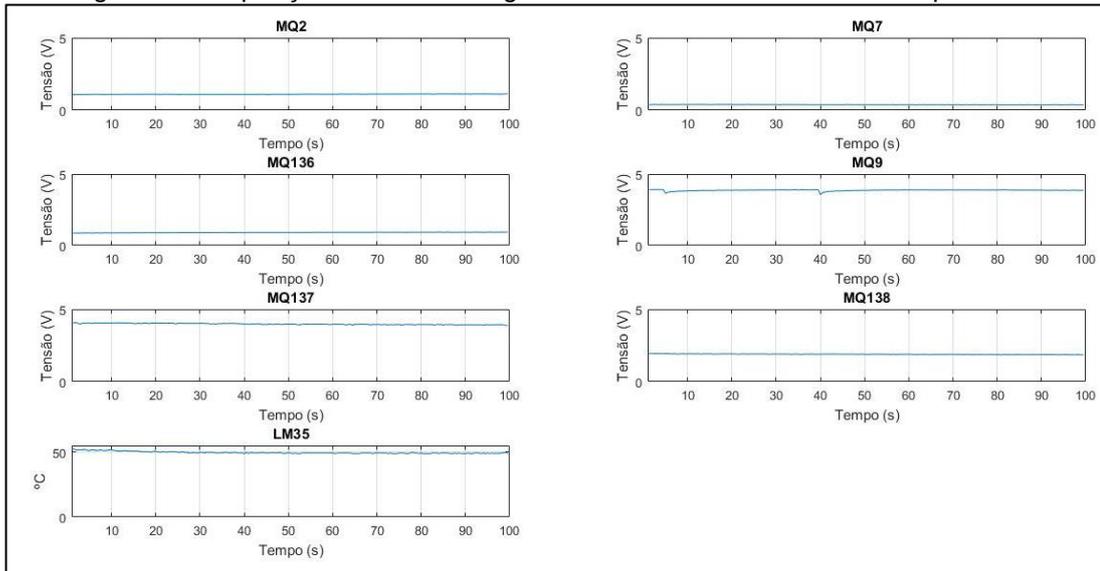
Figura 19 – Preparo do sistema para a aquisição do sinal.



Fonte: Autoria própria.

Com o fim da purga inicial, outra janela inicia com os gráficos de aquisição do sinal analógico de cada sensor MOS e o acompanhamento da temperatura no interior da câmara de injeção de gases conforme a Figura 20. Destaca-se que os dados da Figura 20 foram coletados para o ar ambiente, ou seja, o sinal observado é a linha de base de cada sensor.

Figura 20 – Aquisição do sinal analógico dos sensores e controle da temperatura.



Fonte: Autoria própria.

O banco de dados gerado armazena todas as informações da amostragem. As linhas da estrutura são as amostras e os campos as variáveis de controle. A matriz de sinal (campo “sens”) contém nas linhas o valor de tensão de cada sensor MOS (campo). A Figura 21 contém um exemplo da formação de estrutura de dados.

Figura 21 – Estrutura de dados gerada a partir da aquisição de dados do protótipo pelo software desenvolvido.

Fields	amostra	sens_name	t_purga_ini	t_purga_fim	t_amostragem	t_leitura	tempo	temperatura	sens
1	'G1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
2	'L1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
3	'H1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
4	'F1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
5	'I1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
6	'A1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
7	'D1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
8	'C1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
9	'E1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
10	'J1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
11	'K1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
12	'B1'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
13	'K2'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
14	'I2'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
15	'G2'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
16	'L2'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
17	'F2'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
18	'H2'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
19	'D2'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
20	'J2'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double
21	'B2'	7x1 cell	40	40	30	0.5000	139x1 double	139x1 double	139x6 double

Fonte: Autoria própria.

A estrutura armazena as seguintes informações em cada campo.

Campo 1. Caracteres com o nome da amostra.

Campo 2. Célula com os nomes dos sensores MOS e o de temperatura utilizados.

Campo 3. Tempo total de purga inicial.

Campo 4. Tempo total de purga final.

Campo 5. Tempo total de amostragem.

Campo 6. Intervalo de tempo para a leitura do sinal do sensor.

Campo 7. Vetor coluna com os tempos de aquisição dos sinais.

Campo 8. Vetor coluna com todas as temperaturas durante a aquisição de dados.

Campo 9. Matriz com os sinais analógicos (linhas) por sensor (colunas) durante o tempo de amostragem e purga final.

5.2. Validação do Nariz Eletrônico

Na Tabela 9 é apresentado a tabela de ANOVA onde todos os modelos de regressão são estatisticamente significativos ($p < 0,01$). Também é apresentado para cada sensor e os respectivos valores de coeficiente de determinação, coeficiente de determinação ajustado, erro padrão e p-valor da regressão e da falta de ajuste. Em sequência é apresentada na Figura 22 os gráficos box plot com os valores das duplicatas e mediana de cada experimento (abscissas) para cada sensor (ordenadas) por unidade de área em conjunto com os resultados do teste de Tukey (letras minúsculas sobre as caixas do box plot).

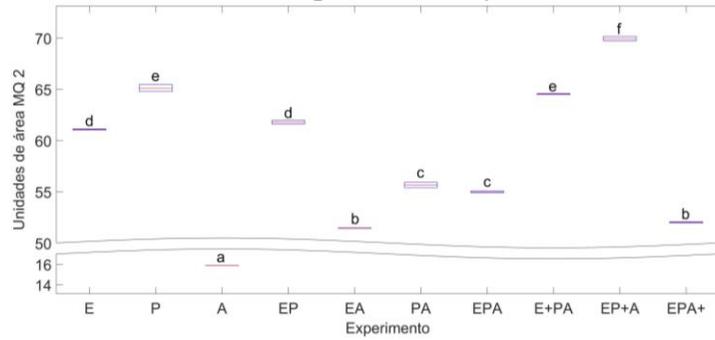
Tabela 9 – Valores dos efeitos da regressão para cada sensor.

Coefficientes	MQ-2	MQ-7	MQ-9	MQ-136	MQ-137	MQ-138
β_E	60,96	87,54	83,20	51,43	35,28	51,61
β_P	65,75	95,61	97,45	63,38	21,89	55,56
β_A	17,38	33,92	64,26	27,94	-0,37	23,40
β_{EP}	-	-	-	-	-	-
β_{EA}	56,80	67,20	-	27,43	36,61	43,94
β_{PA}	66,83	75,43	-	46,84	23,24	71,13
β_{EPA}	-	-	-	190,05	70,61	-
Qualidade geral do ajuste						
R^2	0,9413	0,9112	0,7606	0,9817	0,9944	0,9807
R^2_{adj}	0,9264	0,8875	0,7324	0,9752	0,9924	0,9755
Erro Padrão	4,137	6,467	5,881	1,798	0,8393	1,730
$p_{regressão}$	$7,25 \times 10^{-9}$	$1,51 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$3,12 \times 10^{-11}$	$1,78 \times 10^{-15}$	$4,74 \times 10^{-12}$
$p_{falta\ de\ ajuste}$	$4,60 \times 10^{-13}$	$2,22 \times 10^{-16}$	$2,40 \times 10^{-14}$	$4,02 \times 10^{-8}$	$1,43 \times 10^{-14}$	$1,30 \times 10^{-12}$

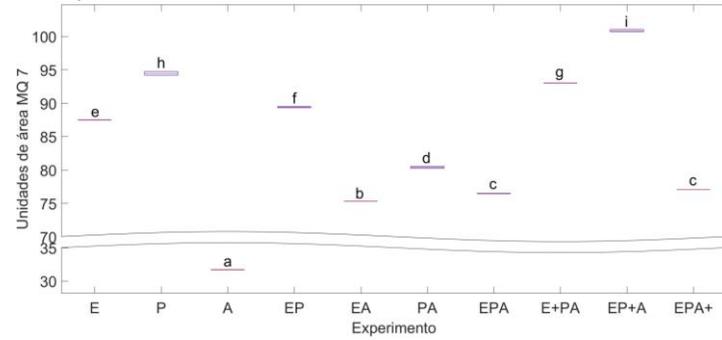
Legenda. $E = etanol$, $P = propanona$ e $A = acetoneitrila$.

Fonte: Autoria própria.

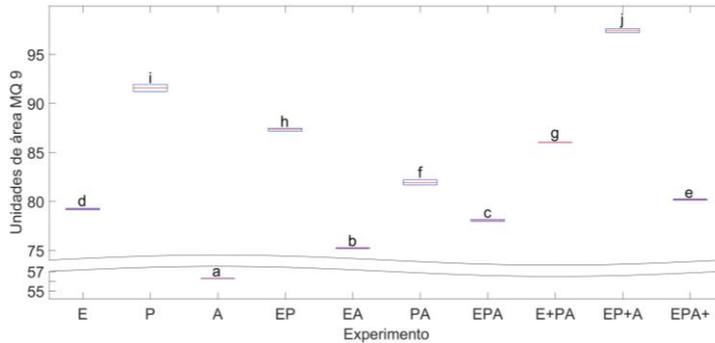
Figura 22 – Box plot e teste de Tukey para os experimentos por sensor em unidade de área.



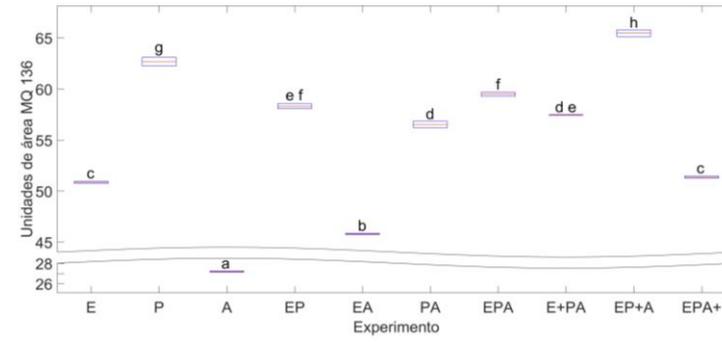
a



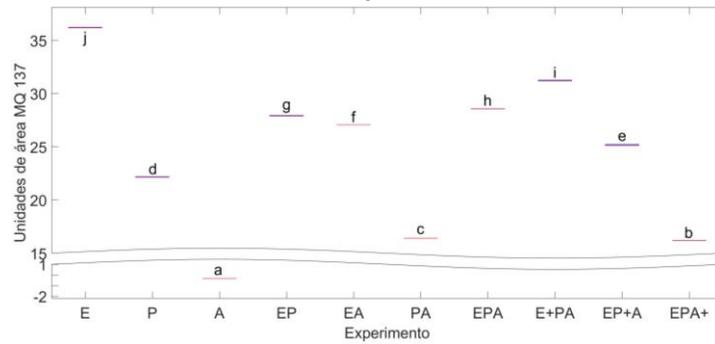
b



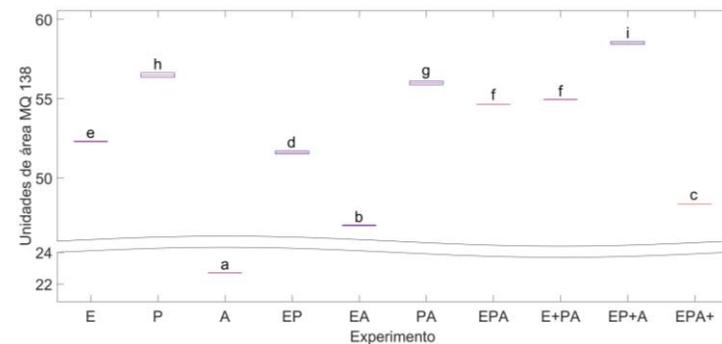
c



d



e



f

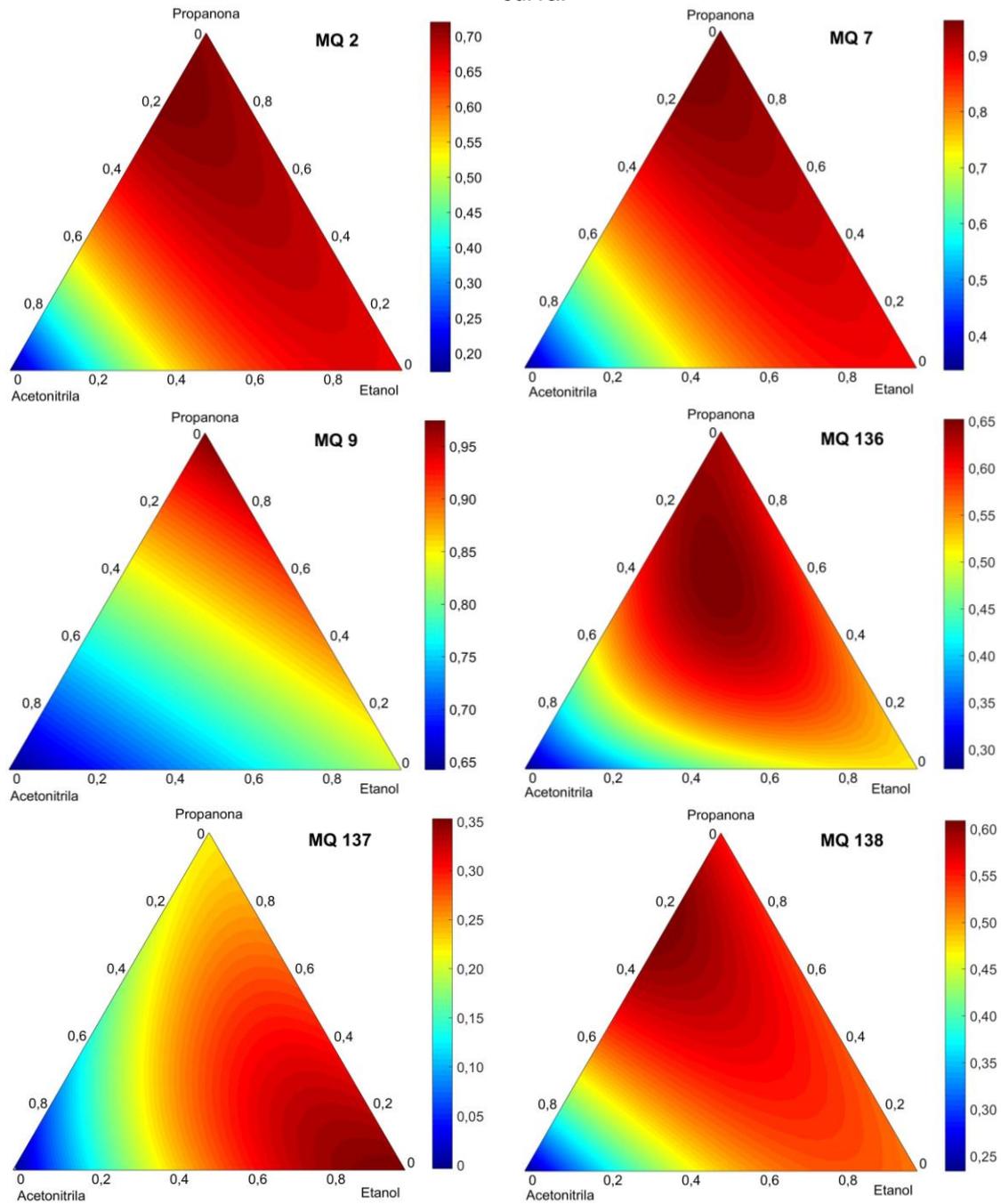
Legenda: Letras iguais indicam que não há diferença ao nível de significância de 1%. Fonte: Autoria própria.

Dentre os efeitos principais, a propanona foi a substância que obteve maior interação com os sensores seguido pelo etanol e pôr fim a acetoneitrila. Este comportamento não é observado somente para o sensor MQ 137 (compostos aminados Tabela 3) onde a interação da acetoneitrila com este sensor é praticamente nula e o etanol apresenta um maior sinal. Ao observar os modelos de Lewis e a representação espacial dos três solventes utilizados (Figura 9) sugere-se que um maior número de pares de elétrons disponíveis do etanol e propanona (2 pares) influenciaram diretamente para o aumento do sinal dos sensores quando comparado com a acetoneitrila que possui apenas um par de elétron disponível.

Os coeficientes de interação binária etanol-propanona não foram significativos ($p > 0,05$) para todos os sensores sugerindo uma não interação entre os grupos hidroxila do etanol e carbonila da propanona suficiente para diminuir ou aumentar o sinal. A interação sinérgica etanol-acetoneitrila aumenta o sinal em todos os sensores quando comparado com o efeito puro da acetoneitrila, exceto para o sensor MQ 136 que não apresentou uma interação etanol-acetoneitrila estatisticamente significativa ($p > 0,05$). O mesmo comportamento também pode ser observado na interação sinérgica propanona-acetoneitrila quando comparado somente com a acetoneitrila pura. A acetoneitrila pura não gera grandes respostas nos sensores, contudo, em mistura com etanol ou propanona o efeito aumento. Portanto, sugere-se que comportamento químico do grupo nitrila potencializa o efeito da hidroxila e carbonila em sequestrar o oxigênio adsorvido na parte sensível dos sensores.

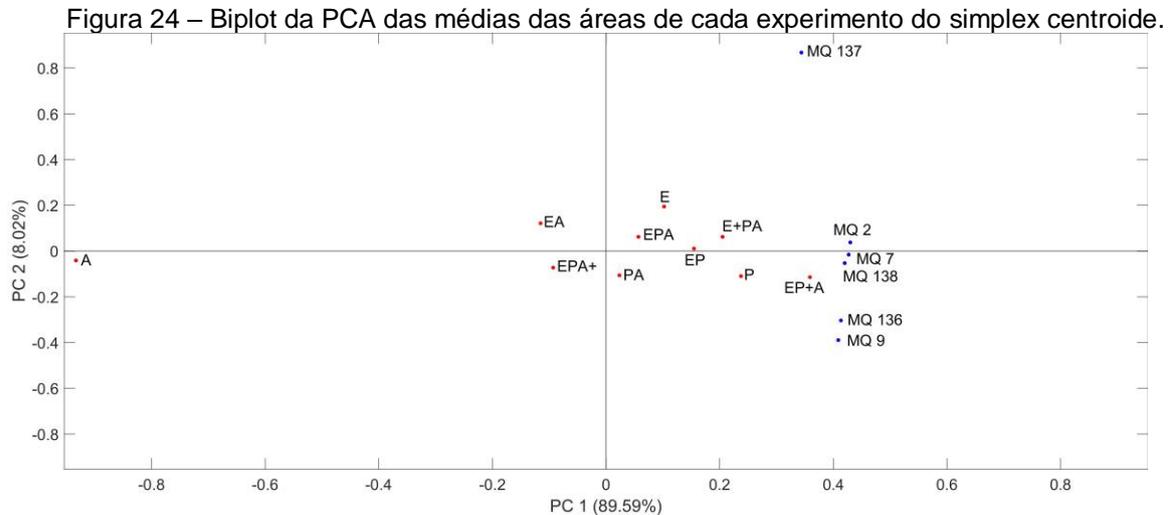
Apenas para os sensores MQ136 e MQ137 foram observadas interações ternárias sinérgicas estatisticamente significativas ($p < 0,05$). Tal fato sugere que para estes sensores a mistura ternária gera maior sinal. Também, é possível observar na Figura 23 que o sensor MQ137 apresenta as menores correlações com os outros sensores, ou seja, a informação contida neste sensor é diferente dos demais.

Figura 23 – Superfície de resposta para os modelos gerados por sensor em função da área abaixo da curva.



Fonte: Autoria própria.

A PCA dos experimentos foi realizada com a área média onde pode-se observar o comportamento anômalo do experimento com acetonitrila isoladamente. Duas PCs foram suficientes para explicar 97,62% da variância total conforme a Figura 24.



Legenda: Pontos em vermelho representam os escores dos experimentos e os pontos em azul representam os pesos dos sensores em cada PC.

Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar a alta correlação dos sensores com exceção do MQ 137 e o comportamento atípico do experimento A frente a todos os sensores. Portanto, sugere-se que acetonitrila (com um único par eletrônico do grupo nitrila disponível) apresenta uma menor tendência em sequestrar o oxigênio adsorvido nos sensores. Contudo, acetonitrila em solução com outros grupos orgânicos (contendo carbonila e hidroxila) potencializa o sequestro de oxigênio adsorvido nos sensores.

5.3. Perfil Descritivo Quantitativo

5.3.1 Testes Laboratoriais

Um grupo de 15 pessoas prosseguiram para o levantamento dos atributos. A equipe foi formada por 5 pessoas do sexo masculino com faixa etária entre 35 e 45 anos e 10 pessoas do sexo feminino com faixa etária entre 20 e 45 anos.

Na Tabela 10 estão dispostos os atributos levantados em acordo com todos os avaliadores selecionados com as respectivas definições e escalas de mínimo e máximo utilizadas no treinamento.

Tabela 10 – Atributos utilizados para descrever as amostras.

Atributo	Definição	Referência	
		Máximo	Mínimo
Odor de Cacau	Intensidade do odor típico de cacau	Solução de cacau em pó (Apti) – 20 g/L	Água
Odor Doce	Intensidade do odor típico de caramelo	Solução de calda de caramelo (Kenko) – 50 g/L	Água
Odor Fresco	Intensidade do odor típico mentolado	60 g/L do produto D (Tabela 5) preparado conforme item 4.4.1 com uma bala de menta (Halls prata- <i>lyptus</i>) moída juntamente ao pó	60 g/L do produto D (Tabela 5) preparado conforme item 4.4.1
Odor de Fumaça	Intensidade do odor típico de queimado	100 g do produto A (Tabela 5) aquecido por 8 minutos a 200°C em assadeira retangular de alumínio nº 2	Água
Odor de Grão Torrado	Intensidade do odor típico do grão de café torrado	Produto E (Tabela 5)	Água
Odor de Grão Verde	Intensidade do odor típico do grão de café verde não torrado	Grãos de café verde (Copacol)	Água
Sabor Ácido	Intensidade do sabor de frutas cítricas	Solução de ácido cítrico – 0,005 g/L (Dinâmica)	Água
Sabor Adstringente	Intensidade do sabor típico de banana verde	Solução de ácido tânico – 1 g/L (Dinâmica)	Água
Sabor Amargo	Intensidade do gosto amargo característico da bebida gerada pela torra e moagem do grão de café	60 g/L de erva mate (Laranjeiras) preparado conforme item 4.4.1	10 g/L de erva mate (Laranjeiras) preparado conforme item 4.4.1
Corpo da Bebida	Intensidade da sensação de peso na boca	100 g/L do Produto L (Tabela 5) preparado conforme item 4.4.1	20 g/L do Produto L (Tabela 5) preparado conforme item 4.4.1

Aparência (Cor marrom)	Intensidade da cor típica da bebida gerada pela torra e moagem do grão de café	90 g/L de café (Pilão Extra Forte) preparado conforme item 4.4.1	16 g/L de café (Pilão Extra Forte) preparado conforme item 4.4.1
-------------------------------	--	--	--

Fonte: Autoria própria.

No treinamento foram utilizados os termos “Forte” e “Fraco” ou “Forte” e “Ausente” referindo-se aos máximos e mínimos das escalas a pedido dos avaliadores para uma comunicação mais fluida. Na escala “Ausente” era apresentado ao avaliador um copo plástico branco com água para beber ou cheirar. Cada referência foi apresentada aos avaliadores com cartões como os modelos do Apêndice M.

Após o fim das seis semanas de treinamento foi realizada uma reunião com todos os avaliadores e novamente todas as referências (mínimas e máximas) foram apresentadas pelo líder. Foi debatido se todos estavam de acordo com as referências e se todos estavam utilizando de forma correta os atributos. O Apêndice N contém o modelo de ficha utilizado no teste final.

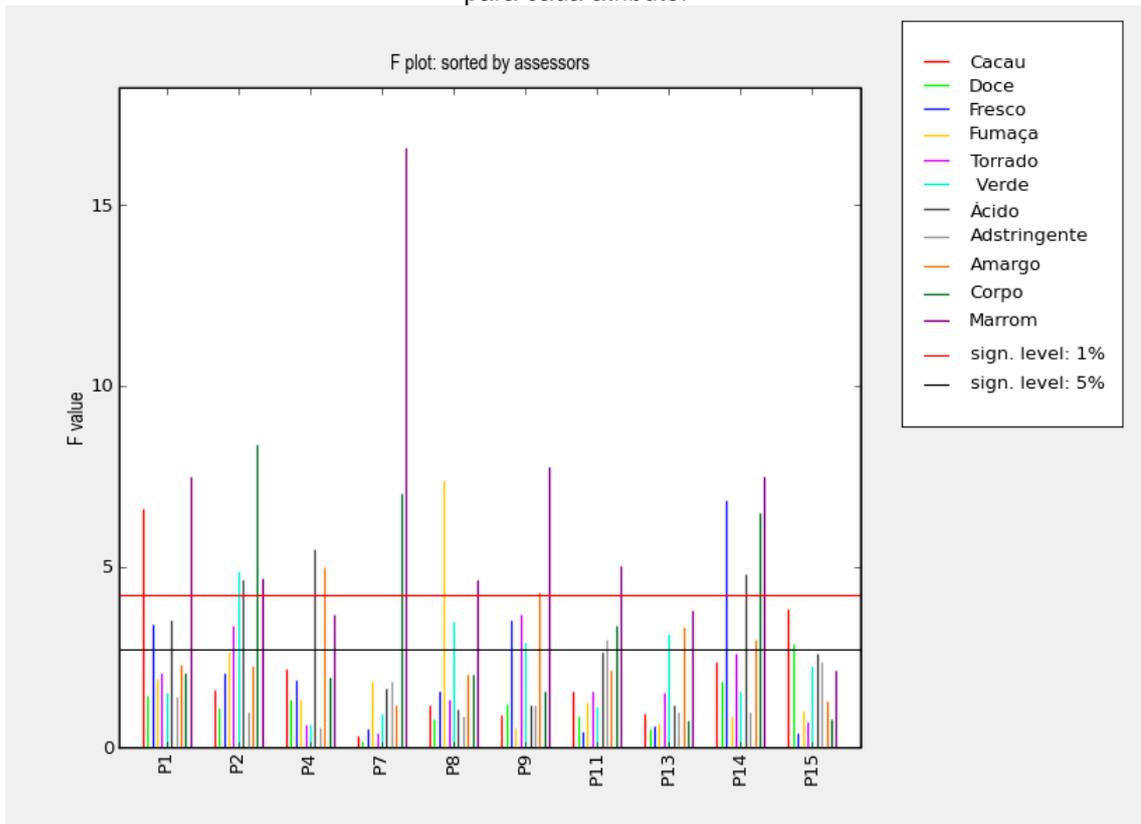
5.3.2 Análise do PDQ: PanelCheck e ComDim

Para o tratamento dos dados do PDQ é proposto o uso do ComDim com o fim de facilitar a visualização dos dados. Este método apesar de originalmente ter sido utilizado para dados de análise sensorial, não foi encontrado na literatura até o momento seu uso em dados de PDQ. Portanto, no intuito de verificar o consenso dos avaliadores em relação aos atributos e a descrição dos produtos foi utilizado o software PanelCheck e o método multitabela ComDim.

5.3.2.1 PanelCheck

Os 15 avaliadores foram identificados com as siglas P1 a P15 e a média da duplicata foi inserida no software PanelCheck para realizar a seleção dos avaliadores. Foi constatado que os avaliadores P3, P5, P6, P10 e P12 geravam a maior fonte de interação entre avaliador e amostra e foram descartados. As Figura 25 e 26 ilustram o gráfico de valor F e MSE respectivamente.

Figura 25 – Valor F para verificar a habilidade de um avaliador encontrar diferenças entre amostras para cada atributo.

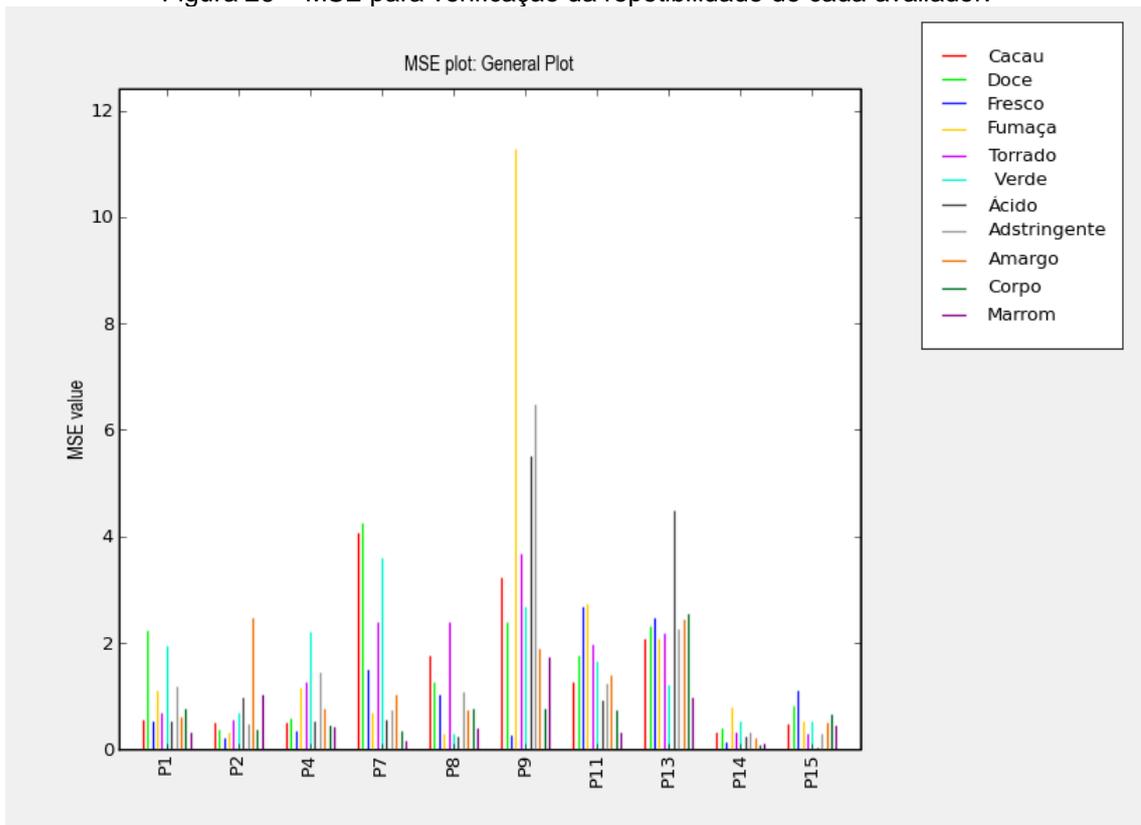


Fonte: Autoria própria.

O gráfico da Figura 25 é baseado na hipótese em que não há diferença entre os produtos, portanto o p valor deve ser significativo. O valor F pode ser usado para verificar a habilidade de cada avaliador em detectar diferenças entre as amostras por atributo. De modo geral quanto maior o valor F, melhor é a capacidade de um avaliador usar um atributo para discriminar os produtos (TOMIC et al., 2007). O ganho em utilizar o PanelCheck está justamente na compressão dos dados para a visualização, neste caso cada barra vertical representa uma tabela de ANOVA.

Os melhores avaliadores conseguiram utilizar cinco atributos para distinguir as amostras (P2, P9 e P14) ao nível de significância de 5%. Já o avaliador P7 utilizou apenas o corpo e a cor marrom para distinguir as amostras.

Figura 26 – MSE para verificação da repetibilidade de cada avaliador.

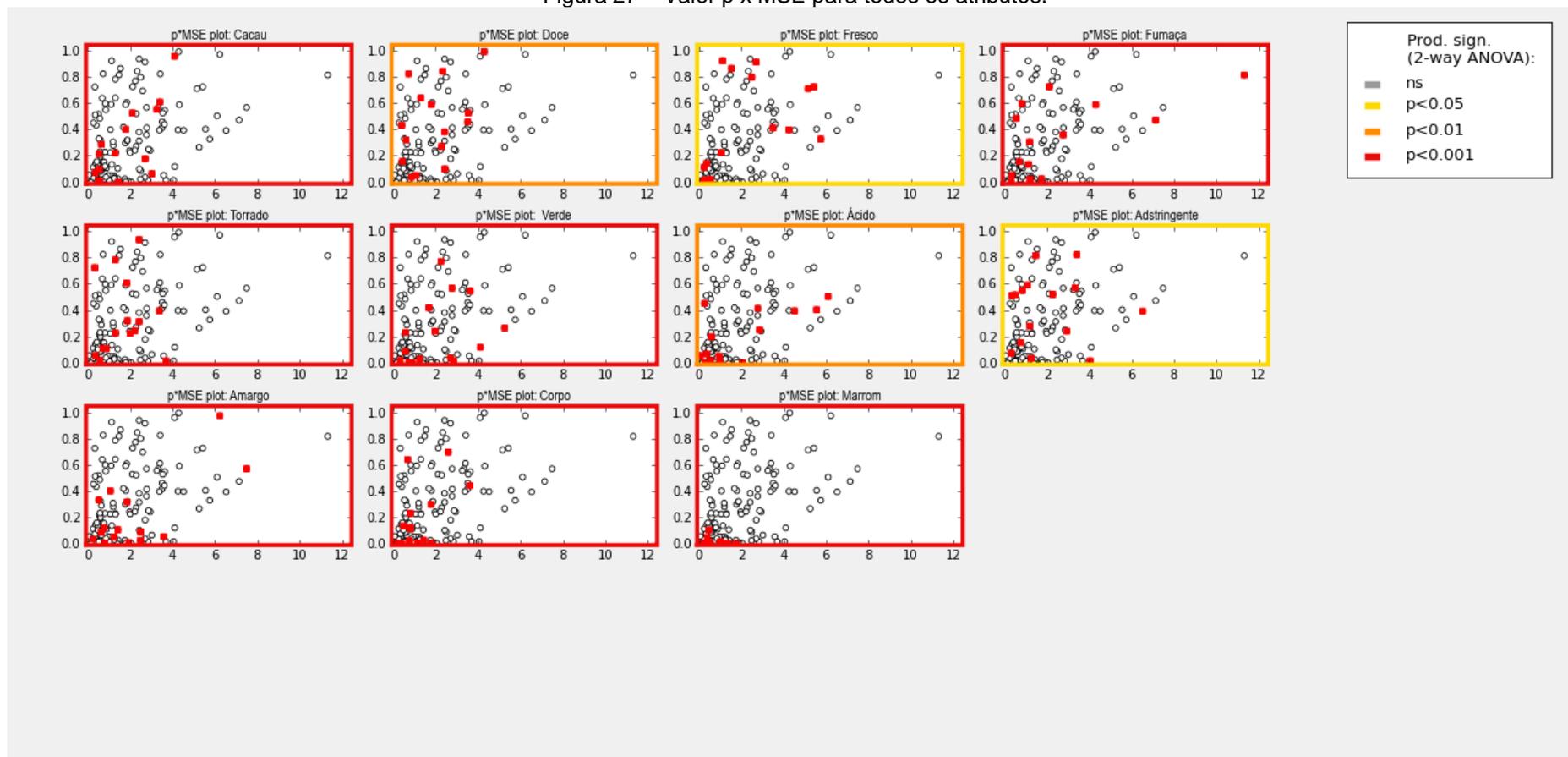


Fonte: Autoria própria.

O MSE fornece uma relação direta da repetibilidade do avaliador. Este valor representa uma estimativa da variância residual por avaliador em relação a cada atributo baseado na média das replicatas de todos os produtos. Quanto menor o valor de MSE melhor a repetibilidade do avaliador frente a este atributo. Portanto os avaliadores P14 e P15 foram os que melhor se repetiram (Figura 26) (TOMIC et al., 2007). É válido ressaltar que a repetibilidade não é aferida entre produtos e sim por produto. Caso um avaliador assinala sempre a mesma região da escala para um atributo independentemente do produto (não sabe utilizar o atributo para discriminar os produtos) provavelmente este terá baixo MSE.

A Figura 27 é uma análise complementar para visualizar a relação entre a capacidade de o avaliador enxergar diferenças entre as amostras (p valor) e a repetibilidade do mesmo (MSE). Sugere-se então que os gráficos da Figura 25 e 26 devem ser avaliados de forma conjunta.

Figura 27 – Valor p x MSE para todos os atributos.

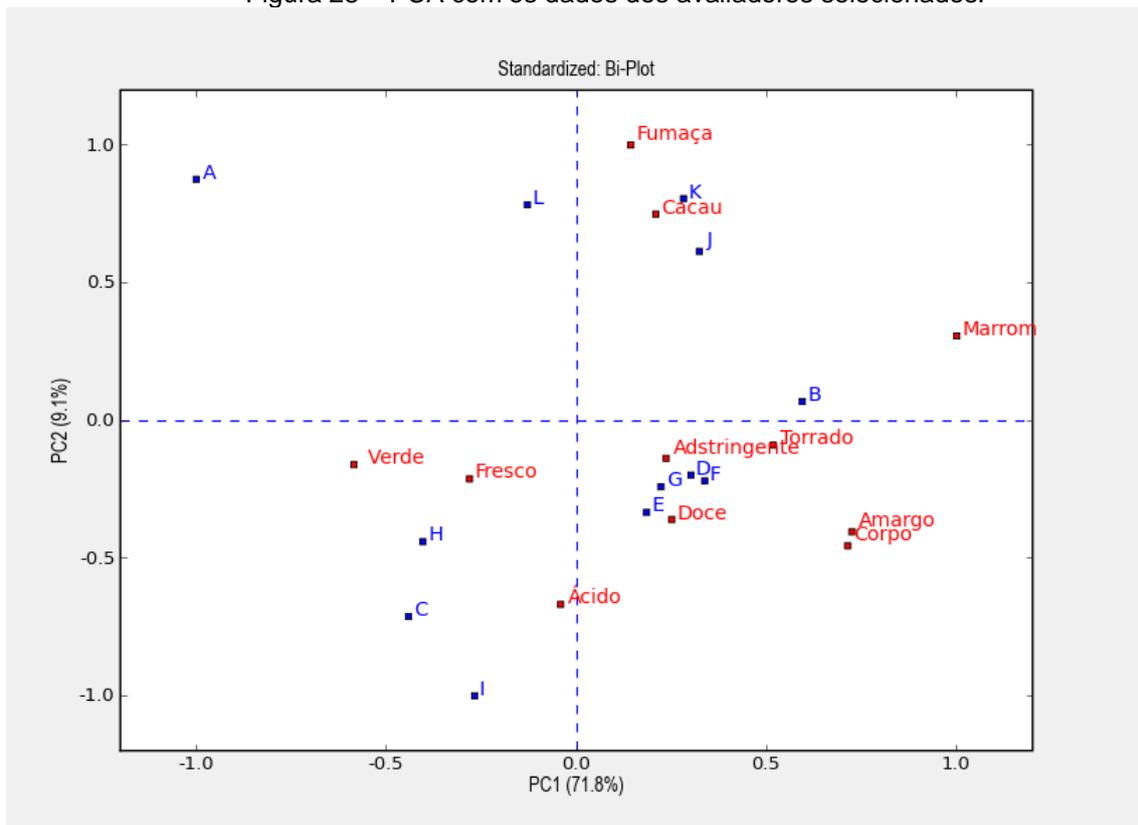


Fonte: Autoria própria.

Nos gráficos da Figura 27 cada ponto em vermelho representa o atributo para um avaliador e a borda do gráfico o nível de significância possível da análise. Neste tipo de gráfico a situação ideal é que os avaliadores se encontrem na origem do gráfico (menor p valor e MSE possível). Observa-se que o atributo com melhor repetibilidade e discriminação das amostras foi a cor marrom. Os valores numéricos de valor F, p valor e MSE estão dispostos no Apêndice O.

Com o banco de dados formado pelos avaliadores selecionados foi possível plotar os gráficos da PCA e aranha dispostos nas Figuras 28 e 29 respectivamente.

Figura 28 – PCA com os dados dos avaliadores selecionados.



Fonte: Autoria própria.

Duas PCs foram suficientes para acumular 80,9% da variância total. Em relação a primeira PC os produtos C, I, e H formam um grupo de produtos que estão mais associados aos atributos odor verde, odor fresco e sabor ácido. Já os produtos E, G, D, F, B podem ser discriminados principalmente pelo sabor adstringente, odor torrado e odor doce. Os produtos L, K e J podem ser descritos pelos atributos odor de cacau e odor de fumaça. Por fim, o produto A apresentou-se como o mais diferente dos 12 produtos.

O produto B é o que possui a cor mais escura (provavelmente maior grau de torra) e o café A o mais claro. Este fato pode ser observado pela classificação dos mesmos em relação a cor marrom em PC1. O produto B possui projeção mais próxima do atributo cor marrom e o produto A mais distante. Também é possível observar que alguns produtos se assemelham como é o caso dos produtos E, G, D e F, portanto, geraram dificuldades para os avaliadores distingui-los. Estas observações corroboram com os dados da Tabela 3 onde os produtos E, G, D e F são blends de torra escura.

Para identificar quais produtos diferem entre si com nível de significância de 5% foi realizado teste de Tukey com as médias utilizadas no gráfico aranha dos avaliadores selecionados. Os atributos odor fresco e odor doce não apresentaram diferença significativa para a discriminação dos produtos, a Tabela 11 dispõem os valores por atributo. Este fato indica que este atributo foi o mais difícil de ser usado pelos avaliadores ou não existem diferenças entre os produtos para esse atributo

Pelo teste de Tukey, um maior número de diferenças entre produtos foi observado pelos atributos odor verde, sabor amargo, corpo e cor marrom. Odor de cacau e sabor adstringente apresentaram separação intermediária dos produtos diferenciadas em três grupos. Odor de fumaça, odor torrado e sabor ácido apresentaram pouca diferença entre produtos pois apresentaram apenas dois grupos diferentes.

Tabela 11 – Teste de Tukey para comparação das médias entre os 12 produtos avaliados pelo PDQ.

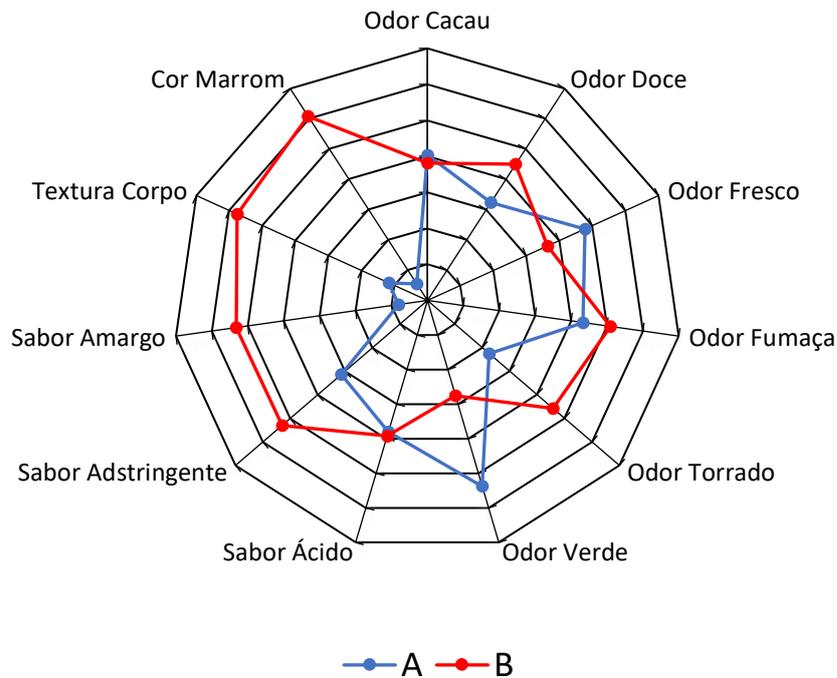
Produto	Odor Cacau	Odor Doce	Odor Fresco	Odor Fumaça	Odor Torrado	Odor Verde	Sabor Ácido	Sabor Adstringente	Sabor Amargo	Textura Corpo	Cor Marrom
A	2,18 ^{abc}	2,95 ^a	2,8 ^a	2,52 ^{ab}	3,59 ^b	3,36 ^{cd}	2,80 ^a	1,84 ^b	2,99 ^e	2,65 ^e	3,60 ^g
B	2,66 ^{abc}	3,48 ^a	1,95 ^a	3,24 ^a	4,99 ^a	1,15 ^a	2,73 ^a	3,57 ^c	6,24 ^a	5,27 ^b	7,59 ^b
C	2,11 ^{abc}	2,82 ^a	2,97 ^a	2,31 ^{ab}	4,11 ^{ab}	3,41 ^{cd}	4,56 ^b	2,38 ^{ab}	4,60 ^c	4,04 ^{cd}	4,82 ^c
D	2,91 ^{ab}	3,58 ^a	2,33 ^a	2,78 ^a	5,04 ^a	1,66 ^{ab}	3,16 ^{ab}	2,87 ^{ac}	5,97 ^{ab}	5,09 ^{ab}	7,26 ^{ab}
E	1,98 ^{ac}	2,99 ^a	2,30 ^a	2,27 ^{ab}	5,18 ^a	2,25 ^{abce}	2,77 ^a	2,87 ^{ac}	5,90 ^{ab}	5,13 ^{ab}	6,94 ^{ab}
F	2,97 ^{ab}	3,56 ^a	2,35 ^a	2,37 ^{ab}	5,26 ^a	1,80 ^{ab}	2,66 ^a	2,77 ^{abc}	5,58 ^{abd}	4,98 ^{ab}	7,09 ^{ab}
G	3,00 ^{ab}	3,65 ^a	2,21 ^a	1,59 ^{ab}	4,88 ^{ab}	1,82 ^{ab}	3,00 ^{ab}	2,58 ^{abc}	6,08 ^a	5,1 ^{ab}	6,66 ^{af}
H	1,53 ^c	2,35 ^a	3,2 ^a	1,66 ^{ab}	4,17 ^{ab}	4,03 ^d	2,72 ^a	2,21 ^{ab}	4,62 ^{cd}	3,99 ^c	5,63 ^{de}
I	2,19 ^{abc}	2,90 ^a	2,98 ^a	1,11 ^b	3,53 ^b	3,16 ^{cde}	3,13 ^{ab}	2,42 ^{ab}	4,55 ^c	4,32 ^{acd}	5,36 ^{cd}
J	3,39 ^b	3,47 ^a	2,58 ^a	2,50 ^a	4,61 ^{ab}	1,56 ^a	2,54 ^a	2,53 ^{ab}	5,75 ^{ab}	4,89 ^{abd}	7,18 ^{ab}
K	3,30 ^{ab}	3,45 ^a	2,97 ^a	2,71 ^{ab}	4,83 ^{ab}	1,87 ^{abe}	2,71 ^a	3,12 ^{ac}	5,46 ^{abcd}	4,93 ^{ab}	7,01 ^{ab}
L	2,97 ^{ab}	2,85 ^a	2,73 ^a	2,09 ^{ab}	4,51 ^{ab}	2,91 ^{bcde}	2,52 ^a	2,61 ^{abc}	5,06 ^{bcd}	3,8 ^c	6,22 ^{ef}

Legenda: Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença ao nível de significância de 5%.

Fonte: Autoria própria.

Outra forma de visualizar a intensidade dos atributos por produto é o gráfico aranha. Com a média dos avaliadores selecionados e normalizadas pode-se visualizar tal relação para os produtos A e B (considerados os mais distintos) na Figura 29 e em relação a todos os produtos no Apêndice P.

Figura 29 – Gráfico aranha dos produtos A e B.



Fonte: Autoria própria.

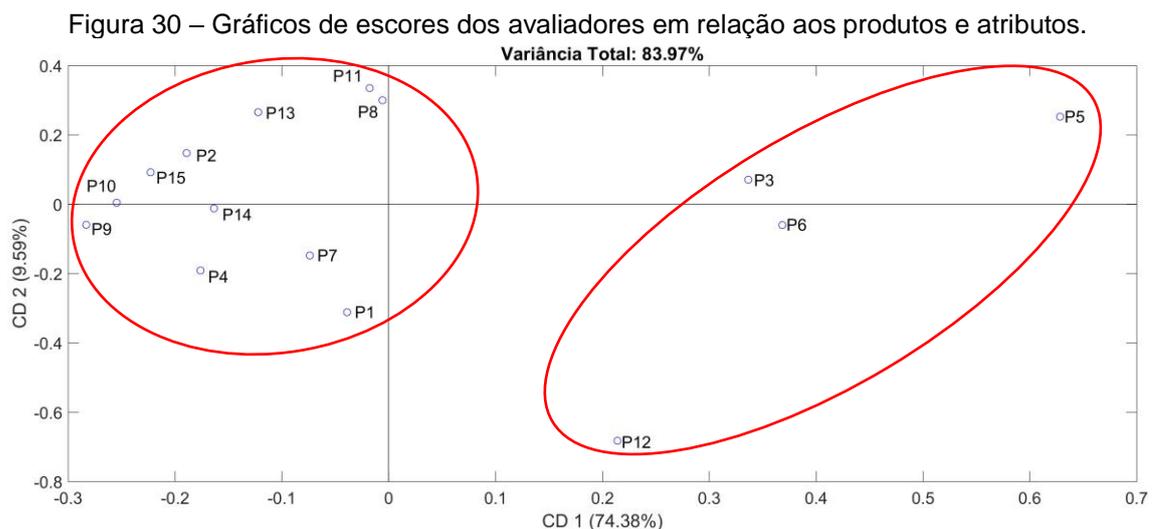
Os resultados do gráfico da Figura 29 sugerem que a cor marrom, corpo da bebida, sabor amargo, sabor adstringente e odor torrado são atributos que caracterizam as amostras parecidas com o produto B, de forma antagonista, atributos como odor verde e odor fresco conferem do produto A. Esta observação concorda com o gráfico da PCA (Figura 28) pois em PC1 positivo e PC2 negativo são encontrados os mesmos atributos citados para descrever o produto B com exceção da cor marrom.

Apesar da separação e classificação dos produtos, a análise pelo PanelCheck sugere a necessidade de um maior tempo de treinamento com o objetivo de melhorar o consenso do grupo e a repetibilidade dos avaliadores.

5.3.2.2. ComDim

5.3.2.2.1 Seleção dos Avaliadores

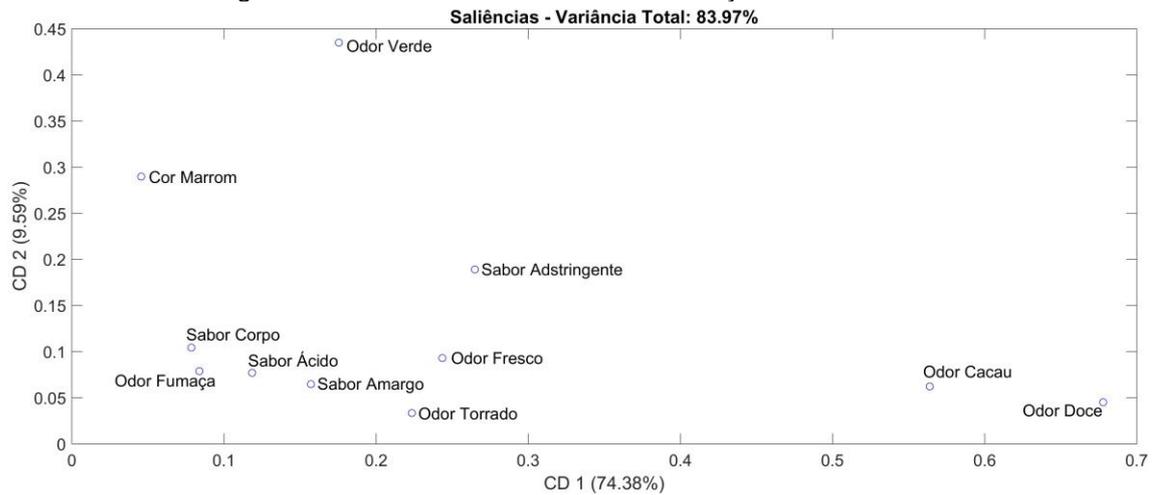
Ao utilizar o ComDim, é possível observar a dispersão do painel em relação a todos os produtos e todos os atributos em apenas um gráfico de escores (CD1 x CD2) conforme a Figura 30. Portanto, são formadas 11 tabelas (atributos) com dimensão de 15 (avaliadores) x 12 (produtos). Cinco CDs foram suficientes para acumular 95,8% da variância total.



Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar que os avaliadores P3, P5, P6 e P12 fogem do consenso do grupo em relação a CD1 e CD2 (83,97% de variância). Para avaliar quais atributos contribuíram mais para a falta de consenso deve ser analisado o gráfico das saliências (Figura 31). A falta de consenso está relacionada principalmente com os atributos de odor doce e cacau, uma vez que, os mesmos apresentam maior saliência (peso) na composição da CD1 conforme a Figura 31. Uma maior saliência de uma tabela na CD significa que este atributo foi usado de forma distinta entre os avaliadores distanciando-os do consenso. Se um atributo foi utilizado da mesma forma por todos os avaliadores (consenso do grupo) este irá gerar baixa dispersão dos dados em uma mesma CD e conseqüentemente uma baixa saliência.

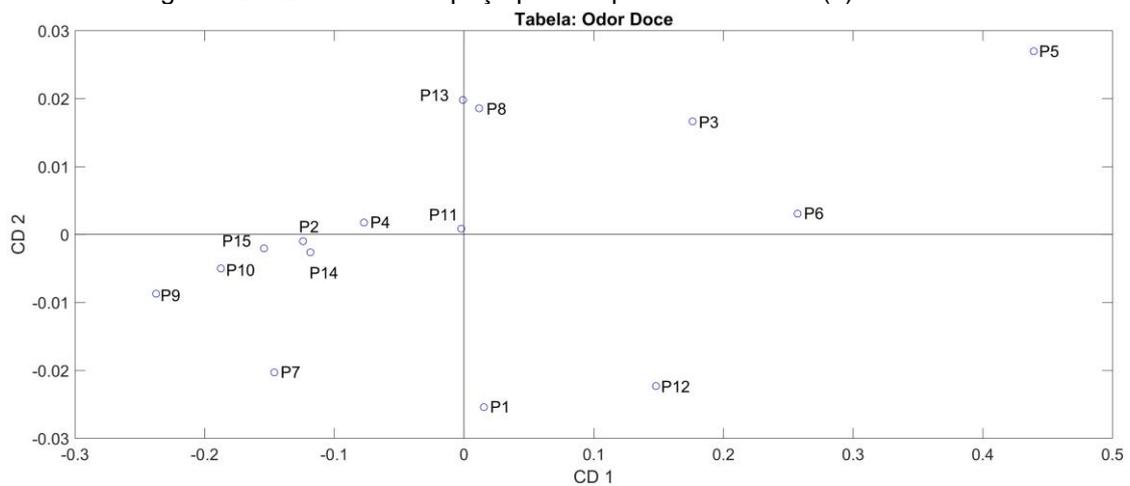
Figura 31 – Saliência dos atributos em relação a CD1 e CD2.



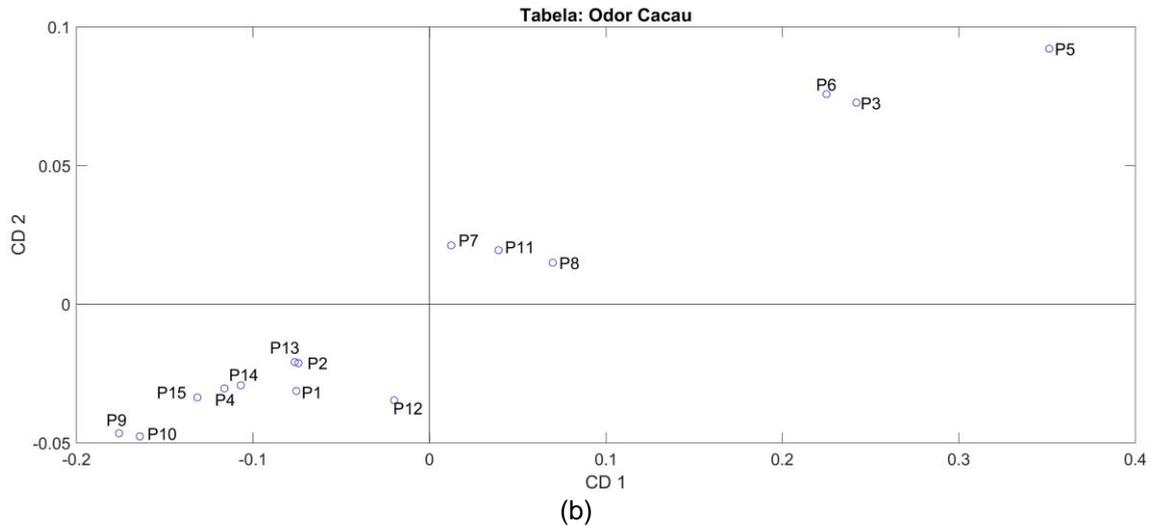
Fonte: Autoria própria.

No gráfico de escores do espaço privado de cada atributo (Figura 32) é possível identificar os avaliadores que mais se afastam do consenso em um determinado atributo e necessitam de mais treinamento. Os escores do espaço privado para o odor doce e odor de cacau (Figuras 32 (a) e 32(b) respectivamente) confirmam que, por exemplo, o avaliador P5 é o que mais se afasta do consenso do grupo devido a estes atributos. Os avaliadores P3 e P6 também tem problemas com os dois atributos, por outro lado, o avaliador P12 afasta-se do consenso apenas no atributo odor doce.

Figura 32 – Escores do espaço privado para o odor doce (a) e odor de cacau.



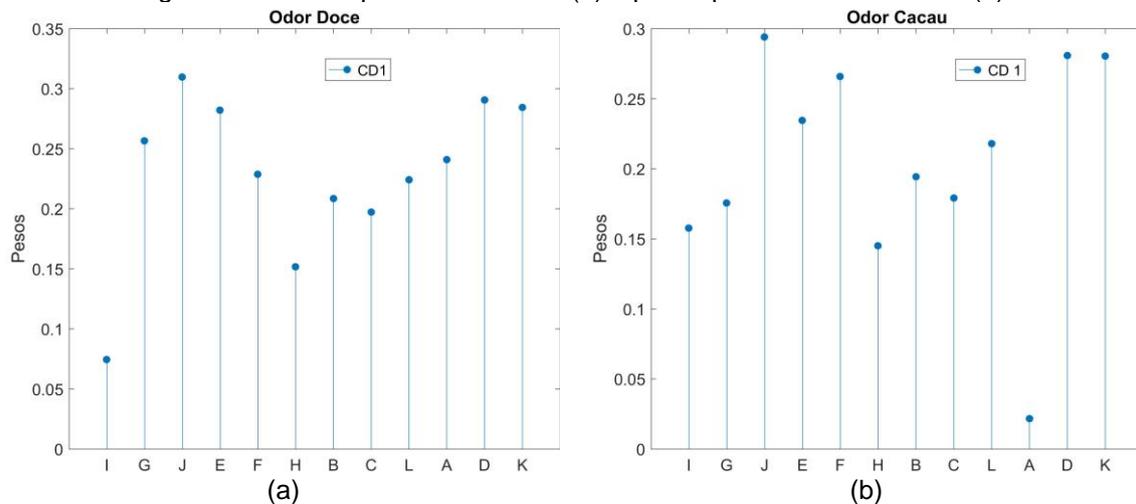
(a)



Fonte: Autoria própria.

Os pesos (*loadings*) do espaço privado (Figuras 33) explicam o comportamento das notas de um avaliador em relação à média do grupo, por exemplo, se o avaliador estiver no quadrante positivo da CD1 e o respectivo peso do produto for positivo, significa que existe um afastamento positivo em relação à média do painel. Caso o avaliador esteja em CD1 negativa para peso positivo significa que o avaliador se afasta da média do grupo com notas menores. Se o peso for negativo a relação se mantém, contudo, de forma inversa.

Figura 33 – Pesos para o odor doce (a) e pesos para o odor de cacau (b).



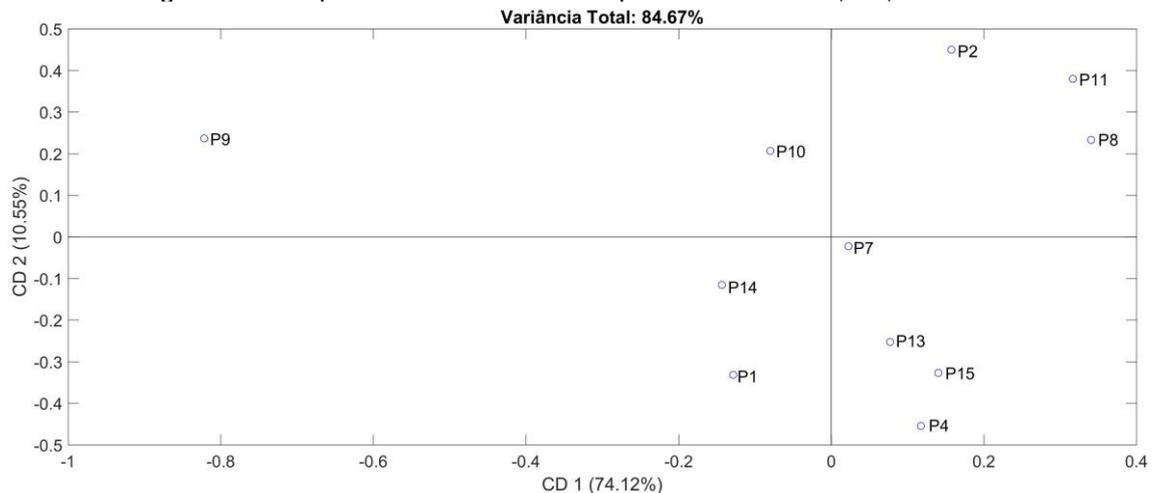
Fonte: Autoria própria.

Observando que todos os pesos das Figuras 33 (a) e 33 (b) são positivos mantém-se a relação direta da disposição dos avaliadores em relação à média do grupo. Também pode-se verificar que quanto maior o peso do produto maior a falta

de consenso entre os avaliadores, portanto, o produto I em relação ao odor doce foi o que obteve maior consenso do grupo, já em relação ao odor de cacau foi o produto A.

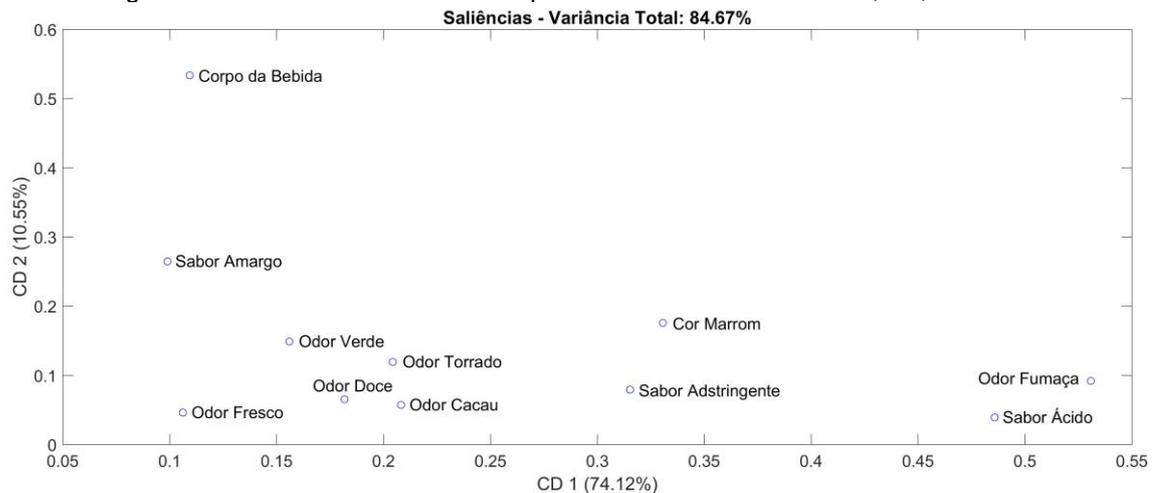
Com o objetivo de selecionar os avaliadores que obtiveram maior consenso em relação ao grupo foram retiradas as notas dos avaliadores P3, P5, P6 e P12 do banco de dados. Uma nova análise do ComDim foi realizada e os gráficos de escores e saliências podem ser observados nas Figuras 34 e 35.

Figura 34 – Dispersão dos avaliadores após retirada de P3, P5, P6 e P12.



Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – Gráfico das saliências após retirar os avaliadores P3, P5, P6 e P12.

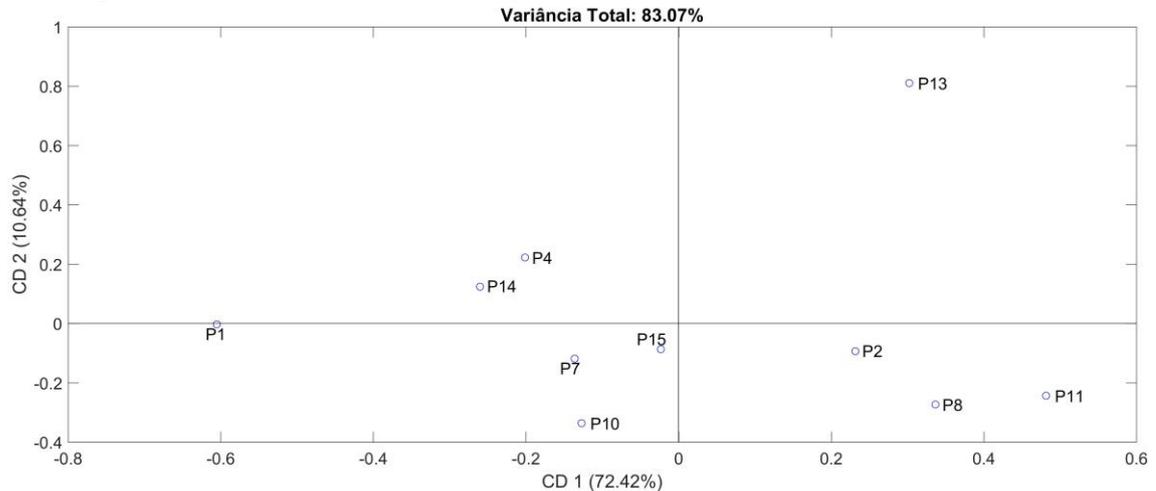


Fonte: Autoria própria.

Uma variância total de 96,04% foi explicada com 5 CDs. Nesta segunda análise do ComDim pode-se observar que o avaliador P9 ainda se distancia (Figura 34) do consenso do grupo. Na Figura 35, pode-se observar que os atributos (odor de cacau e odor doce) que geraram dispersão dos avaliadores na primeira análise agora

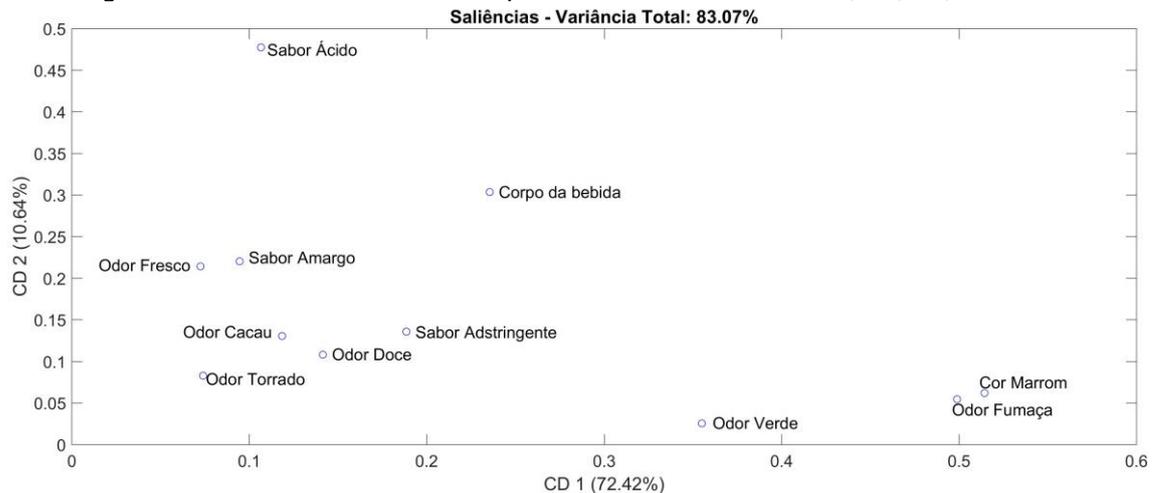
encontram-se com baixa saliência em CD1, ou seja, os avaliadores eliminados na primeira análise realmente interferiam no consenso do grupo. Devido à falta de consenso do avaliador P9 uma terceira análise do ComDim foi realizada sem os dados dos avaliadores P3, P5, P6, P9 e P12. As Figuras 36 e 37 ilustram os gráficos dos escores e saliências respectivamente.

Figura 36 – Dispersão dos escores após retirar os avaliadores P3, P5, P6, P9 e P12.



Fonte: Autoria própria.

Figura 37 – Gráfico das saliências após retirar os avaliadores P3, P5, P6, P9 e P12.



Fonte: Autoria própria.

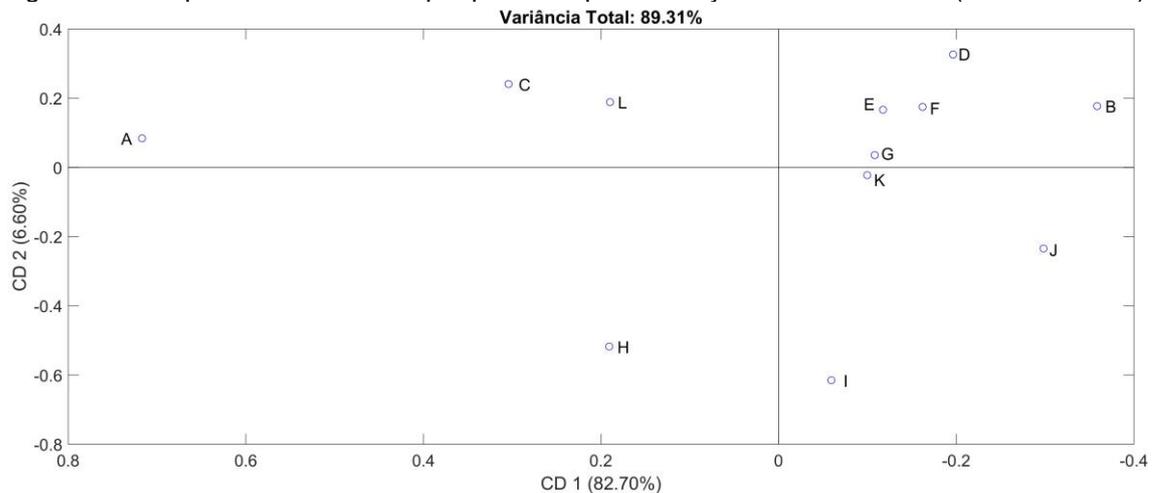
A variância total de 96,25% foi explicada com 5 CDs. Apesar do avaliador P13 se distanciar do grupo (Figura 36) seu descolamento é majoritariamente em CD2 que carrega apenas 10,64% de variância. Apesar do atributo sabor ácido ter menos influência nesta nova análise em relação a CD 1, a saliência odor de fumaça que é responsável por grande parte da variância em relação a CD1 na segunda análise

permaneceu como uma das maiores saliências em CD1 na terceira análise. Este fato sugere que eliminar outros avaliadores não irá garantir um melhor consenso do grupo. Outra consideração é um número final de avaliadores significativo e que corrobore com a literatura (ALBERT et al., 2011; DUTCOSKY, 2013). Portanto, o grupo final para a descrição dos produtos seguiu com 10 avaliadores (P1, P2, P4, P7, P8, P11, P12, P13, P14 e P15).

5.3.2.2.2. Descrição dos produtos

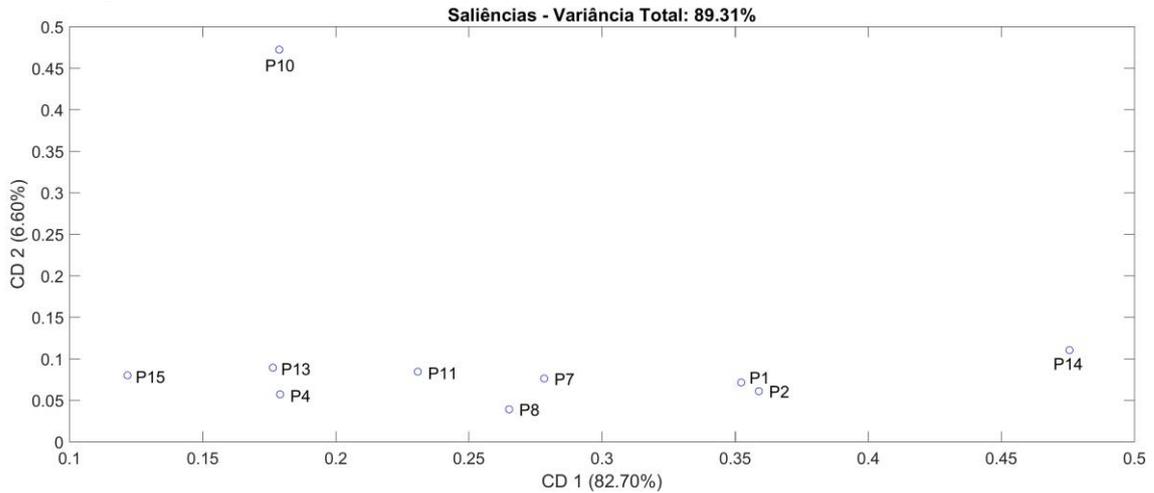
Nesta nova análise o ComDim foi utilizado para discriminar os produtos. Portanto, foram formadas 10 tabelas (avaliadores selecionados) com dimensões de 12 (produtos) x 11 (atributos). As Figura 38 contém o gráfico dos escores e o gráfico das saliências respectivamente.

Figura 38 – Dispersão dos escores por produto após a seleção dos avaliadores (10 avaliadores).



Fonte: Autoria própria.

Figura 39 – Gráfico das saliências após retirar os avaliadores P3, P5, P6, P9 e P12.

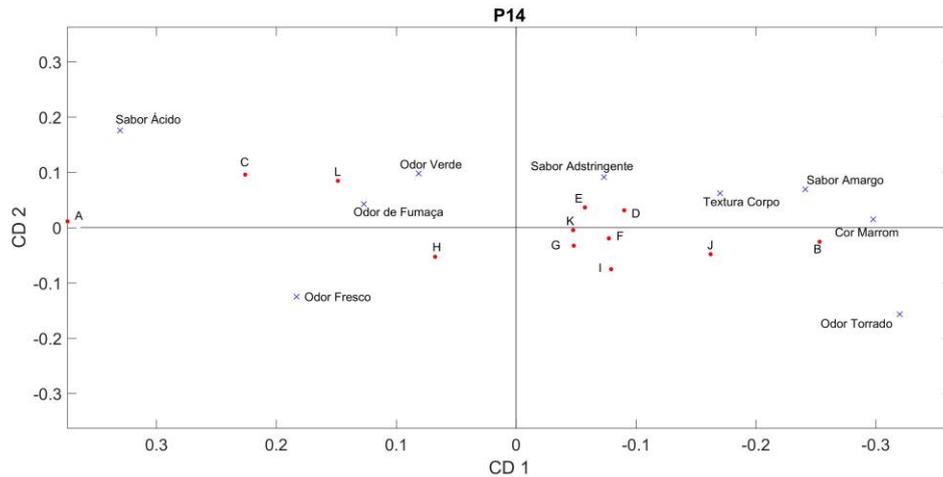


Fonte: Autoria própria.

Cinco CDs foram suficientes para acumular 95,6% da variância total. Ao observar a Figura 38 as amostras A e B ocupam as extremidades em CD1, ou seja, são as amostras mais diferentes do conjunto. Um comportamento similar pode ser observado no gráfico da PCA da Figura 28. Tanto na PCA como no ComDim os produtos A e B possuem suas projeções nas extremidades em PC1 e CD1, ou seja, são os produtos mais distintos do conjunto.

É possível observar que os produtos 100% arábica (Tabela 5), A, C e H, possuem projeções negativas tanto em PC1 como em CD1 independentemente do grau de torra como o produto C que possui torra escura. O produto I apesar de ser 100% arábica possui escore positivo, porém de baixa intensidade em CD 1. O produto L possui projeção em PC1 e CD1 quase próxima a origem. Sugere-se, então, que apesar de ser um *blend* o mesmo pode conter um alto teor de café arábica. Os produtos K, J, E, G, D, F, e B formam um segundo grupo com projeções positivas tanto em PC1 e CD1 e possuem características parecidas de torra e *blend* (Tabela 5). Devido a projeção com maior escore em PC1 e CD1 ser do produto B há a indicação de que este possa ter o maior teor de café robusta em sua composição quando comparado com os demais produtos do conjunto.

Figura 40 – Influência dos pesos na separação das amostras para o avaliador P14.



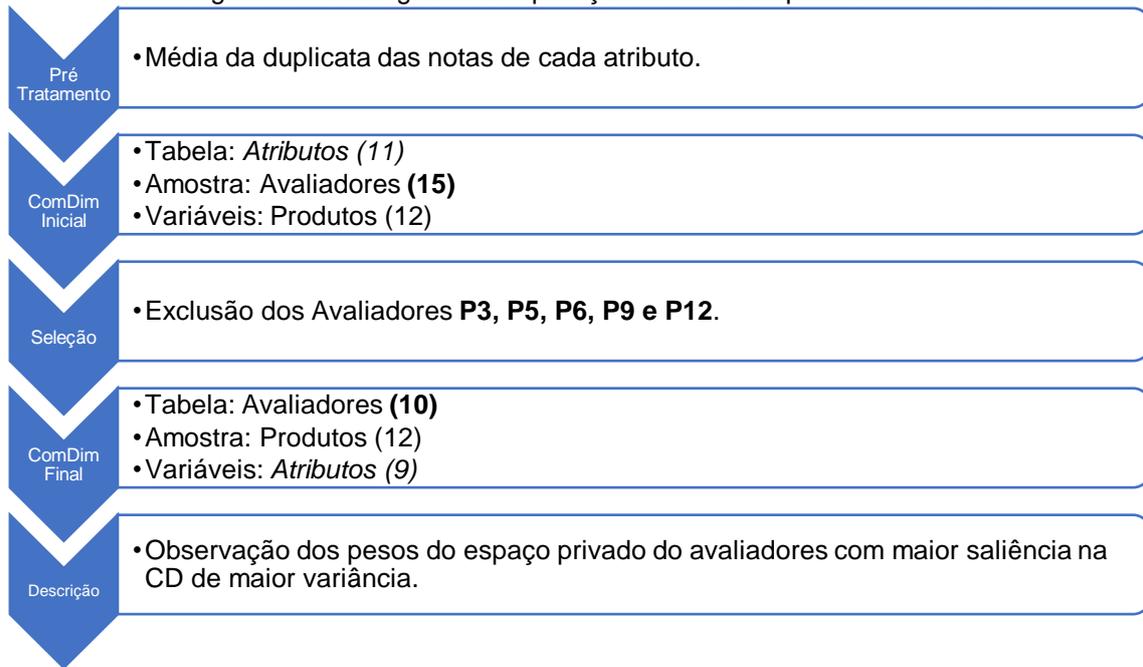
Fonte: Autoria própria.

O gráfico de saliências (Figura 39) indica que o avaliador P14 é o que mais influência na dispersão dos produtos em CD1. Com os pesos do espaço privado é possível plotar um gráfico biplot conforme a Figura 40 para o avaliador P14.

Portanto, para o avaliador P14 os produtos A, C, L e H foram separados dos demais produtos pela alta intensidade dos atributos odor fresco, odor verde, odor de fumaça e sabor ácido em relação a CD1. Destaca-se que acidez mais elevada é uma característica esperada para o café arábica. Já os produtos G, K, E, D, F, I, J e B foram separados com atributos sabor adstringente, corpo da bebida, odor de torrado, sabor amargo e cor marrom mais intensos em relação a CD1. Adstringência e sabor amargo são características comuns do café robusta.

O fluxograma da Figura 41 resume o roteiro sugerido pelos autores para o processamento do PDQ pela análise do ComDim.

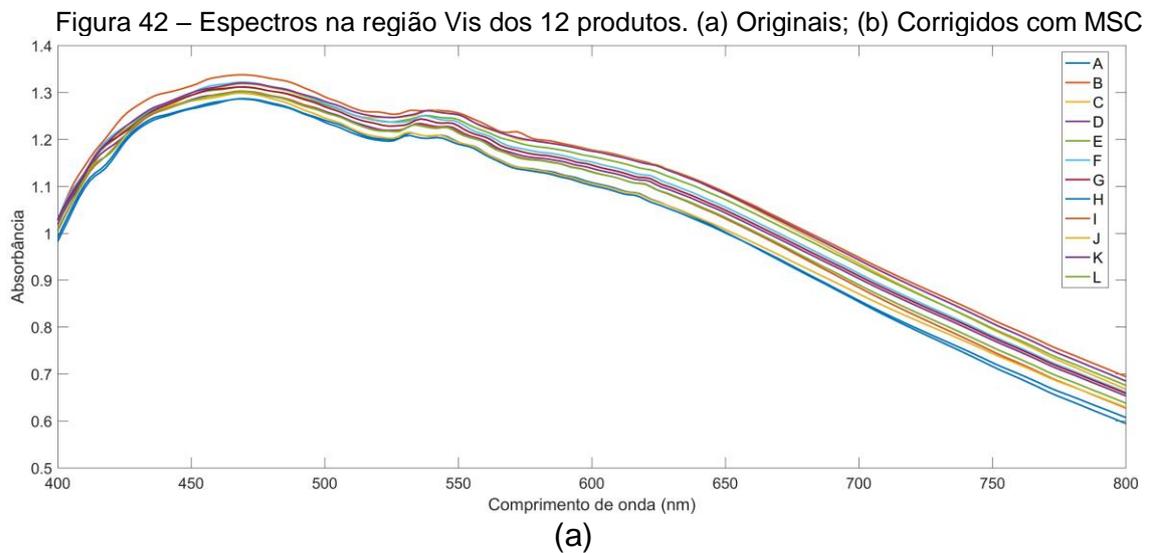
Figura 41 – Fluxograma de aplicação do ComDim para dados de PDQ.

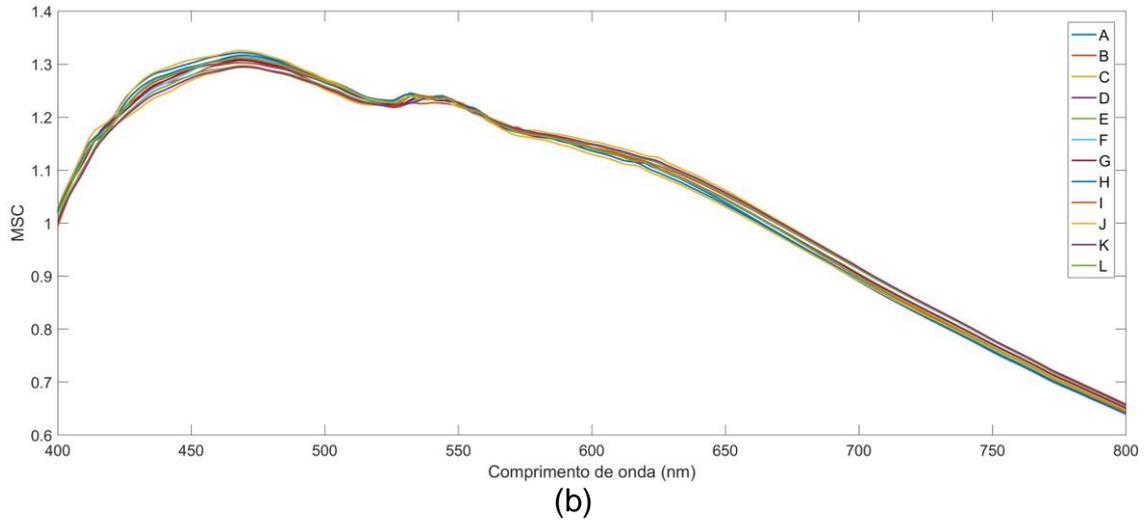


Fonte: Autoria própria.

5.4. Tratamento dos Espectros Vis-NIR

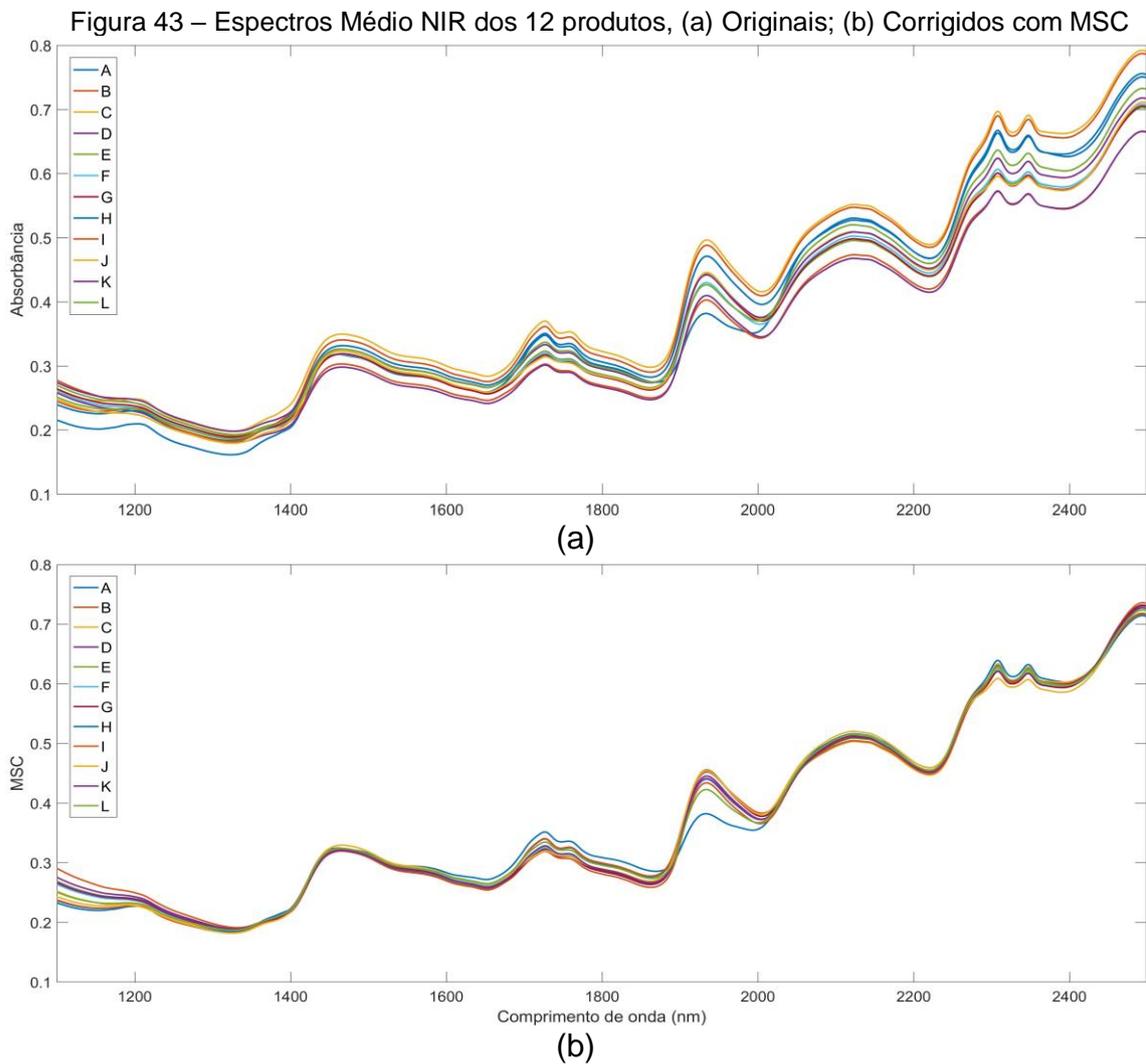
A média das triplicatas dos espectros Vis originais e corrigidos pelo MSC podem ser observados nas Figura 42 (a) e (b).





Fonte: Autoria própria.

A média das triplicatas dos espectros NIR originais e corrigidos pelo MSC podem ser observados nas Figura 43 (a) e (b).



Fonte: Autoria própria.

5.5. Língua Eletrônica

Para verificar a capacidade dos sensores em distinguir as amostras foi realizado a ANOVA e Tukey. Os dados contidos na Tabela 12 e Tabela 13 são as médias dos sistemas de sensores 1 e 2 respectivamente com o teste de Tukey onde letras iguais na mesma linha não indicam diferença significativa dos produtos com 5% de significância.

Observa-se que para os sensores S18 e S21 não houve diferença significativa ($p > 0,05$) para todos os produtos. O sensor S1 foi capaz de distinguir apenas os produtos J e H. Os sensores S6, S9 e S15 identificaram dois grupos de produtos distintos. Os sensores S2, S16, S17, S22, S32, S36 e S37 identificaram três grupos distintos. Os sensores S3, S7, S10, S11, S29, S31 identificaram quatro grupos distintos. Os sensores S4, S5, S8, S12, S20, S23, S25, S27, S28, S30, S34, S38, S39 e S40 identificaram cinco grupos distintos. Os sensores S13, S14, S19, S24 e S26 identificaram seis grupos distintos. O sensor S35 identificou 7 grupos de cafés diferentes e o sensor S33 foi o sensor que diferenciou o maior número de produtos formando 8 grupos. Nenhuma replicata entre os sensores foi capaz de identificar os mesmos grupos de café.

Tabela 12 – Teste de Tukey para comparação das médias entre os 12 produtos analisados pela língua eletrônica (Sistema 1).

Produto	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
S1	0,1495 ^{ab}	0,1414 ^{ab}	0,1438 ^{ab}	0,1319 ^{ab}	0,1228 ^{ab}	0,1257 ^{ab}	0,1355 ^{ab}	0,1520 ^b	0,1405 ^{ab}	0,1195 ^a	0,1434 ^{ab}	0,1392 ^{ab}
S2	0,0686 ^{bc}	0,0540 ^{ab}	0,0546 ^{ab}	0,0343 ^a	0,0350 ^a	0,0345 ^a	0,0405 ^a	0,0847 ^c	0,0545 ^{ab}	0,0347 ^a	0,0477 ^{ab}	0,0511 ^{ab}
S3	0,1478 ^{cd}	0,1453 ^{cd}	0,1355 ^{ac}	0,1199 ^{ab}	0,1140 ^b	0,1158 ^b	0,1257 ^{ab}	0,1595 ^d	0,1352 ^{ac}	0,1196 ^{ab}	0,1373 ^{ac}	0,1316 ^{abc}
S4	0,0522 ^{de}	0,0463 ^{ac}	0,0487 ^{cde}	0,0412 ^b	0,0419 ^{ab}	0,0420 ^{ab}	0,0449 ^{abc}	0,0536 ^e	0,0480 ^{cd}	0,0426 ^{ab}	0,0466 ^{ac}	0,0462 ^{abc}
S5	0,1460 ^a	0,1443 ^a	0,1429 ^a	0,1284 ^{bde}	0,1224 ^b	0,1237 ^b	0,1317 ^{bcde}	0,1471 ^a	0,1408 ^{ace}	0,1254 ^{bd}	0,1428 ^{ac}	0,1366 ^{acde}
S6	0,1988 ^{ab}	0,2013 ^{ab}	0,1841 ^{ab}	0,1659 ^a	0,1566 ^a	0,1588 ^a	0,1699 ^{ab}	0,2189 ^b	0,1833 ^{ab}	0,1612 ^a	0,1887 ^{ab}	0,2017 ^{ab}
S7	0,2185 ^b	0,2179 ^b	0,2046 ^{bcd}	0,1836 ^{ac}	0,1756 ^a	0,1764 ^a	0,1894 ^{acd}	0,2230 ^b	0,2037 ^{bcd}	0,1800 ^a	0,2099 ^{cd}	0,1954 ^{acd}
S8	0,0887 ^{ce}	0,0865 ^{ce}	0,0763 ^{bc}	0,0549 ^{ad}	0,0483 ^a	0,0485 ^a	0,0603 ^{abd}	0,0977 ^e	0,0739 ^{bcd}	0,0518 ^a	0,0788 ^{bce}	0,0654 ^{abd}
S9	0,1103 ^{ab}	0,0878 ^a	0,0865 ^a	0,0828 ^a	0,0869 ^a	0,0850 ^a	0,0845 ^a	0,1289 ^b	0,0858 ^a	0,1003 ^{ab}	0,0843 ^a	0,0844 ^a
S10	0,0620 ^{cd}	0,0576 ^{bcd}	0,0523 ^{abc}	0,0417 ^a	0,0418 ^a	0,0408 ^a	0,0461 ^{ab}	0,0695 ^d	0,0528 ^{abc}	0,0430 ^a	0,0503 ^{abc}	0,0499 ^{abc}
S11	0,1748 ^{ab}	0,1676 ^{bc}	0,1887 ^d	0,1763 ^a	0,1764 ^a	0,1744 ^{ab}	0,1803 ^{ad}	0,1652 ^c	0,1774 ^a	0,1783 ^a	0,1766 ^a	0,1743 ^{ab}
S12	0,1754 ^{cd}	0,1709 ^{cd}	0,1693 ^{cd}	0,1508 ^{ab}	0,1463 ^a	0,1462 ^a	0,1561 ^{abe}	0,1791 ^d	0,1632 ^{bce}	0,1509 ^{ab}	0,1669 ^{cde}	0,1554 ^{abe}
S13	0,2437 ^{def}	0,2476 ^{ef}	0,2178 ^{acde}	0,1940 ^{abc}	0,1815 ^b	0,1859 ^{ab}	0,2017 ^{abc}	0,2714 ^f	0,2191 ^{acde}	0,1889 ^{ab}	0,2264 ^{cde}	0,2121 ^{abcd}
S14	0,2554 ^{def}	0,2592 ^{ef}	0,2342 ^{acde}	0,2094 ^{abc}	0,2005 ^b	0,2028 ^{ab}	0,2167 ^{abc}	0,2850 ^f	0,2335 ^{acde}	0,2058 ^{ab}	0,2397 ^{cde}	0,2262 ^{abcd}
S15	0,1537 ^{ab}	0,1540 ^{ab}	0,1637 ^a	0,1560 ^{ab}	0,1566 ^{ab}	0,1541 ^{ab}	0,1591 ^a	0,1410 ^b	0,1578 ^a	0,1574 ^a	0,1636 ^a	0,1542 ^{ab}
S16	0,1989 ^{bc}	0,1967 ^{abc}	0,1853 ^{abc}	0,1625 ^{ab}	0,1537 ^a	0,1558 ^{ab}	0,1682 ^{ab}	0,2181 ^c	0,1804 ^{abc}	0,1614 ^{ab}	0,1855 ^{abc}	0,1915 ^{abc}
S17	0,0776 ^a	0,0806 ^a	0,0910 ^{ac}	0,1175 ^b	0,1248 ^b	0,1220 ^b	0,1114 ^{bc}	0,0789 ^a	0,0787 ^a	0,1211 ^b	0,0774 ^a	0,0861 ^{ac}
S18	0,0169 ^a	0,0098 ^a	0,0089 ^a	0,0054 ^a	0,0050 ^a	0,0051 ^a	0,0070 ^a	0,0120 ^a	0,0077 ^a	0,0065 ^a	0,0064 ^a	0,0108 ^a
S19	0,0340 ^f	0,0260 ^{bcd}	0,0323 ^{ef}	0,0223 ^{abc}	0,0221 ^{abc}	0,0197 ^a	0,0245 ^{abcd}	0,0287 ^{de}	0,0263 ^{cd}	0,0214 ^{ab}	0,0274 ^{de}	0,0213 ^{ab}
S20	0,2044 ^{de}	0,1967 ^{acde}	0,2076 ^e	0,1863 ^{ab}	0,1814 ^b	0,1810 ^b	0,1925 ^{abcd}	0,1971 ^{acde}	0,1984 ^{acde}	0,1865 ^{ab}	0,2007 ^{cde}	0,1905 ^{abc}

Fonte: Autoria própria.

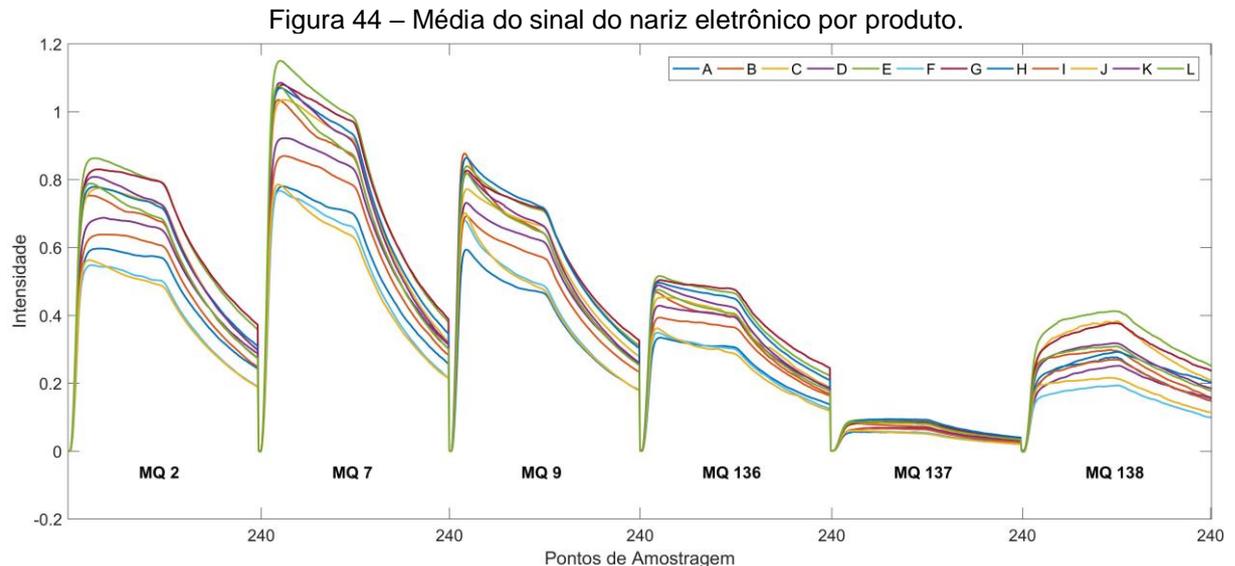
Tabela 13 – Teste de Tukey para comparação das médias entre os 12 produtos analisados pela língua eletrônica (Sistema 2).

Produto	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
S21	0,0529 ^a	0,0504 ^a	0,0447 ^a	0,0376 ^a	0,0363 ^a	0,0365 ^a	0,0401 ^a	0,0830 ^a	0,0450 ^a	0,0376 ^a	0,0617 ^a	0,0426 ^a
S22	0,0596 ^{bc}	0,0583 ^{bc}	0,0470 ^{ab}	0,0340 ^a	0,0305 ^a	0,0317 ^a	0,0421 ^{ab}	0,0712 ^c	0,0454 ^{ab}	0,0337 ^a	0,0485 ^{abc}	0,0433 ^{ab}
S23	0,1494 ^{de}	0,1446 ^{cde}	0,1351 ^{bcd}	0,1162 ^a	0,1122 ^a	0,1133 ^a	0,1224 ^{ab}	0,1532 ^e	0,1364 ^{bcde}	0,1162 ^a	0,1380 ^{bcde}	0,1298 ^{abc}
S24	0,1275 ^{ef}	0,1244 ^{def}	0,1134 ^{bcde}	0,0925 ^{ab}	0,0873 ^a	0,0881 ^a	0,0998 ^{abc}	0,1397 ^f	0,1121 ^{bcde}	0,0931 ^{ab}	0,1161 ^{cde}	0,1053 ^{abcd}
S25	0,0843 ^{de}	0,0839 ^{de}	0,0792 ^{bd}	0,0729 ^{abc}	0,0695 ^a	0,0693 ^a	0,0723 ^{abc}	0,0906 ^e	0,0798 ^{bd}	0,0707 ^{ac}	0,0782 ^{bcd}	0,0747 ^{abc}
S26	0,1732 ^{bf}	0,1749 ^{bf}	0,1581 ^{bde}	0,1385 ^{acd}	0,1321 ^a	0,1322 ^a	0,1431 ^{acde}	0,1905 ^f	0,1568 ^{bcde}	0,1341 ^{ac}	0,1622 ^{be}	0,1516 ^{abcde}
S27	0,2363 ^{de}	0,2363 ^{de}	0,2186 ^{bcd}	0,1967 ^{ab}	0,1887 ^a	0,1897 ^a	0,2028 ^{abc}	0,2471 ^e	0,2184 ^{bcd}	0,1932 ^a	0,2246 ^{cde}	0,2099 ^{abc}
S28	0,1394 ^{de}	0,1391 ^{de}	0,1261 ^{bcd}	0,1075 ^{ab}	0,1028 ^a	0,1023 ^a	0,1129 ^{abc}	0,1529 ^e	0,1254 ^{bcde}	0,1044 ^a	0,1300 ^{cd}	0,1191 ^{abc}
S29	0,1494 ^b	0,1469 ^{bd}	0,1483 ^{bd}	0,1381 ^{ac}	0,1363 ^a	0,1350 ^a	0,1413 ^{acd}	0,1492 ^b	0,1444 ^{bcd}	0,1366 ^a	0,1451 ^{bcd}	0,1391 ^{ac}
S30	0,1835 ^{de}	0,1787 ^{cd}	0,1757 ^{bcd}	0,1614 ^a	0,1571 ^a	0,1577 ^a	0,1651 ^{ab}	0,1930 ^e	0,1739 ^{bcd}	0,1612 ^a	0,1744 ^{bcd}	0,1687 ^{abc}
S31	0,1572 ^{ab}	0,1488 ^c	0,1694 ^d	0,1591 ^{ab}	0,1614 ^a	0,1582 ^{ab}	0,1612 ^a	0,1477 ^c	0,1582 ^{ab}	0,1617 ^a	0,1574 ^{ab}	0,1522 ^{bc}
S32	0,1674 ^b	0,1606 ^{bc}	0,1660 ^b	0,1475 ^a	0,1423 ^a	0,1426 ^a	0,1526 ^{ac}	0,1670 ^b	0,1593 ^{bc}	0,1473 ^a	0,1618 ^{bc}	0,1527 ^{ac}
S33	0,2648 ^{fgh}	0,2686 ^{gh}	0,2397 ^{cdefg}	0,2151 ^{abcd}	0,2037 ^a	0,2072 ^{ab}	0,2223 ^{abcde}	0,2882 ^h	0,2433 ^{defh}	0,2105 ^{abc}	0,2502 ^{efg}	0,2356 ^{bcdef}
S34	0,2311 ^{de}	0,2312 ^{de}	0,2139 ^{bcd}	0,1935 ^{ab}	0,1862 ^a	0,1880 ^a	0,2001 ^{abc}	0,2481 ^e	0,2133 ^{bcd}	0,1912 ^{ab}	0,2184 ^{cd}	0,2059 ^{abc}
S35	0,2383 ^{fg}	0,2377 ^{fg}	0,2246 ^{defg}	0,2049 ^{abcd}	0,1912 ^a	0,1967 ^{ab}	0,2112 ^{abcde}	0,2465 ^g	0,2224 ^{cdef}	0,2002 ^{abc}	0,2283 ^{efg}	0,2148 ^{bcde}
S36	0,1617 ^b	0,1587 ^b	0,1584 ^b	0,1404 ^a	0,1361 ^a	0,1363 ^a	0,1455 ^{ab}	0,1633 ^b	0,1532 ^{bc}	0,1400 ^a	0,1572 ^b	0,1447 ^{ac}
S37	0,1168 ^a	0,1161 ^a	0,1168 ^a	0,1065 ^{abc}	0,1031 ^b	0,1031 ^b	0,1086 ^{abc}	0,1162 ^a	0,1130 ^{abc}	0,1044 ^{bc}	0,1151 ^{ac}	0,1091 ^{abc}
S38	0,1051 ^{de}	0,1015 ^{de}	0,0931 ^{acd}	0,0817 ^{abc}	0,0793 ^b	0,0795 ^{bc}	0,0870 ^{abc}	0,1150 ^e	0,0937 ^{ad}	0,0835 ^{abc}	0,0937 ^{ad}	0,0920 ^{abcd}
S39	0,0090 ^{de}	0,0034 ^c	0,0111 ^e	0,0060 ^{ab}	0,0062 ^{ab}	0,0044 ^{ac}	0,0078 ^{bd}	0,0061 ^{ab}	0,0069 ^{bd}	0,0057 ^{abc}	0,0064 ^{ab}	0,0045 ^{ac}
S40	0,1610 ^{de}	0,1509 ^{abc}	0,1646 ^e	0,1480 ^{ab}	0,1462 ^{ab}	0,1445 ^a	0,1526 ^{bc}	0,1554 ^{cd}	0,1557 ^{cd}	0,1498 ^{abc}	0,1561 ^{cd}	0,1486 ^{ab}

Fonte: Autoria própria.

5.6. Análise do café no Nariz Eletrônico

O sinal original foi alisado pelo algoritmo Savitzky Golay com polinômio de primeira ordem e janela de 9 pontos. Para a extração das características foi utilizado o método logaritmo. A Figura 44 contém os gráficos das médias das repostas dos produtos por sensor após os tratamentos citados.



Fonte: Autoria própria.

5.7. ComDim (Vis, NIR, *E-tongue*, *E-nose* e PDQ)

Com o objetivo de descrever os 12 produtos levando em conta as informações de todas as análises realizadas (Vis, NIR, *E-tongue*, *E-nose* e PDQ) foi utilizado o ComDim. Esta ferramenta multivariada agrupa em gráficos de escores as características similares de cada tabela no espaço das dimensões comum (CD) e foi utilizada para a interpretação dos dados (EL GHAZIRI et al., 2016; TORMENA et al., 2017). As dimensões, tipo de pré-tratamento, origem da matriz e o tipo de informação que cada tabela carrega pode ser observada na Tabela 14.

Tabela 14 – Resumo das características de cada tabela do ComDim.

Dimensões de cada tabela do ComDim	Vis (12x350)	NIR (12x700)	<i>E-tongue</i> (12x40)	<i>E-nose</i> (12x1380)	PDQ (12x11)
Tratamento do Sinal	MSC e média da triplicata	MSC e média da triplicata	Média da triplicata	Alisamento, Logaritmo, amostras do mesmo dia foram centradas na média; Média da duplicata entre dias	Média da duplicata, seleção dos avaliadores, média geral por produto.
Origem dos dados	Pó	Pó	Bebida	Voláteis do Pó	Bebida
Tipo de informação	Cor	Química	Química	VOCs	Sensorial

Fonte: Autoria própria.

Devido a CD 6 apresentar 0,06% de variância e nenhuma das tabelas apresentar um valor maior de saliência nessa CD, foram consideradas apenas as cinco primeiras CDs com uma variância total acumulada de 99,88%.

Tabela 15 – Saliência de cada tabela para a formação de cada dimensão comum.

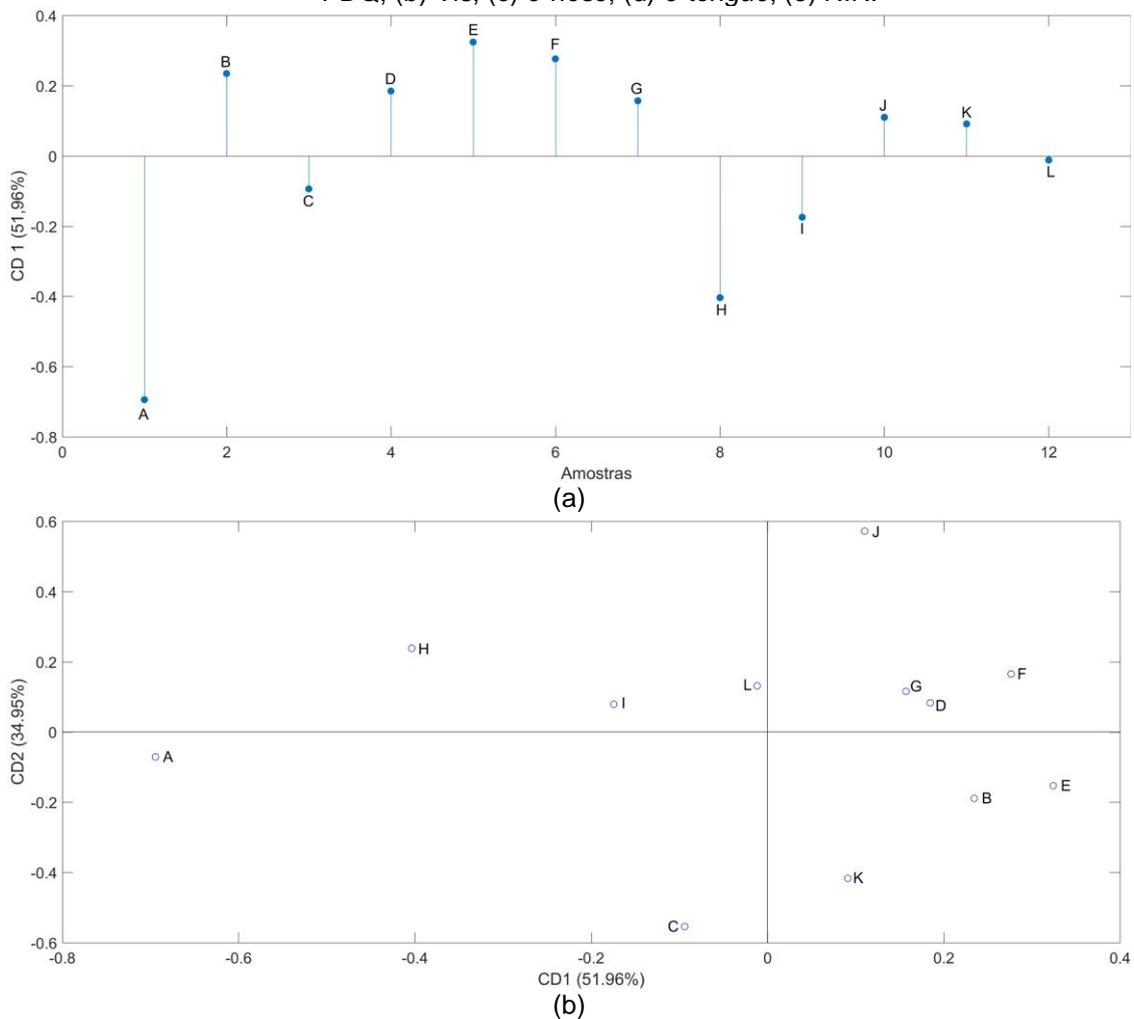
	CD 1	CD 2	CD 3	CD 4	CD 5	CD 6
Vis	0,3209	0,6266	0,0087	0,0194	0,0059	0,0025
NIR	0,4793	0,0628	0,0662	0,0669	0,2839	0,0315
<i>E-tongue</i>	0,4874	0,0765	0,0273	0,3697	0,0073	0,0053
<i>E-nose</i>	0,4110	0,0065	0,5402	0,0029	0,0063	0,0166
PDQ	0,6660	0,0496	0,0755	0,0693	0,0415	0,0228
Variância Total (%)	51,9624	34,9506	7,2321	3,9867	1,7515	0,0600
Variância Total Acumulada (%)	51,9624	86,9130	94,1451	98,1318	99,8833	99,9434

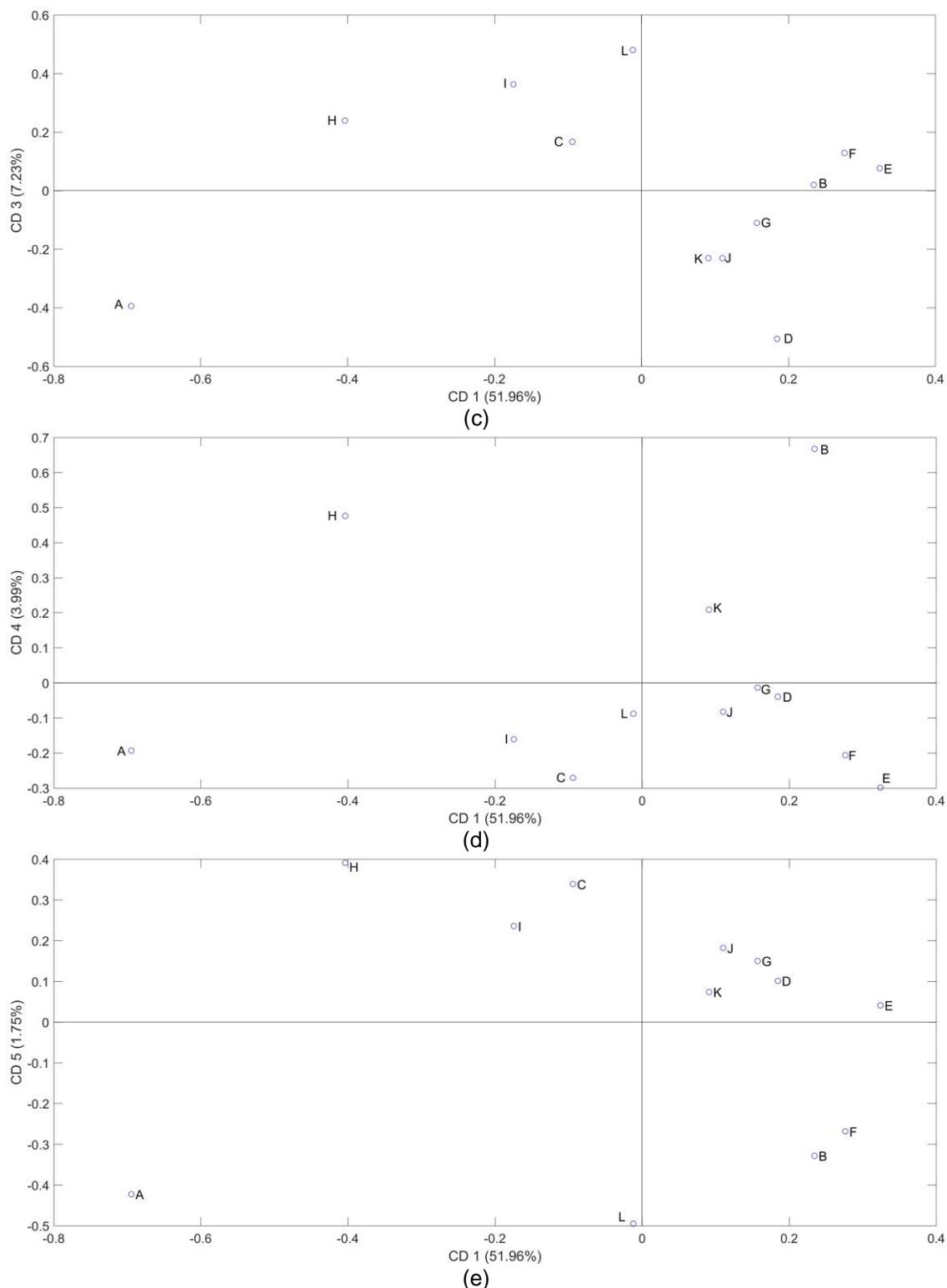
Fonte: Autoria própria.

Na CD 1 o PDQ é a tabela que mais influencia para a dispersão das amostras seguido pelas tabelas *e-tongue*, NIR, *e-nose* e Vis. O fato de todas as tabelas apresentarem alta saliência em uma CD específica (CD 1) demonstra que todas as análises possuem alguma informação comum. A tabela Vis influencia a formação da CD 1 e CD 2, a tabela NIR tem influência na CD 1 e CD 5. A tabela *e-tongue* tem influência na CD1 e CD 4, já a tabela *e-nose* tem influência na CD 1 e CD 3 e a tabela PDQ apresenta alta saliência apenas em CD 1.

Nos gráficos de escores da Figura 45, pode-se verificar a separação dos produtos para cada tabela pelas duas dimensões com maior influência, exceto da tabela PDQ por apresentar maior saliência apenas em CD 1. Na Figura 45 (a) observa-se uma dispersão similar dos produtos quando comparado com os escores da PCA do PDQ (Figura 28) e os escores do ComDim com os dados do PDQ (Figura 38). Os produtos A, C, H, I e L continuam separando-se dos demais produtos com escores negativos. A CD 1 separa os produtos 100% arábica com exceção do produto L que apesar de ser um *blend* possui torra média conforme Tabela 5. Esta observação sugere que o produto L tenha o menor teor de robusta em sua mistura quando comparado com os outros *blends*.

Figura 45 – Dispersão dos produtos de acordo com a CD de maior influência para cada tabela. (a) PDQ; (b) Vis, (c) *e-nose*; (d) *e-tongue*; (e) NIR.





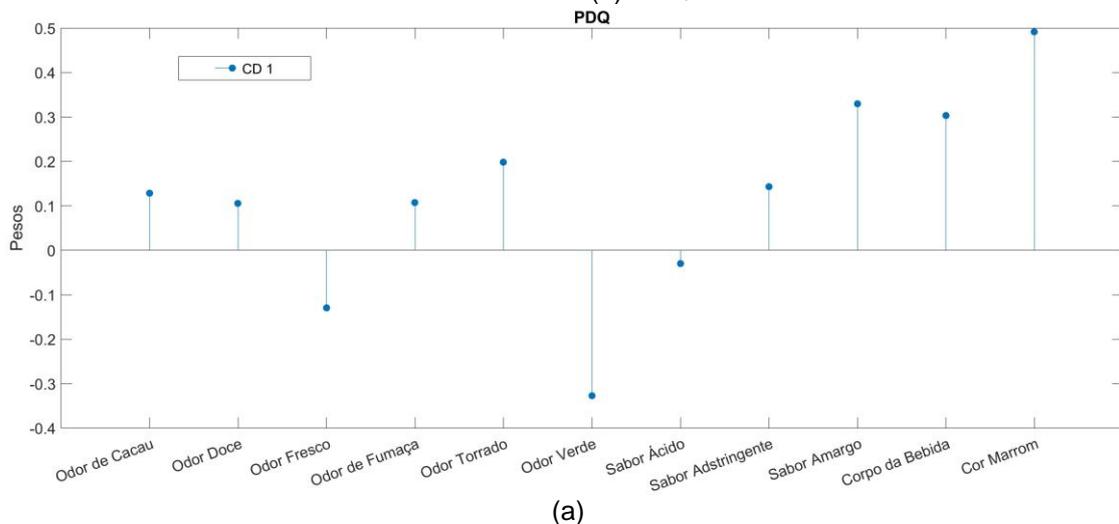
Fonte: Autoria própria.

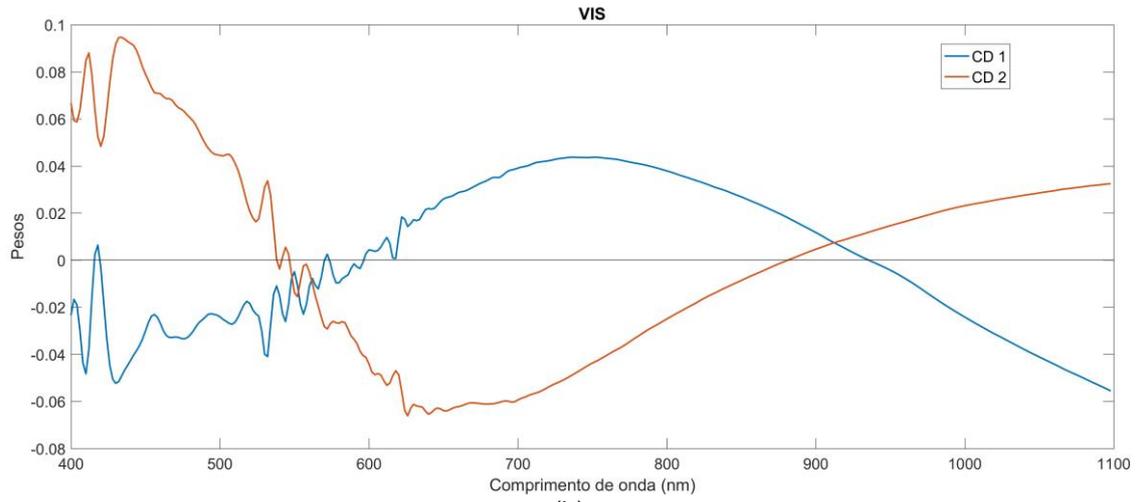
Na Figura 46 (a) é possível observar os pesos (*loadings*) negativos para os atributos odor verde, odor fresco e em menor intensidade sabor ácido. Assim, tais atributos destacam-se nos produtos A, C, H, I e L separando-os dos demais conforme observado na Figura 45 (a). Esses atributos são característicos do café arábica. Os

atributos com pesos positivos foram sabor amargo, corpo da bebida e a cor marrom, sendo assim, os atributos mais importantes para discriminar os produtos com maior teor de café robusta e maior grau de torra. Segundo Farah (2009), a espécie arábica gera uma bebida mais suave do que a robusta, sugerindo assim, que a CD 1 separa as amostras pelo grau de torra e teor da espécie robusta.

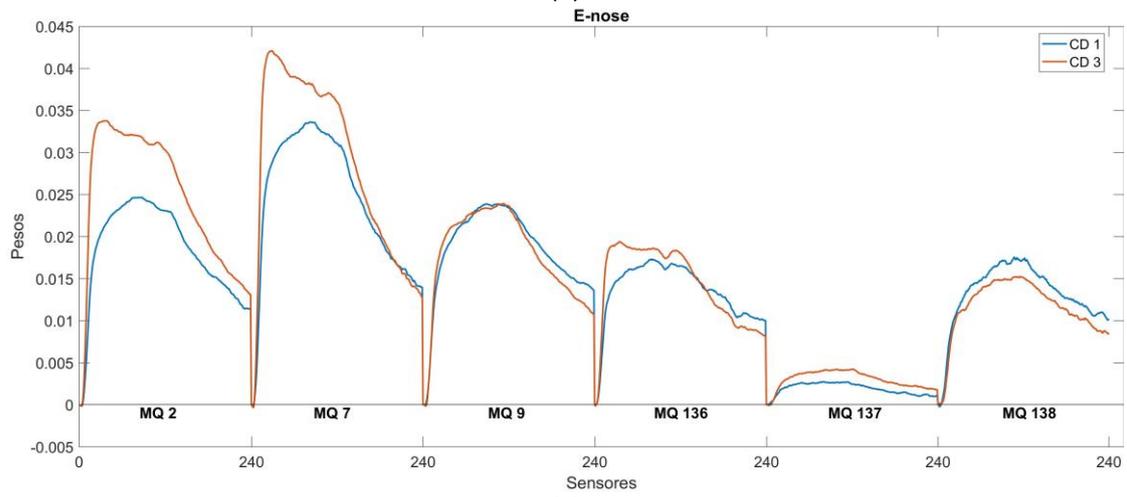
Na Figura 45 (b) é possível observar a dispersão das amostras nas duas primeiras dimensões comuns com uma variância acumulada de 86,91%. De acordo com os quadrantes de CD 1 e CD 2 formam-se quatro grupos: os cafés A (arábica, torra clara) e C (arábica torra escura); cafés B (torra escura, 80% robusta), E (torra escura) e K (torra escura); cafés H (arábica, torra média), I (torra média, arábica) e L (torra média); cafés D (torra escura, 45% robusta), F (torra escura), G (torra escura) e J (torra escura). Os pesos da tabela Vis, Figura 46 (b), destacam as bandas na região de 410 a 430 nm (região de absorção da cor violeta ou reflexão da cor amarelada) e região de 620 nm a 650 nm (região de absorção da luz vermelha ou reflexão da cor verde) para a CD 1 e CD 2. Como na CD 1 existe influência de várias tabelas, torna-se mais difícil discutir a dispersão das amostras com base apenas nos espectros Vis. Se observado a separação apenas em CD 2 os cafés D, F, G, H, I, J e L são mais amarelados, já os cafés A, B, C, E e K são mais esverdeados.

Figura 46 – Pesos das cinco primeiras dimensões do ComDim. (a) Vis; (b) NIR; (c) *E-tongue*; (d) *E-nose* e (e) PDQ.

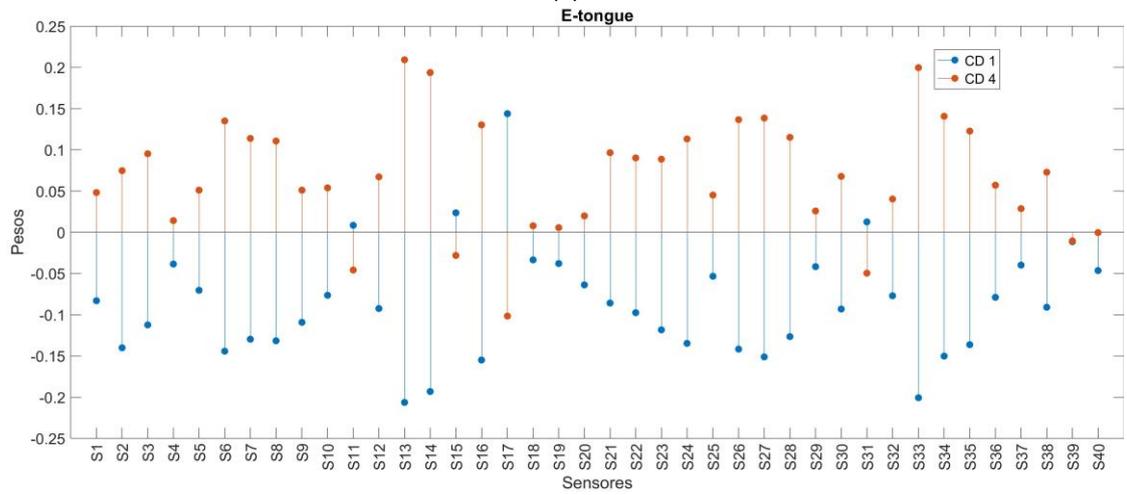




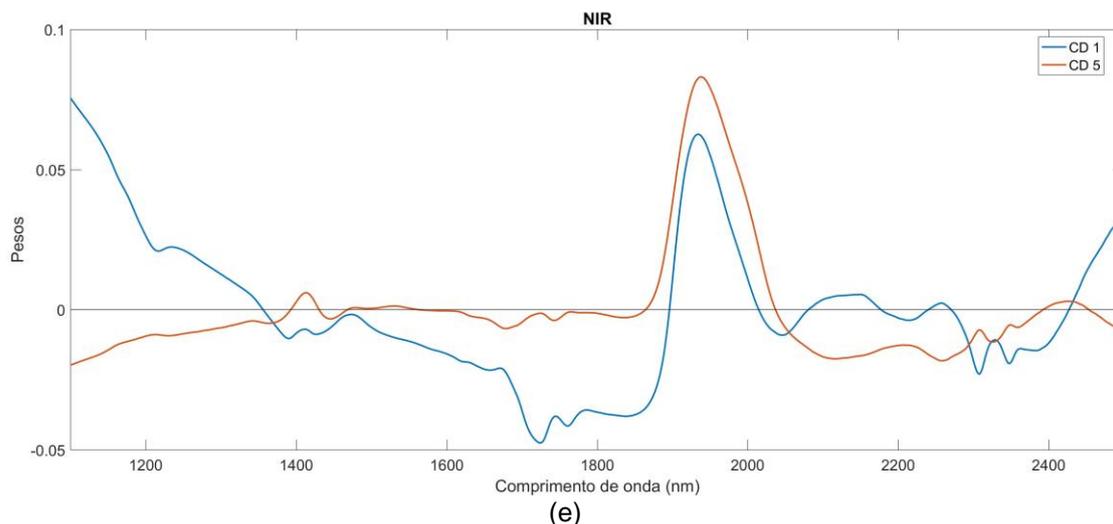
(b)



(c)



(d)



Fonte: Autoria própria.

Os pesos da Figura 46 (c) mostram que os sensores MQ 2, MQ 7 e MQ 137 (sensores sensíveis a propano, CO e compostos aminados) tem maior influência na CD 3. Já os sensores MQ 9 e MQ 136 (metano e enxofre) influenciam de forma similar a CD 1 e a CD 3. Na CD 1 o sinal coletado durante a purga final foi mais importante para esses sensores. Enquanto na CD 3 o sinal coletado durante o tempo de amostragem é mais importante. Por fim, o sensor MQ 138 (acetona, etanol e vapores orgânicos) tem maior influência na CD 1 na discriminação dos produtos. Por meio das saliências (Tabela 15) evidencia-se que a CD3 contém mais informação proveniente da tabela do *e-nose*. Assim, analisando-se a dispersão dos cafés na Figura 45 (c) observa-se uma maior distinção do café A, o café C por sua vez se assemelhou mais aos cafés H, I e L em relação ao conteúdo de VOCs. Por outro lado, observa-se novos grupos formados pelos cafés B, E e F no quadrante positivo de CD3 (maior sinal nos sensores MQ 2, MQ 7 e MQ 137) e os cafés D, G, J e K no quadrante negativo da CD3.

A informação contida na tabela da *e-tongue* prevalece na discriminação das amostras na CD 4, sendo que o sensor S13 e a sua réplica S33 (Tabela 8) foram os sensores com maior resposta. Nessa dimensão, Figura 46 (d), o café H (com sinais mais intensos na *e-tongue*) se diferencia dos cafés A, C, I e L. Já os cafés K e B se destacaram dos demais no quadrante positivo da CD 1.

Os pesos da tabela NIR, Figura 46 (e), corroboram com os resultados encontrados por Esteban-Díez; González-Sáiz; Pizarro, (2004). As regiões de 1100 a 1200 nm, 1700 a 1850 nm e 1900 a 2000 nm são bandas de maior intensidade em CD 1 e caracterizam as diferenças entre os cafés arábica e robusta (Tabela 2). A

banda de 1700 nm a 1850 nm é uma região característica do café arábica (produtos A, C, H e I) e tem grande intensidade negativa em CD 1. O café arábica tem um elevado nível de lipídios quando comparado com o café robusta e ácidos graxos de cadeia longa têm a formação da dupla ligação entre carbonos observadas no primeiro sobretudo entre 1725 nm a 1765 nm. Os produtos com escores positivos em CD 1 possuem maior intensidade nas bandas de 1150 nm (segundo sobretudo de vibração de C–H em grupos C–H₃) e 1920 nm (segundo sobretudo de vibração de C=O em grupos funcionais de CONH) e estão correlacionadas com a cafeína. A espécie robusta possui maior teor de cafeína quando comparada com a arábica (Tabela 2), logo sugere-se que a CD 1 também separa os produtos pelo teor de café robusta na mistura (escores positivos) (ESTEBAN-DÍEZ; GONZÁLEZ-SÁIZ; PIZARRO, 2004; RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011). Observa-se na CD 5 dois marcadores de maior intensidade, a região do 1940 nm e a banda de 2150 nm a 2180 nm. Esses marcadores estão relacionados com a degradação do ácido clorogênico e a formação o ácido quínico.

6. CONCLUSÕES

A ciência do odor ainda é pouco explorada como análise de alimentos. O café além de ser uma importante fonte de empregos e renda para o Brasil é uma matriz alimentar rica nestes compostos, cujo os mecanismos de formação ainda não estão elucidados em sua totalidade.

A partir de componentes de baixo custo foi possível desenvolver um protótipo de nariz eletrônico com sistema de controle de temperatura a partir de um embarcado Arduino, pastilhas Peltier e componentes eletrônicos de baixo custo. O sistema apresentou boa qualidade de repetição do sinal comprovado por meio de um planejamento de mistura do tipo simplex centroide. Os algoritmos Proporcional e Integral trouxeram estabilidade durante os testes para o controle da temperatura interna da câmara de injeção de gases e a planta do sistema permaneceu controlada. O pré-processamento do sinal utilizado nos testes preliminares melhoraram a qualidade do sinal.

Todos os sensores MOS utilizados apresentaram rápida resposta às soluções de etanol, propanona e acetonitrila, sendo que o sensor MQ 7 (monóxido de carbono) apresentou os maiores sinais. Na validação do protótipo pelo planejamento de experimento já referido, a acetonitrila apresentou comportamento não esperado apresentando baixos valores de sinal para todos os sensores quando analisado sozinho. Ao misturar acetonitrila com etanol e/ou acetona foi observado ganho no sinal quando comparado com estes solventes analisados em separado.

O protótipo apresentou as condições necessárias para responder a compostos orgânicos. Novos experimentos com misturas complexas, como os voláteis do café, estão em desenvolvimento para ampliar seu espectro de aplicação para matrizes alimentares.

O PDQ é uma técnica descritiva de análise sensorial bem consolidada, mas que possui complicações como diversas etapas e um longo período para sua conclusão. No caso estudado, outro problema é o elevado número de produtos com características similares. Logo, um maior tempo de treinamento dos avaliadores melhoraria os níveis de repetibilidade e consenso do grupo

Apesar dos fatos citados foi possível descrever os produtos de forma normalmente utilizada Análise de Variância (ANOVA), Teste de Tukey, Análise de Componentes Principais (PCA) e gráfico aranha. Também, foi utilizada a Análise de

Dimensões Comuns (ComDim) para selecionar atributos e avaliadores bem como para a análise final dos dados do PDQ. Selecionando avaliadores diferentes, ambas as técnicas descreveram os 12 produtos de forma similar.

Mesmo selecionando avaliadores diferentes, ambas técnicas descreveram os 12 produtos de forma similar com o ganho do ComDim utilizar menos recursos e formar uma solução geral em gráficos de escores e saliências. Os produtos 100% arábica foram associados com alta intensidade pelos atributos odor verde e odor fresco, já os produtos *blends* foram associados com alta intensidade dos atributos sabor amargo, corpo da bebida e cor marrom nos dois métodos.

Neste capítulo foi abordado o uso da espectroscopia, equipamentos *lab-made* e da análise sensorial para a caracterização de amostras de café torrado e moído comerciais. Foi utilizado o método multitabela ComDim para extrair as informações das análises simultaneamente.

O produto A foi classificado como o café mais diferente do conjunto. Dentre as informações combinadas das cinco técnicas este produto é tem o menor grau de torra e concordando com os dados do fabricante foi classificado como 100% arábica. Os produtos D, G e J são *blends* de diferentes marcas, contudo, em todas as técnicas foram classificados com características similares apontando uma concorrência de mercado entre estes.

O uso de técnicas bem exploradas na literatura (espectros e sensorial) e o desenvolvimento de novas técnicas de análise (nariz e língua eletrônica) podem trazer novas abordagens na descrição de cafés. A análise simultânea dos dados foi possível por meio da ferramenta multivariada ComDim, que simplificou a interpretação dos dados em gráficos de escores e pesos.

7. REFERÊNCIAS

ABNT. Análise sensorial — Metodologia — Guia para monitorar o desempenho de um painel sensorial quantitativo Projeto. Associação Brasileira de Normas Técnicas - Comissão de Estudos Especiais - 174, v. 7, p. 29, 2016.

ALBERT, A.; VARELA, P.; SALVADOR, A.; HOUGH, G.; FISZMAN, S. Overcoming the issues in the sensory description of hot served food with a complex texture. Application of QDP®, flash profiling and projective mapping using panels with different degrees of training. *Food Quality and Preference*, v. 22, n. 5, p. 463–473, 2011.

ALESSIO, P.; CONSTANTINO, C. J. L.; DAIKUZONO, C. M.; RIUL, A.; DE OLIVEIRA, O. N. Analysis of Coffees Using Electronic Tongues. In: **Electronic Noses and Tongues in Food Science**. Elsevier, p. 171–177, 2016.

AMOORE, J. E.; JOHNSTON JR., J. W.; RUBIN, M. The Stereochemical Theory of Odor. **Scientific American**, p. 42–49, 1964.

ANTUNES, M. C.; CUQUEL, F. L.; ZAWADNEAK, M. A.; MOGOR, Á. F.; RESENDE, J. T. Postharvest quality of strawberry produced during two consecutive seasons. **Horticultura Brasileira**, v. 32, n. 2, p. 168–173, 2014.

ANVISA. Resolução de Diretoria Colegiada - RDC Nº. 277, de 22 de Setembro de 2005. p. 1–5, 2005.

ARDUINO. **Arduino Mega 2560**. Disponível em: <<https://store.arduino.cc/usa/arduino-mega-2560-rev3>>.

BARBIN, D. F.; FELICIO, A. L. de S. M.; SUN, D.-W.; NIXDORF, S. L.; HIROOKA, E. Y. Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview. **Food Research International**, v. 61, p. 23–32, 2014.

BATISTA, L. R.; CHALFOUN, S. M.; SILVA, C. F.; CIRILLO, M.; VARGA, E. A.; SCHWAN, R. F. Ochratoxin A in coffee beans (*Coffea arabica* L.) processed by dry and wet methods. **Food Control**, v. 20, n. 9, p. 784–790, 2009.

BATTOCHIO, J. R.; BOLINI, H. M. A.; CHANG, Y. K. **Bolo de linhaça diet:**

desenvolvimento da formulação, determinação do perfil sensorial e estudos de consumidor. 2007. Universidade Estadual de Campinas, 2007.

BHUMIRATANA, N.; ADHIKARI, K.; CHAMBERS, E. Evolution of sensory aroma attributes from coffee beans to brewed coffee. *LWT - Food Science and Technology*, v. 44, n. 10, p. 2185–2192, 2011.

BLADYKA, E. Coffee brewing: Wetting, Hydrolysis & Extraction Revisited. Specialty Coffee Association of America, 2015.

BOBEAN, C.; PAVEL, V. The study and modeling of a thermoelectric generator module. **2013 - 8th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering, ATEE 2013**, 2013.

BONA, E.; DA SILVA, R. S. D. S. F. Coffee and the Electronic Nose. In: **Electronic Noses and Tongues in Food Science**. Elsevier, 2016. p. 31–38.

BONA, E.; MARQUETTI, I.; LINK, J. V.; MAKIMORI, G. Y. F.; DA COSTA ARCA, V.; GUIMARÃES LEMES, A. L.; FERREIRA, J. M. G.; DOS SANTOS SCHOLZ, M. B.; VALDERRAMA, P.; POPPI, R. J. Support vector machines in tandem with infrared spectroscopy for geographical classification of green arabica coffee. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 330–336, 2017.

BORGES, T. H.; PERES, A. M.; DIAS, L. G.; SEIQUER, I.; PEREIRA, J. A. Application of a potentiometric electronic tongue for assessing phenolic and volatile profiles of Arbequina extra virgin olive oils. **LWT - Food Science and Technology**, v. 93, n. November 2017, p. 150–157, 2018.

BRASIL. Instrução Normativa Nº 16 de 24 de maio de 2010. **Regulamento Técnico para o Café Torrado em Grão e Café Torrado e Moído**, 2010.

BRASIL. Instrução Normativa Nº 8 de 11 de junho de 2003. **Regulamento Técnico de Identidade e de Qualidade para a Classificação do Café Beneficiado Grão Cru**, p. 1–11, 2003.

BRIGGS, M. H.; DUNCAN, R. B. Odour Receptors. **Nature**, v. 191, n. 4795, p. 1310–1311, 23 set. 1961.

BURLACHENKO, J.; KRUGLENKO, I.; SNOPOK, B.; PERSAUD, K. Sample handling for electronic nose technology: State of the art and future trends. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 222–236, 2016.

BUSHDID, C.; MAGNASCO, M. O.; VOSSHALL, L. B.; KELLER, A. Humans can Discriminate more than one Trillion Olfactory Stimuli. **Science**, v. 343, n. 6177, p. 1370–1372, 2014.

CAMPOS, M. C. M. M. de; TEIXEIRA, H. C. G. **Controles Típicos de Equipamentos e Processos Industriais**. 1ª Edição ed. São: Edgard Blucher, 2006.

CARDINAL, M.; BARON, R.; KOUAKOU, C.; PROST, C.; COURCOUX, P. Comparative value of a sorting procedure and quantitative descriptive analysis to investigate the influence of processing parameters: Case study of hydrolysate production from salmon by-products. **Journal of Sensory Studies**, v. 29, n. 2, p. 159–170, 2014.

CARIOU, V.; QANNARI, E. M.; RUTLEDGE, D. N.; VIGNEAU, E. ComDim: From multiblock data analysis to path modeling. **Food Quality and Preference**, p. 1–8, 2017.

CARMEL, L.; LEVY, S.; LANCET, D.; HAREL, D. A feature extraction method for chemical sensors in electronic noses. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 93, n. 1–3, p. 67–76, 2003.

CHOOPUN, S.; HONGSITH, N.; WONGRAT, E. Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensors, Nanowires - Recent Advances. **Metal -Oxide Nanowires for Gas Sensors**, p. 3–24, 2012.

CLAEYS-BRUNO, M.; BÉAL, A.; RUTLEDGE, D. N.; SERGENT, M. Use of the common components and specific weights analysis to interpret supersaturated designs. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 152, p. 97–106, 2016.

CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. **Coffee**. Oxford, UK: Blackwell Science Ltd, 2001.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**.

Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2006.

CONAB. 2º Levantamento da Safra de Café de 2018 - maio 2018. **Acompanhamento da safra brasileira de café**, v. 5, n. 1, p. 70, 2018. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>.

CUQUEL, F. L.; OLIVEIRA, C. F. S. de; LAVORANTI, O. J. Sensory profile of eleven peach cultivars. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 32, n. 1, p. 70–75, 2012.

DA COSTA ARCA, V. **Quantificação de açúcares com uma língua eletrônica: calibração multivariada com seleção dos sensores**. 2016. Instituto Politécnico de Bragança, 2016.

DAVIES, J. T.; TAYLOR, F. H. The Role of Adsorption and Molecular Morphology in Olfaction: The Calculation of Olfactory Thresholds. **Biological Bulletin**, v. 117, n. 2, p. 222–238, 1959.

DEHLHOLM, C. **Descriptive sensory evaluations: Comparison and applicability of novel rapid methodologies**. 2012. Universidade de Copenhagen, 2012.

DIAS, L. G.; PERES, A. M.; BARCELOS, T. P.; SÁ MORAIS, J.; MACHADO, A. A. S. C. Semi-quantitative and quantitative analysis of soft drinks using an electronic tongue. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 154, n. 2, p. 111–118, 2011.

DISTANTE, C.; LEO, M.; SICILIANO, P.; PERSAUD, K. C. On the study of feature extraction methods for an electronic nose. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 87, n. 2, p. 274–288, 2002.

DMOWSKI, P.; DABROWSKA, J. Comparative study of sensory properties and color in different coffee samples depending on the degree of roasting. **Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni**, v. 84, p. 28–36, 2014.

DONG, W.; HU, R.; CHU, Z.; ZHAO, J.; TAN, L. Effect of different drying techniques on bioactive components, fatty acid composition, and volatile profile of robusta coffee beans. **Food Chemistry**, v. 234, p. 121–130, 2017a.

DONG, W.; ZHAO, J.; HU, R.; DONG, Y.; TAN, L. Differentiation of Chinese robusta

coffees according to species, using a combined electronic nose and tongue, with the aid of chemometrics. **Food Chemistry**, v. 229, p. 743–751, 2017b.

DONGLU, F.; WENJIAN, Y.; KIMATU, B. M.; LIYAN, Z.; XINXIN, A.; QIUHUI, H. Comparison of flavour qualities of mushrooms (*Flammulina velutipes*) packed with different packaging materials. **Food Chemistry**, v. 232, p. 1–9, 2017.

DU, J.; YANG, F.; WU, J. Design and analysis of semiconductor refrigeration system powered by PV Cells. **IEEE International Symposium on Industrial Electronics**, p. 286–291, 2012.

DUTCOSKY, S. D. **Análise Sensorial de Alimentos**. 4^a ed. Curitiba: Editora Universitária Champagnat, 2013.

EL GHAZIRI, A.; CARIOU, V.; RUTLEDGE, D. N.; QANNARI, E. M. Analysis of multiblock datasets using ComDim: Overview and extension to the analysis of (K + 1) datasets. **Journal of Chemometrics**, v. 30, n. 8, p. 420–429, 2016.

ESTEBAN-DÍEZ, I.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M.; PIZARRO, C. Prediction of sensory properties of espresso from roasted coffee samples by near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 525, n. 2, p. 171–182, 2004.

FARAH, A. **Chapter 15 - Coffee as speciality and functional beverage**. Em: **Functional and Speciality Beverage Technology**. Cambridge: CRC Press, 2009.

FARAH, A. Coffee Constituents. **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention**, p. 21–58, 2012.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria - Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2015.

FIGARO. **The history of Figaro Engineering**. Disponível em: <www.figaro.co.jp/en/company/history.html>.

GIANNONE, V.; GIARNETTI, M.; TODARO, A.; PECORINO, B.; SUMMO, C.; CAPONIO, F.; MICHELE, V.; PASQUALONE, A. Physico-chemical properties and sensory profile of durum wheat Dittaino PDO (Protected Designation of Origin) bread and quality of re-milled semolina used for its production. **Food chemistry**, v. 241, n.

Agosto de 2017, p. 242–249, 2018.

GOLESTAN, S.; RAMEZANI, M.; GUERRERO, J. M.; FREIJEDO, F. D.; MONFARED, M. Moving Average Filter Based Phase-Locked Loops: Performance Analysis and Design Guidelines. **IEEE Transactions on Power Electronics**, v. 29, n. 6, p. 2750–2763, jun. 2014.

HALL, J. E.; GUYTON, A. C. **Guyton and Hall Textbook of Medical Physiology**. 13. ed. Philadelphia, PA: Saunders Elsevier, 2015.

HUNTERLAB. **Color Measurement of Roasted Coffee Using HunterLab Spectrophotometers**. Disponível em: <<https://www.hunterlab.com/>>.

ICO. **Relatório sobre o mercado de café – Junho de 2017**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/15288_relatorio_do_mercado_cafeeiro_-_abril_2015.pdf>.

ISAKSSON, T.; NAES, T. Effect of multiplicative scatter correction (MSC) and linearity improvement in NIR spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 42, n. 7, p. 1273–1284, 1988.

JAKHAR, N.; BAHETI, N.; GURJAR, M. C.; SHARMA, P. Model development of refrigerator and heater based on Peltier module and Fresnel lens. In: 2016 International Conference on Recent Advances and Innovations in Engineering (ICRAIE), **IEEE**, 2016.

JIANG, H.; CHEN, Q. Chemometric Models for the Quantitative Descriptive Sensory Properties of Green Tea (*Camellia sinensis* L.) Using Fourier Transform Near Infrared (FT-NIR) Spectroscopy. *Food Analytical Methods*, p. 954–962, 2014.

JOUAN-RIMBAUD BOUVERESSE, D.; PINTO, R. C.; SCHMIDTKE, L. M.; LOCQUET, N.; RUTLEDGE, D. N. Identification of significant factors by an extension of ANOVA-PCA based on multi-block analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 106, n. 2, p. 173–182, 2011.

KIANI, S.; MINAEI, S.; GHASEMI-VARNAMKHAZI, M. A portable electronic nose as an expert system for aroma-based classification of saffron. **Chemometrics and**

Intelligent Laboratory Systems, v. 156, p. 148–156, 2016.

KLEINWÄCHTER, M.; BYTOF, G.; SELMAR, D. Coffee Beans and Processing. In: *Coffee in Health and Disease Prevention*. 1a ed. Elsevier, p. 73–81, 2015.

KOLHATKAR, S.; JOSHI, A. K. Automatic Temperature Control Technique for a Clinical Water Bath. In: Pune. **Anais...** Pune: IEEE, 2016.

KONDURU, T.; RAINS, G.; LI, C. A Customized Metal Oxide Semiconductor-Based Gas Sensor Array for Onion Quality Evaluation: System Development and Characterization. **Sensors**, v. 15, n. 1, p. 1252–1273, 2015.

KREUML, M. T. L.; MAJCHRZAK, D.; PLOEDERL, B.; KOENIG, J. Changes in sensory quality characteristics of coffee during storage. **Food science & nutrition**, v. 1, n. 4, p. 267–72, 2013.

LAN, Y.; WU, J.; WANG, X.; SUN, X.; HACKMAN, R. M.; LI, Z.; FENG, X. Evaluation of antioxidant capacity and flavor profile change of pomegranate wine during fermentation and aging process. **Food Chemistry**, v. 232, p. 777–787, 2017.

LASKAR, M. R.; BHATTACHARJEE, R.; GIRI, M. S.; BHATTACHARYA, P. Weather Forecasting Using Arduino Based Cube-Sat. **Procedia Computer Science**, v. 89, p. 320–323, 2016.

LIMA, R. R. De; CARLA, A.; PINHEIRO, M.; BORÉM, F. M.; FONSECA, R. G. Relação entre os sistemas colorimétricos para café torrado e moído com diferentes tonalidades. **IX Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**, 2015.

LINK, J. V.; LEMES, A. L. G.; MARQUETTI, I.; DOS SANTOS SCHOLZ, M. B.; BONA, E. Geographical and genotypic classification of arabica coffee using Fourier transform infrared spectroscopy and radial-basis function networks. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 135, p. 150–156, 2014.

MAPA. **Sumário Executivo de Café - junho 2018**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais>>.

MARQUETTI, I.; LINK, J. V.; LEMES, A. L. G.; SCHOLZ, M. B. dos S.; VALDERRAMA, P.; BONA, E. Partial least square with discriminant analysis and near infrared

spectroscopy for evaluation of geographic and genotypic origin of arabica coffee. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 121, p. 313–319, 2016.

MARTÍN-RAMOS, P.; LOPES, M. J.; LIMA DA SILVA, M. M.; GOMES, P. E. B.; PEREIRA DA SILVA, P. S.; DOMINGUES, J. P. P.; RAMOS SILVA, M. First exposure to Arduino through peer-coaching: Impact on students' attitudes towards programming. **Computers in Human Behavior**, v. 76, p. 51–58, 2017.

MARX, Í. M. G.; RODRIGUES, N.; DIAS, L. G.; VELOSO, A. C. A.; PEREIRA, J. A.; DRUNKLER, D. A.; PERES, A. M. Quantification of table olives' acid, bitter and salty tastes using potentiometric electronic tongue fingerprints. **LWT - Food Science and Technology**, v. 79, p. 394–401, 2017.

MINIM, V. P. R.; SILVA, R. de C. dos S. N.; MILAGRES, M. P.; MARTINS, E. M. F.; SAMPAIO, S. C. S.; VASCONCELOS, C. M. Análise Descritiva : Comparação Entre Metodologias. Rev. Inst. Lactic, "Candido Tostes", v. 65, p. 41–48, 2010.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8th ed. John Wiley & Sons, Inc., 2012.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Aplicações na Ciência e na Indústria**. 4ª ed. Porto Alegre: ARTMED S.A., 2010.

OGATA, K. **Engenharia de Controle Moderno**. 4ª Edição ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2003.

PAN, L.; ZHANG, W.; ZHU, N.; MAO, S.; TU, K. Early detection and classification of pathogenic fungal disease in post-harvest strawberry fruit by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry. **Food Research International**, v. 62, p. 162–168, 2014.

PARDO, M.; NIEDERJAUFNER, G.; BENUSSI, G.; COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G.; HOLMBERG, M.; LUNDSTROM, I. Data preprocessing enhances the classification of different brands of Espresso coffee with an electronic nose. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 69, n. 3, p. 397–403, 2000.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and

analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.

PEARCE, T. C.; SCHIFFMAN, S. S.; NAGLE, H. T.; GARDNER, J. W. **Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2003.

PERSAUD, K. Chapter 1 – Electronic Noses and Tongues in the Food Industry. In: **Electronic Noses and Tongues in Food Science**. p. 1–12. 2016.

PERSAUD, K.; DODD, G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. **Nature**, v. 299, p. 352–355, 1982.

PETROVIC, S.; DARJA; MANDRINO, D. AES and XPS investigations of the cleaning-agent-induced pitting corrosion of stainless steels used in the food-processing environment. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 230–237, 2016.

PIZARRO, C.; ESTEBAN-DÍEZ, I.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M.; FORINA, M. Use of near-infrared spectroscopy and feature selection techniques for predicting the caffeine content and roasting color in roasted coffees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 18, p. 7477–7488, 2007.

PRIMA, E. C.; MUNIFAHA, S. S.; SALAM, R.; AZIZ, M. H.; SURYANI, A. T. Automatic Water Tank Filling System Controlled Using Arduino™ Based Sensor for Home Application. **Procedia Engineering**, v. 170, p. 373–377, 2017.

PURI, R.; KHAMRUI, K.; KHETRA, Y.; MALHOTRA, R.; DEVRAJA, H. C. Quantitative descriptive analysis and principal component analysis for sensory characterization of Indian milk product cham-cham. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 1238–1246, 2016.

QANNARI, E. M.; WAKELING, I.; MACFIE, H. J. H. H. A hierarchy of models for analysing sensory data. **Food Quality and Preference**, v. 6, n. 4, p. 309–314, 1995.

QIU, S.; WANG, J. The prediction of food additives in the fruit juice based on electronic nose with chemometrics. **Food Chemistry**, v. 230, p. 208–214, 2017.

RIBEIRO, J. S.; FERREIRA, M. M. C.; SALVA, T. J. G. Chemometric models for the

quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. **Talanta**, v. 83, n. 5, p. 1352–1358, 2011.

RIBEIRO, J. S.; FERREIRA, M. M. C.; SALVA, T. J. G. Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. *Talanta*, v. 83, n. 5, p. 1352–1358, 2011.

SANTOS, D. R.; SOARES, R. R. G.; CHU, V.; AIRES-BARROS, M. R.; CONDE, J. P. A Multiplexed Integrated a-Si:H Photosensor for Simultaneous Detection of Mycotoxins for Point-of-use Food Safety Applications. **Procedia Engineering**, v. 168, p. 1422–1425, 2016.

SANTOS, K. M.; MOURA, M. F. V.; AZEVEDO, F. G.; LIMA, K. M. G.; RAIMUNDO, I. M.; PASQUINI, C. Classification of Brazilian coffee using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Analytical Letters**, v. 45, n. 7, p. 774–781, 2012.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627–1639, 1964.

SCAA. Specialty Coffee Association of America - Cupping Standards. Disponível em: <<http://scaa.org/index.php?page=resources&d=cupping-standards>>.

SCHALLER, E.; BOSSET, J. O.; ESCHER, F. “Electronic Noses” and Their Application to Food. **LWT - Food Science and Technology**, v. 31, n. 4, p. 305–316, abr. 1998

SCHOLZ, M. B. S. **Tipologia dos cafés paranaenses: uma abordagem através da análise fatorial múltipla dos aspectos físico-químicos e sensoriais**. 2008. 136p. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

STONE, H.; SIDEL, J.; OLIVER, S.; WOOSLEY, A.; SINGLETON, R. C. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. **Food Technology**, v. 28, p. 24–34, 1974.

TEXAS INSTRUMENTS. **LM35 Precision Centigrade Temperature Sensors**, 2016.

TIAN, F.; LIANG, Z.; ZHANG, L.; LIU, Y.; ZHAO, Z. A novel pattern mismatch based interference elimination technique in E-nose. **Sensors and Actuators B: Chemical**,

v. 234, p. 703–712, 2016.

TOMIC, O.; FORDE, C.; DELAHUNTY, C.; NÆS, T. Performance indices in descriptive sensory analysis - A complimentary screening tool for assessor and panel performance. *Food Quality and Preference*, v. 28, n. 1, p. 122–133, 2013.

TOMIC, O.; NILSEN, A.; MARTENS, M.; NÆS, T. Visualization of sensory profiling data for performance monitoring. *LWT - Food Science and Technology*, v. 40, n. 2, p. 262–269, 2007.

TORMENA, M. M. L.; DE MEDEIROS, L. T.; DE LIMA, P. C.; POSSEBON, G.; FUCHS, R. H. B.; BONA, E. Application of multi-block analysis and mixture design with process variable for development of chocolate cake containing yacon (*Smallanthus sonchifolius*) and maca (*Lepidium meyenii*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 11, p. 3559–3567, 2017.

TURIN, L. *A Spectroscopic Mechanism for Primary Olfactory Reception*. **Oxford University Press**, 1996.

VALDERRAMA, P. **Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia**. 2005. Universidade Estadual de Campinas, 2005.

VÉRAS, J. C. C. **Análise Experimental Dos Efeitos De Ciclos Térmicos Em Geradores Termoelétricos**. 2014. UFPB, 2014.

VLASOV, Y.; LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A.; DI NATALE, C.; D'AMICO, A. Nonspecific sensor arrays (“electronic tongue”) for chemical analysis of liquids (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 77, n. 11, 2005.

WISE, P. M.; OLSSON, M. J.; CAIN, W. S. Quantification of odor quality. **Chemical senses**, v. 25, n. 4, p. 429–443, 2000.

YAMAMOTO, B. L. *Análise descritiva quantitativa (ADQ) e teste de aceitabilidade na avaliação do frescor da tainha (Mugil Liza, Valenciennes, 1836)*. 169 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

YAN, J.; GUO, X.; DUAN, S.; JIA, P.; WANG, L.; PENG, C.; ZHANG, S. Electronic Nose Feature Extraction Methods: A Review. **Sensors**, v. 15, n. 11, p. 27804–27831, 2015.

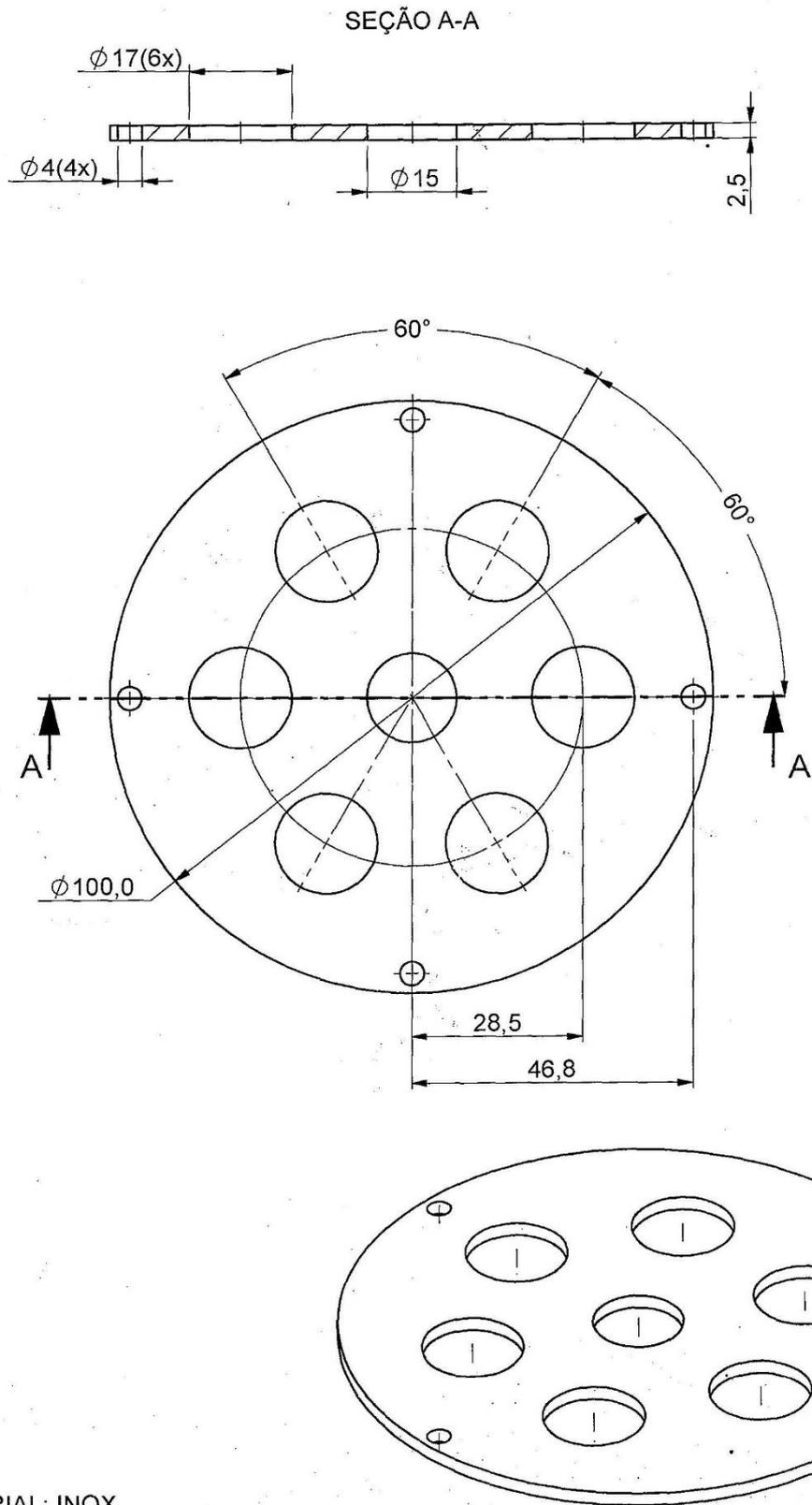
YANG, N.; LIU, C.; LIU, X.; DEGN, T. K.; MUNCHOW, M.; FISK, I. Determination of volatile marker compounds of common coffee roast defects. **Food Chemistry**, v. 211, p. 206–214, 2016.

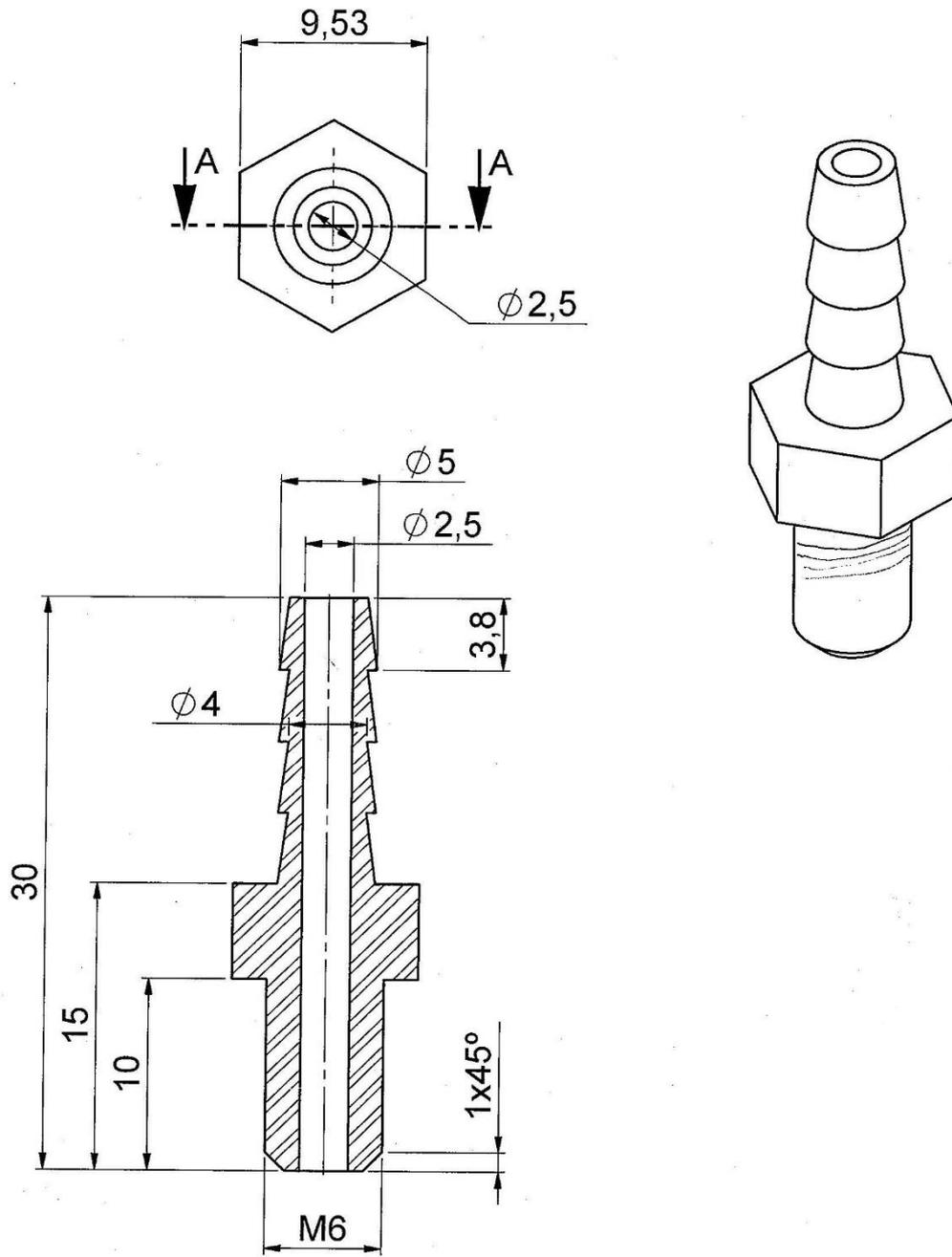
8. TRABALHOS FUTUROS

Para uma melhor compreensão de como os sensores do nariz eletrônico interagem com outros VOCs será realizado novos planejamentos de mistura com outros compostos orgânicos possíveis em alimentos.

O algoritmo Path-ComDim será implementado no intuito de modelar as variáveis de cada tabela, ou seja, correlacionar determinada resposta de uma tabela com os dados das outras.

Usar a técnica de microextração em fase sólida (SPME) em conjunto com o nariz eletrônico com o objetivo de aumentar a seletividade e sensibilidade.



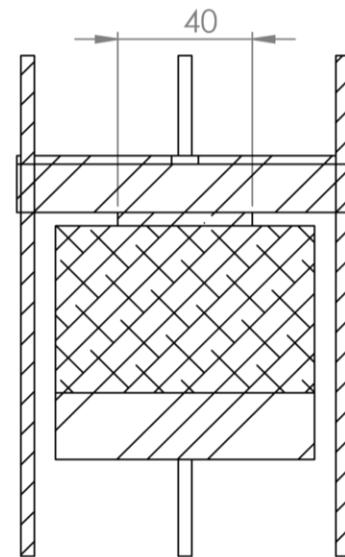
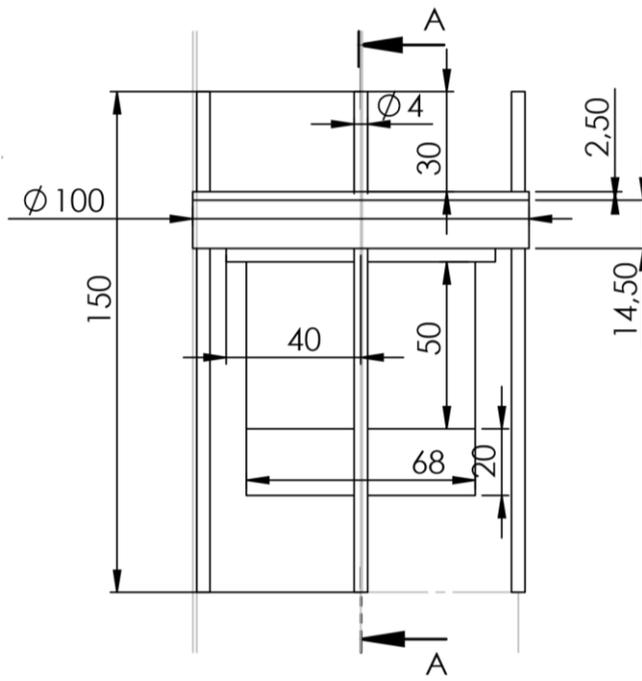
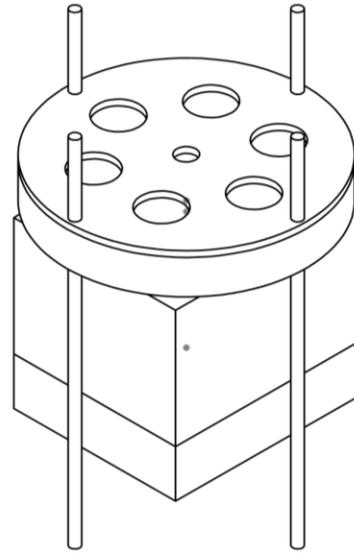
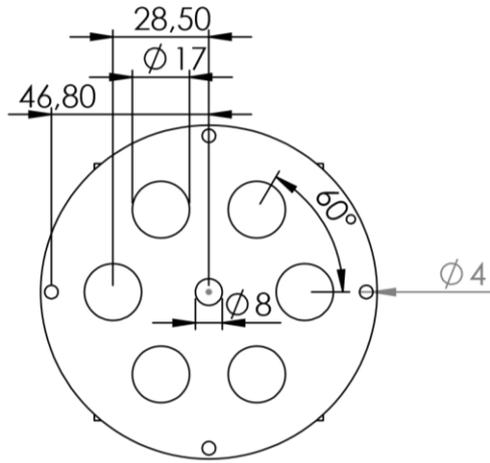


SEÇÃO A-A
ESCALA 3 : 1

OBS.:

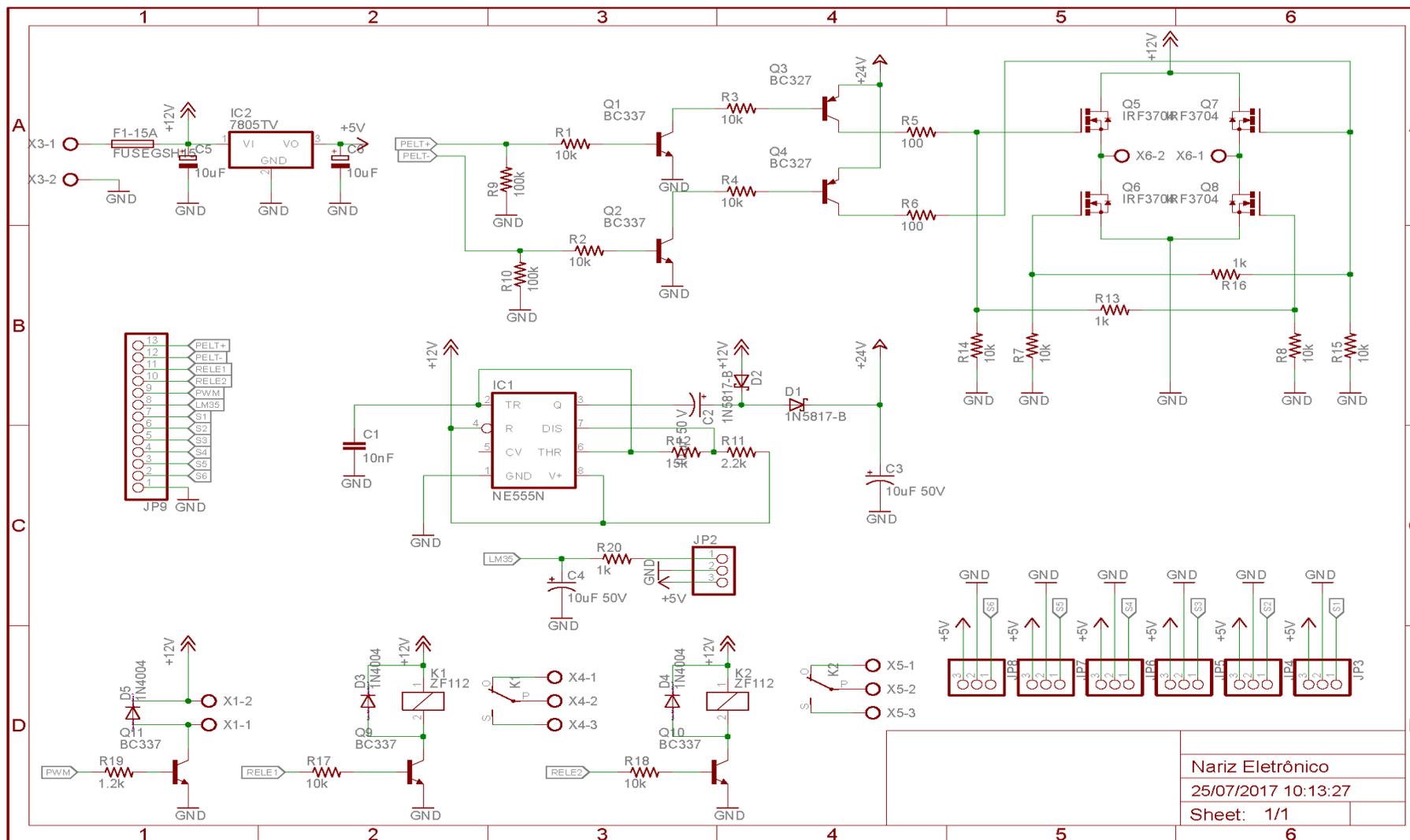
MATERIAL: Inox

APÊNDICE B

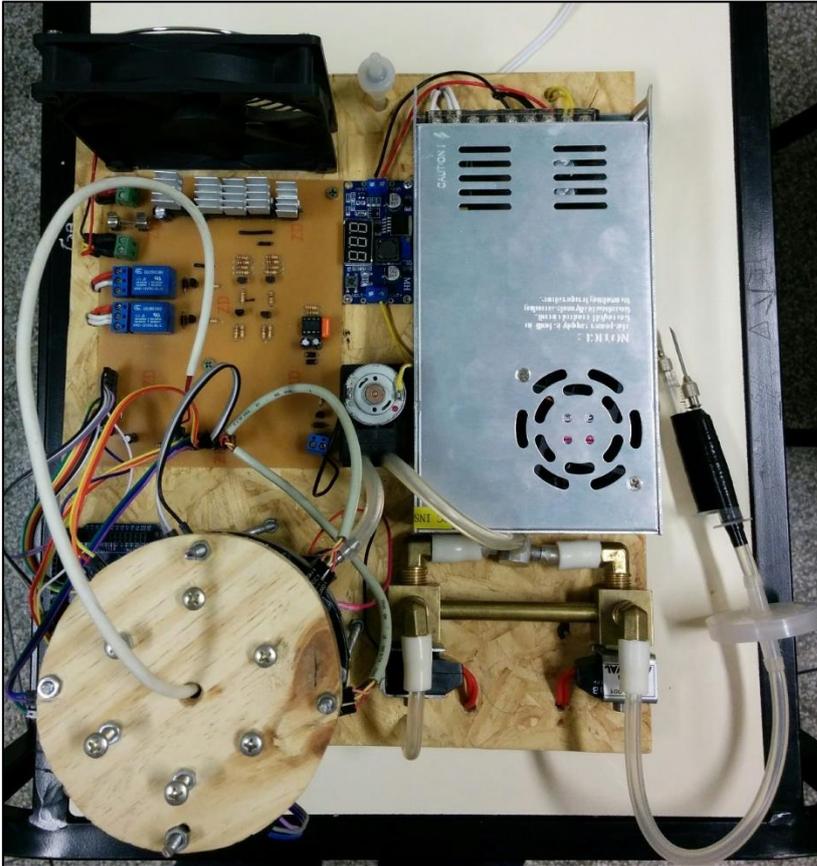
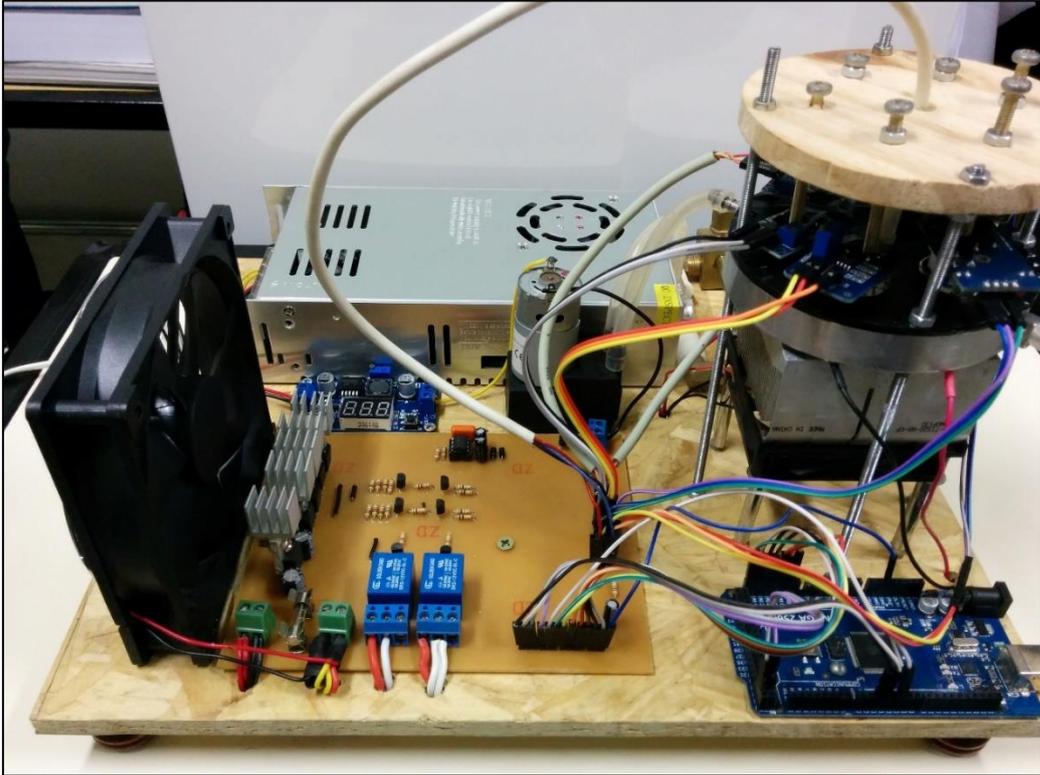


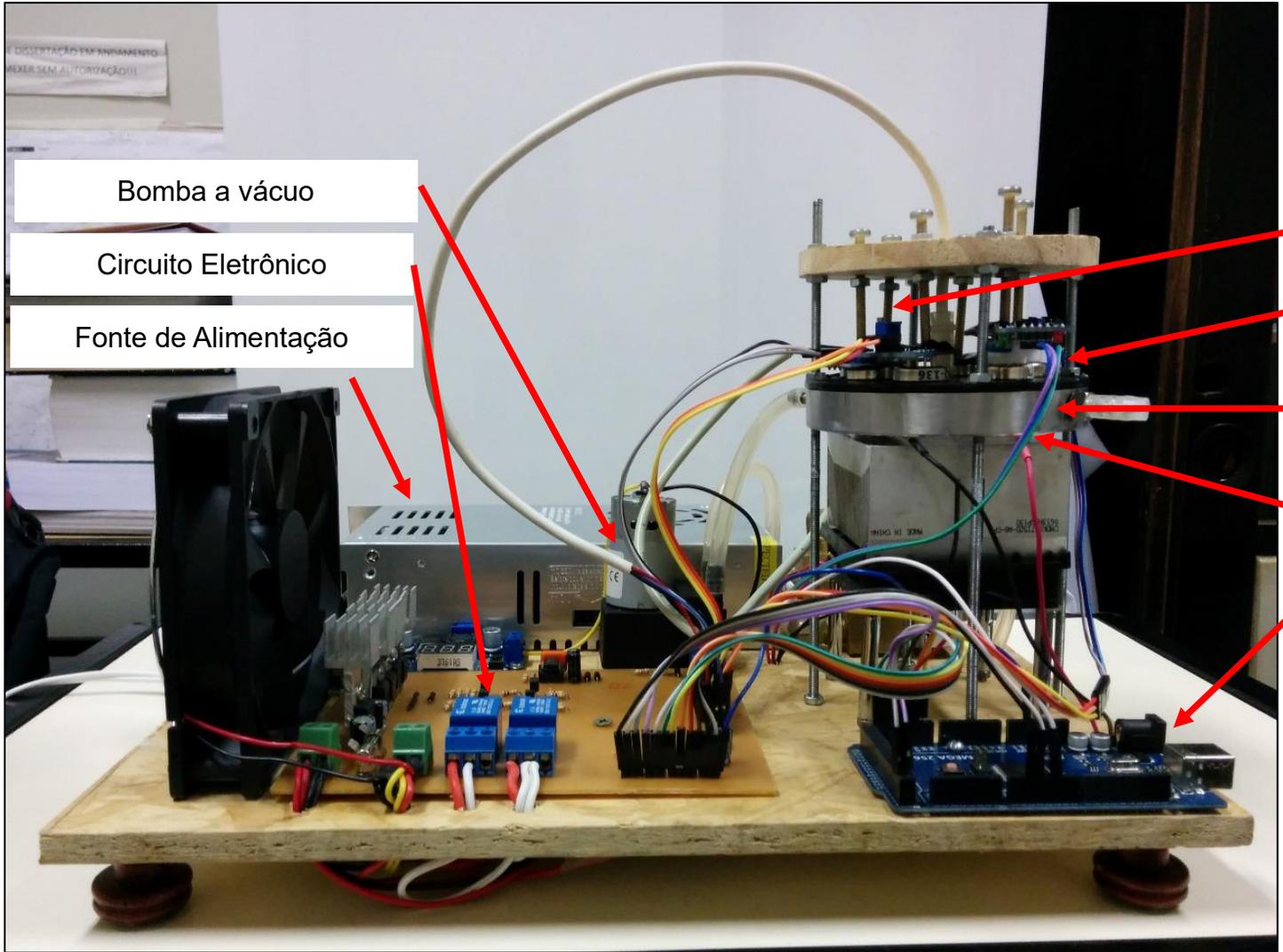
SEÇÃO A-A

APÊNDICE D



APÊNDICE E





Bomba a vácuo

Circuito Eletrônico

Fonte de Alimentação

Parafuso de fixação

Sensor MOS

Câmara de Gases

Pastilha Peltier

Arduino

APÊNDICE F

TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO (TCLE) (SELEÇÃO DOS PROVADORES)

Título da pesquisa: Teste de Perfil descritivo quantitativo de aroma e sabor – estudo de caso no café

Pesquisador(es), com endereços e telefones:

Orientador ou outro profissional responsável, com endereços e telefones:

Local de realização da pesquisa:

Laboratório de Análise Sensorial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Campo Mourão

Endereço, telefone do local:

Via Rosalina Maria dos Santos, 1233, 87301-899, Campo Mourão-PR. Tel. (44) 3518-1400

A) INFORMAÇÕES AO PARTICIPANTE

Você está sendo convidado(a) a participar, como voluntário(a), de uma equipe de análise sensorial de café torrado e moído. O café torrado e moído pode ser produzido, principalmente, a partir das variedades *Coffea arabica*, *Coffea conephora* ou uma mistura das duas, e cada variedade confere características sensoriais diferentes para a bebida. Diferentes marcas comerciais de café serão analisadas por julgadores treinados, a fim de identificar essas diferenças.

1. Apresentação da pesquisa.

O Brasil é grande produtor e consumidor de café, sendo o café torrado e moído o produto mais consumido desta categoria. Diferentes misturas das duas principais variedades de café, popularmente chamadas de arábica e conilon, oferecem diferentes bebidas com características sensoriais distintas. A Análise de Perfil Descritivo Quantitativo é uma técnica que seleciona e treina julgadores para que sejam capazes de quantificar as diferentes características sensoriais de um produto. Proporciona uma completa descrição de todas as propriedades sensoriais de um produto, representando um dos métodos mais completos e sofisticados para a caracterização sensorial de atributos importantes.

2. Objetivos da pesquisa.

Selecionar julgadores que possuam habilidades sensoriais mínimas de paladar e olfato para compor um grupo de julgadores que serão treinados para aplicar a técnica de Perfil Descritivo Quantitativo em amostras de café torrado e moído.

3. Participação na pesquisa.

Você responderá a um questionário on-line sobre informações pessoais, seu consumo de café e conhecimentos básicos de gostos e aromas. Depois, participará de três testes diferentes que são utilizados para selecionar julgadores. O primeiro será o teste de reconhecimento de odores, onde o objetivo é o candidato identificar no mínimo 70% dos aromas, sendo um teste classificatório, e não eliminatório. O segundo teste é o de gostos básicos, onde você provará soluções de gosto doce, salgado, ácido, amargo e metálico para identificá-los e o critério para aprovação nesse teste é de 100% de identificação, isto é, o candidato deve atingir 100% de acertos. Por fim, você participará de

um teste triangular com amostras de café, onde você deverá ser capaz de identificar a amostra diferente entre três opções de bebida.

4. Confidencialidade.

Os dados obtidos na pesquisa serão extremamente confidenciais e somente serão utilizados para o estudo. Para a divulgação dos resultados não há necessidade de se divulgar nenhum dado pessoal dos participantes.

5. Riscos e Benefícios.

5a) Riscos: Os produtos terão assegurada sua qualidade microbiológica, já que serão utilizados alimentos comerciais, como café, açúcar, sal, etc, que serão preparados para a análise obedecendo as boas práticas de fabricação. Portanto, os riscos estão relacionados à possibilidade de você não gostar do produto ou se sentir constrangido em participar do teste ou em responder as perguntas do questionário. Neste caso, você pode desistir da análise sensorial em qualquer momento, sem prejuízo à sua pessoa. Se ocorrer qualquer desconforto causado pela análise sensorial o SAMU será acionado, caso seja necessário.

5b) Benefícios: não há benefícios diretos ao participante, porém, você estará participando de uma equipe de provadores treinados, podendo contribuir para o desenvolvimento das pesquisas com alimentos que envolvem provadores selecionados e/ou treinados. A compreensão do que pode ser percebido sensorialmente e quantificado a partir de análise sensorial de café pode ser informação interessante para o desenvolvimento de produtos alimentícios.

6. Critérios de inclusão e exclusão.

6a) Inclusão: Servidores da UTFPR do Câmpus Campo Mourão, consumidores de café, maiores de 18 anos.

6b) Exclusão: Serão excluídos desta pesquisa indivíduos alérgicos a qualquer um dos ingredientes da formulação; Pessoas que estejam com algum tipo de doença que possa interferir nos resultados finais das análises sensoriais (gripes ou resfriados e crise de rinite alérgica) e mulheres grávidas.

7. Direito de sair da pesquisa e a esclarecimentos durante o processo.

Você pode deixar o estudo a qualquer momento, sem qualquer prejuízo ao participante, e tem o direito de receber esclarecimentos em qualquer etapa da pesquisa. Bem como, possui total liberdade de recusar ou de retirar o seu consentimento a qualquer momento, sem penalização.

Você pode assinalar o campo a seguir, para receber o resultado desta pesquisa, caso seja de seu interesse :

() quero receber os resultados da pesquisa (email para envio : _____)

() não quero receber os resultados da pesquisa

8. Ressarcimento e indenização.

Todos os testes serão realizados na UTFPR-CM, e os horários das seções serão marcados conforme a disponibilidade dos participantes. Você não será remunerado por participar desta pesquisa, porém, se houver custos com transporte até o local da pesquisa, você será ressarcido.

Caso ocorram perdas ou danos comprovadamente decorrentes de sua participação na pesquisa, indenizações podem ocorrer como previsto na Resolução 466/2012. Itens II.21 – ressarcimento: compensação material, exclusivamente de despesas do participante e seus acompanhantes, quando

necessário, tais como transporte e alimentação; e II.7 – indenização: cobertura material para reparação a dano, causado pela pesquisa ao participante da pesquisa.

ESCLARECIMENTOS SOBRE O COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA:

O Comitê de Ética em Pesquisa envolvendo Seres Humanos (CEP) é constituído por uma equipe de profissionais com formação multidisciplinar que estão trabalhando para assegurar o respeito aos seus direitos como participante de pesquisa. Ele tem por objetivo avaliar se a pesquisa foi planejada e se será executada de forma ética. Se você considerar que a pesquisa não está sendo realizada da forma como você foi informado ou que você está sendo prejudicado de alguma forma, entre em contato com o Comitê de Ética em Pesquisa envolvendo Seres Humanos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (CEP/UTFPR). Av. Sete de Setembro, 3165, Rebouças, CEP 80230-901, Curitiba-PR, telefone: 3310-4494, e-mail: coep@utfpr.edu.br

B) CONSENTIMENTO (do sujeito de pesquisa ou do responsável legal – neste caso anexar documento que comprove parentesco/tutela/curatela)

Eu declaro ter conhecimento das informações contidas neste documento e ter recebido respostas claras às minhas questões a propósito da minha participação direta (ou indireta) na pesquisa e, adicionalmente, declaro ter compreendido o objetivo, a natureza, os riscos e benefícios deste estudo. Após reflexão e um tempo razoável, eu decidi, livre e voluntariamente, participar deste estudo. Estou consciente que posso deixar o projeto a qualquer momento, sem nenhum prejuízo.

Nome completo: _____

RG: _____ Data de Nascimento: __/__/____

Telefone: _____

Endereço: _____

CEP: _____ Cidade: _____ Estado: _____

Assinatura: _____ Data: __/__/____

Eu declaro ter apresentado o estudo, explicado seus objetivos, natureza, riscos e benefícios e ter respondido da melhor forma possível às questões formuladas.

Assinatura pesquisador: _____ Data: __/__/____

(ou seu representante)

Para todas as questões relativas ao estudo ou para se retirar do mesmo, poderão se comunicar com os responsáveis pela pesquisa via e-mail e telefone

OBS: este documento deve conter duas vias iguais, sendo uma pertencente ao pesquisador e outra ao participante da pesquisa.

**TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO (TCLE)
(TREINAMENTO DOS PROVADORES)**

Título da pesquisa: Teste de Perfil descritivo quantitativo de aroma e sabor – estudo de caso no café

Pesquisador(es), com endereços e telefones:

Orientador ou outro profissional responsável, com endereços e telefones:

Local de realização da pesquisa:

Laboratório de Análise Sensorial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Campo Mourão

Endereço, telefone do local:

Via Rosalina Maria dos Santos, 1233, 87301-899, Campo Mourão-PR. Tel. (44) 3518-1400

B) INFORMAÇÕES AO PARTICIPANTE

Você está sendo convidado(a) a participar, como voluntário(a), de uma equipe de análise sensorial de café torrado e moído. O café torrado e moído pode ser produzido, principalmente, a partir das variedades Coffea arabica, Coffea conephora ou uma mistura das duas, e cada variedade confere características sensoriais diferentes para a bebida. Diferentes marcas comerciais de café serão analisadas por julgadores treinados, a fim de identificar essas diferenças.

1. Apresentação da pesquisa.

O Brasil é grande produtor e consumidor de café, sendo o café torrado e moído o produto mais consumido desta categoria. Diferentes misturas das duas principais variedades de café, popularmente chamadas de arábica e conilon, oferecem diferentes bebidas com características sensoriais distintas. A Análise de Perfil Descritivo Quantitativo é uma técnica que seleciona e treina julgadores para que sejam capazes de quantificar as diferentes características sensoriais de um produto. Proporciona uma completa descrição de todas as propriedades sensoriais de um produto, representando um dos métodos mais completos e sofisticados para a caracterização sensorial de atributos importantes.

2. Objetivos da pesquisa.

Treinar julgadores selecionados para aplicar a técnica de Perfil Descritivo Quantitativo em amostras de café torrado e moído.

3. Participação na pesquisa.

Você participará de uma seção para estabelecer com o grupo todos os termos descritivos utilizados para avaliar as amostras de café. Posteriormente, você participará de três a cinco seções para memorizar os limites sensoriais, dos termos descritivos que foram definidos e, por fim, você avaliará as diferentes marcas de café.

4. Confidencialidade.

Rubrica do Pesquisador

Rubrica do participante da pesquisa

Os dados obtidos na pesquisa serão extremamente confidenciais e somente serão utilizados para o estudo. Para a divulgação dos resultados não há necessidade de se divulgar nenhum dado pessoal dos participantes.

5. Riscos e Benefícios.

5a) Riscos: Os produtos terão assegurada sua qualidade microbiológica, já que serão utilizados cafés comerciais que serão preparados para a análise obedecendo as boas práticas de fabricação. Portanto, os riscos estão relacionados à possibilidade de você não gostar do produto ou se sentir constrangido em participar do teste. Neste caso, você pode desistir da análise sensorial em qualquer momento, sem prejuízo à sua pessoa. Se ocorrer qualquer desconforto causado pela análise sensorial o SAMU será acionado, caso seja necessário.

5b) Benefícios: não há benefícios diretos ao participante, porém, você estará participando de uma equipe de provadores treinados, podendo contribuir para o desenvolvimento das pesquisas com alimentos que envolvem provadores selecionados e/ou treinados. A compreensão do que pode ser percebido sensorialmente e quantificado a partir de análise sensorial de café pode ser informação interessante para o desenvolvimento de produtos alimentícios.

6. Critérios de inclusão e exclusão.

6a) Inclusão: Servidores da UTFPR do Câmpus Campo Mourão, consumidores de café, maiores de 18 anos, selecionados previamente por testes sensoriais adequados.

6b) Exclusão: Não se aplica.

7. Direito de sair da pesquisa e a esclarecimentos durante o processo.

Você pode deixar o estudo a qualquer momento, sem qualquer prejuízo ao participante, e tem o direito de receber esclarecimentos em qualquer etapa da pesquisa. Bem como, possui total liberdade de recusar ou de retirar o seu consentimento a qualquer momento, sem penalização.

Você pode assinalar o campo a seguir, para receber o resultado desta pesquisa, caso seja de seu interesse :

() quero receber os resultados da pesquisa (email para envio : _____)

() não quero receber os resultados da pesquisa

8. Ressarcimento e indenização.

Todos os testes serão realizados na UTFPR-CM, e os horários das seções serão marcados conforme a disponibilidade dos participantes. Você não será remunerado por participar desta pesquisa, porém, se houver custos com transporte até o local da pesquisa, você será ressarcido.

Caso ocorram perdas ou danos comprovadamente decorrentes de sua participação na pesquisa, indenizações podem ocorrer como previsto na Resolução 466/2012. Itens II.21 – ressarcimento: compensação material, exclusivamente de despesas do participante e seus acompanhantes, quando necessário, tais como transporte e alimentação; e II.7 – indenização: cobertura material para reparação a dano, causado pela pesquisa ao participante da pesquisa.

ESCLARECIMENTOS SOBRE O COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA:

O Comitê de Ética em Pesquisa envolvendo Seres Humanos (CEP) é constituído por uma equipe de profissionais com formação multidisciplinar que estão trabalhando para assegurar o respeito aos seus direitos como participante de pesquisa. Ele tem por objetivo avaliar se a pesquisa foi planejada

Rubrica do Pesquisador

Rubrica do participante da pesquisa

e se será executada de forma ética. Se você considerar que a pesquisa não está sendo realizada da forma como você foi informado ou que você está sendo prejudicado de alguma forma, entre em contato com o Comitê de Ética em Pesquisa envolvendo Seres Humanos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (CEP/UTFPR). Av. Sete de Setembro, 3165, Rebouças, CEP 80230-901, Curitiba-PR, telefone: 3310-4494, e-mail: coep@utfpr.edu.br

C) CONSENTIMENTO (do sujeito de pesquisa ou do responsável legal – neste caso anexar documento que comprove parentesco/tutela/curatela)

Eu declaro ter conhecimento das informações contidas neste documento e ter recebido respostas claras às minhas questões a propósito da minha participação direta (ou indireta) na pesquisa e, adicionalmente, declaro ter compreendido o objetivo, a natureza, os riscos e benefícios deste estudo. Após reflexão e um tempo razoável, eu decidi, livre e voluntariamente, participar deste estudo. Estou consciente que posso deixar o projeto a qualquer momento, sem nenhum prejuízo.

Nome

completo: _____

RG: _____ Data de Nascimento: __/__/____

Telefone: _____

Endereço: _____

CEP: _____ Cidade: _____ Estado: _____

Assinatura:

Data: __/__/____

Eu declaro ter apresentado o estudo, explicado seus objetivos, natureza, riscos e benefícios e ter respondido da melhor forma possível às questões formuladas.

Assinatura pesquisador: _____ Data: __/__/____
(ou seu representante)

Para todas as questões relativas ao estudo ou para se retirar do mesmo, poderão se comunicar com os responsáveis pela pesquisa via e-mail e telefone

OBS: este documento deve conter duas vias iguais, sendo uma pertencente ao pesquisador e outra ao participante da pesquisa.

Rubrica do Pesquisador

Rubrica do participante da pesquisa

APÊNDICE G

CONVITE PARA FORMAÇÃO DO GRUPO DE AVALIADORES DE CAFÉ

O café é uma bebida que não falta no nosso dia a dia. Conseguir diferenciar as inúmeras qualidades do café é uma tarefa que necessita treino assim como qualquer outra habilidade que desenvolvemos.

Neste momento estamos formando uma equipe de avaliadores para distinguir diferentes tipos de café torrado comercial, e gostaríamos de convidá-lo (a) para ser um de nossos colaboradores oficiais.

Compreendemos que o nosso cotidiano é corrido, mas sua participação é muito importante para nós. Participar do grupo de avaliadores de café não é uma tarefa difícil e não irá tomar muito seu tempo. Você irá utilizar sentidos como o olfato, visão e paladar para descrever de forma honesta suas opiniões.

Serão em média 10 encontros de 30 minutos e os testes são feitos com a bebida sem açúcar para que você possa aprender a explorar e perceber notas sensoriais que normalmente não percebemos

Sentindo-se à vontade para participar assine com seu nome e e-mail para receber um formulário online. Qualquer dúvida, ou se precisar de informações adicionais, entre em contato pelos e-mails: gustavomakimori@gmail.com ou vivi_vic@hotmail.com.

Nome Completo: _____

E-mail: _____

Assinatura

Pesquisadores:

- Prof^o Dr. Evandro Bona.
- Prof^a Dra. Roberta de Souza Leone
- Prof^a Dra. Renata Hernandez Barros Fuchs

Discentes:

- Gustavo Makimori (aluno de mestrado do PPGTA)
- Victoria Zibetti Favarao (aluna do curso de Engenharia de Alimentos)

APÊNDICE H

Questionário para Avaliadores de Café

Este questionário é necessário para que o seu treinamento seja o mais eficiente possível. Suas informações não serão divulgadas

*Obrigatório

1. 1. Nome Completo *

2. 2. Data de Nascimento *

Exemplo: 15 de dezembro de 2012

3. 3. Existe algum dia e/ou horário durante a semana em que você não pode participar das sessões de análise sensorial?

4. Sobre o seu consumo de café escolha a melhor opção. * Marcar apenas um oval.

- Não consumo
- Eventualmente
- 3 vezes por semana
- 5 vezes por semana
- Diariamente
- 2 vezes por dia
- 3 vezes ou mais por dia

Outro: _____

5. Quais os motivos que te leva a consumir café? * Marque todas que se aplicam.

- Costume ou tradição
- Fonte de cafeína
- Fonte de compostos bioativos
- Sabor e aroma característico
- Disponível para o consumo nos ambientes em que frequento, senão dificilmente consumiria
- Outro: _____

6. Escolha a melhor opção para um alimento doce. * Marcar apenas um oval.

- Pão de Forma
- Geleia de Frutas
- Limão
- Agrião

7. Escolha a melhor opção para um alimento salgado. * Marcar apenas um oval.

- Maçã
- Bacalhau
- Gelatina
- Iogurte

8. Escolha a melhor opção para um alimento ácido. * Marcar apenas um oval.

- Laranja
- Batata
- Carne bovina
- Brócolis

9. Escolha a melhor opção para um alimento amargo. * Marcar apenas um oval.

- Salsicha
- Tomate
- Sorvete
- Café

10. Escolha a melhor opção para um alimento adstringente. *

Marcar apenas um oval.

- Melancia
- Banana Verde
- Refrigerante
- Presunto

11. Dentre as condições abaixo selecione as que possui. Marque todas que se aplicam.

- Hipoglicemia
- Diabetes tipo 1
- Diabetes tipo 2
- Hipertensão
- Fumante
- Período de gravidez ou amamentação

12. Você possui alguma doença que realmente compromete sua percepção olfativa, visual ou tátil? *

APÊNDICE I

Nome:

Data: / /

TESTE DE RECONHECIMENTO DE ODORES

Aspire a primeira amostra. Identifique o odor e registre na ficha. Aguarde alguns segundos para aspirar a próxima, ou realize o branco cheirando seu braço ou mão inodoros.

Proceda desta forma para as amostras restantes.

Amostra	Descrição do odor	Amostra	Descrição do Odor
1		9	
2		10	
3		11	
4		12	
5		13	
6		14	
7		15	
8		16	

Comentários:

APÊNDICE J

Nome:

Data: / /

TESTE DE RECONHECIMENTO DE GOSTOS

Prove cuidadosamente cada solução e identifique o gosto percebido. Preenchendo com um X no quadro correspondente ao gosto previamente identificado.

N. da Amostra	Doce	Salgado	Amargo	Ácido	Metálico
863					
915					
431					
754					
542					

Comentários:

APÊNDICE K

Nome:

Data: / /

TESTE TRIANGULAR

Em cada grupo de amostras apresentadas, duas são iguais e uma é diferente. Deguste cuidadosamente cada uma das amostras, na ordem em que estão sendo apresentadas, e faça um círculo em volta da amostra DIFERENTE.

Grupo	Código da Amostra		
I	172	479	139
II	547	831	254
III	351	563	684

APÊNDICE L

Nome: _____ Data: 21/10/2016

Instruções.

Você acaba de receber 2 amostras de cafés. Avalie primeiro o odor e sabor e pôr fim a aparência. Descreva abaixo as similaridades e diferenças que ambas possuem.

Amostras: _____ e _____

	Similaridades	Diferenças
Odor		
Sabor		
Aparência		

APÊNDICE M

Odor	Cacau
Definição	Intensidade do odor típico de cacau
<u>Forte</u>	<u>Fraco</u>

Odor	Doce
Definição	Intensidade do odor típico de caramelo
<u>Forte</u>	<u>Ausente</u>

Odor	Frescor
Definição	Intensidade do odor típico mentolado
<u>Forte</u>	<u>Fraco</u>

Odor	Fumaça
Definição	Intensidade do odor típico de queimado
<u>Forte</u>	<u>Ausente</u>

Odor	Grão Torrado
Definição	Intensidade do odor típico do grão de café torrado
<u>Forte</u>	<u>Ausente</u>

Odor	Grão Verde
Definição	Intensidade do odor típico do grão de café verde não torrado
<u>Forte</u>	<u>Ausente</u>

Sabor	Ácido
Definição	Intensidade do sabor de frutas cítricas
<u>Forte</u>	<u>Fraco</u>

Sabor	Amargo
Definição	Intensidade do gosto amargo característico da bebida gerada pela torra e moagem do grão de café
<u>Forte</u>	<u>Fraco</u>

Sabor	Adstringente
Definição	Intensidade do sabor típico de banana verde
<u>Forte</u>	<u>Fraco</u>

Sabor	Corpo
Definição	Intensidade da sensação de peso na boca
<u>Forte</u>	<u>Fraco</u>

Aparência	Cor Marrom
Definição	Intensidade da cor típica da bebida gerada pela torra e moagem do grão de café
<u>Forte</u>	<u>Fraco</u>

APÊNDICE N

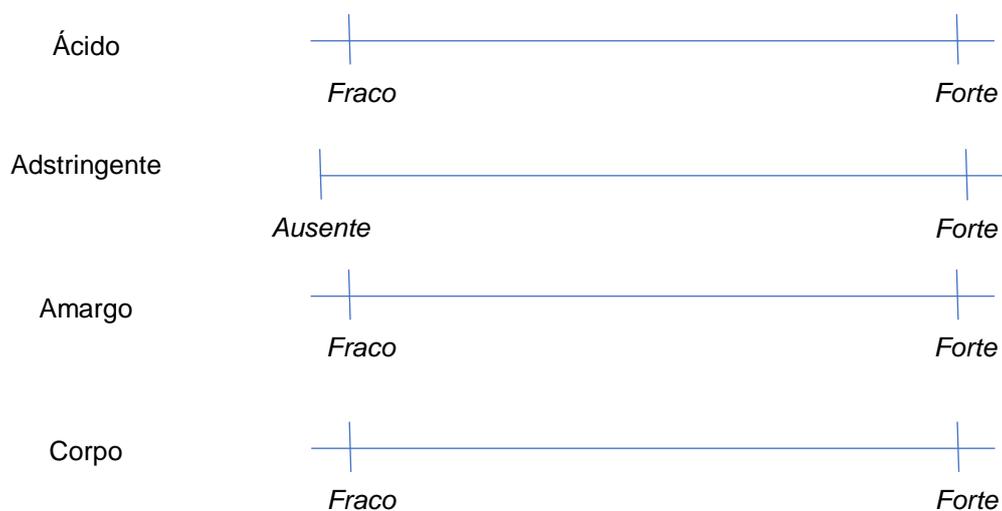
Perfil Descritivo Quantitativo de Café Torrado Moído Comercial

Nome: _____ Nº da Amostra: _____

ODOR



SABOR



APARÊNCIA



APÊNDICE O

Atributo	P1			P2			P4			P7			P8		
	valor F	p valor	MSE	valor F	p valor	MSE	valor F	p valor	MSE	valor F	p valor	MSE	valor F	p valor	MSE
Odor Cacau	6.60	0.001	0.56	1.59	0.218	0.51	2.16	0.101	0.52	0.33	0.963	4.06	1.15	0.405	1.77
Odor Doce	1.43	0.275	2.25	1.10	0.436	0.37	1.31	0.324	0.57	0.16	0.998	4.26	0.79	0.645	1.27
Odor Fresco	3.39	0.023	0.54	2.06	0.115	0.22	1.88	0.147	0.34	0.50	0.870	1.51	1.56	0.227	1.03
Odor Fumaça	1.92	0.138	1.11	2.63	0.055	0.33	1.34	0.310	1.17	1.83	0.158	0.68	7.39	0.001	0.29
Odor Torrado	2.07	0.113	0.68	3.35	0.024	0.55	0.61	0.788	1.27	0.38	0.942	2.39	1.33	0.317	2.40
Odor Verde	1.52	0.243	1.94	4.86	0.006	0.69	0.63	0.775	2.22	0.92	0.550	3.60	3.48	0.021	0.30
Sabor Ácido	3.53	0.020	0.54	4.63	0.007	0.97	5.48	0.003	0.52	1.65	0.201	0.57	1.06	0.455	0.24
Sabor Adstringente	1.41	0.282	1.18	0.96	0.521	0.47	0.57	0.821	1.45	1.83	0.156	0.74	0.86	0.596	1.07
Sabor Amargo	2.27	0.087	0.60	2.25	0.090	2.46	4.98	0.005	0.77	1.15	0.403	1.04	2.02	0.121	0.74
Textura Corpo	2.07	0.114	0.78	8.36	0.000	0.37	1.94	0.136	0.45	7.01	0.001	0.34	2.00	0.124	0.78
Cor Marrom	7.48	0.001	0.34	4.66	0.007	1.03	3.67	0.017	0.42	16.60	0.000	0.17	4.65	0.007	0.40
Atributo	P9			P11			P13			P14			P15		
	valor F	p valor	MSE	valor F	p valor	MSE	valor F	p valor	MSE	valor F	p valor	MSE	valor F	p valor	MSE
Odor Cacau	0.91	0.558	3.23	1.57	0.224	1.27	0.95	0.530	2.08	2.38	0.076	0.33	3.84	0.015	0.49
Odor Doce	1.19	0.385	2.39	0.86	0.594	1.76	0.53	0.849	2.31	1.81	0.160	0.40	2.88	0.041	0.83
Odor Fresco	3.51	0.020	0.27	0.42	0.919	2.67	0.59	0.803	2.46	6.82	0.001	0.14	0.40	0.928	1.10
Odor Fumaça	0.57	0.820	11.29	1.23	0.363	2.74	0.68	0.731	2.09	0.85	0.602	0.80	1.01	0.489	0.54
Odor Torrado	3.67	0.017	3.67	1.56	0.227	1.97	1.51	0.246	2.20	2.59	0.058	0.33	0.69	0.729	0.30
Odor Verde	2.90	0.040	2.67	1.12	0.422	1.65	3.12	0.031	1.22	1.54	0.234	0.54	2.25	0.090	0.54
Sabor Ácido	1.15	0.407	5.53	2.65	0.054	0.93	1.16	0.398	4.49	4.78	0.006	0.25	2.61	0.057	0.04
Sabor Adstringente	1.17	0.396	6.50	2.98	0.037	1.24	0.96	0.524	2.26	0.97	0.515	0.32	2.38	0.076	0.31
Sabor Amargo	4.29	0.009	1.90	2.12	0.107	1.39	3.33	0.025	2.46	2.99	0.036	0.22	1.29	0.334	0.50
Textura Corpo	1.55	0.232	0.78	3.36	0.024	0.73	0.73	0.699	2.56	6.49	0.002	0.10	0.80	0.643	0.65
Cor Marrom	7.76	0.001	1.74	5.02	0.005	0.32	3.78	0.015	0.98	7.49	0.001	0.12	2.13	0.105	0.45

($F_{crítico} = 2,72$ ao nível de significância de 5%).

APÊNDICE P

