



Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Curso Superior de Tecnologia em Alimentos

PRISCILLA BRAGA DE CARVALHO

**ESTUDO DE MISTURAS DE CAFÉ ARÁBICA E ROBUSTA USANDO FTIR E
REDES NEURAS ARTIFICIAIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO
2014

PRISCILLA BRAGA DE CARVALHO

**ESTUDO DE MISTURAS DE CAFÉ ARÁBICA E ROBUSTA USANDO FTIR E
REDES NEURAS ARTIFICIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de
Graduação apresentado a UTFPR –
Câmpus Campo Mourão, como parte dos
requisitos para a conclusão do Curso
Superior de Tecnologia em Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Evandro Bona

Campo Mourão
2014

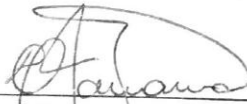
TERMO DE APROVAÇÃO

**ESTUDO DE MISTURAS DE CAFÉ ARÁBICA E ROBUSTA USANDO FTIR E
REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS**

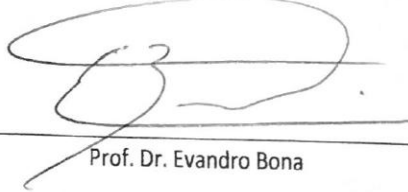
Por

PRISCILLA BRAGA DE CARVALHO

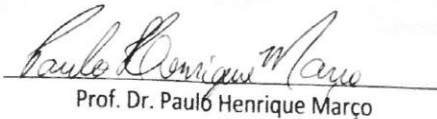
Este trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 25 de fevereiro de 2014 como requisito parcial a obtenção do título de Bacharel em Tecnologia em Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora compostas pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.



Prof. Dr. Augusto Tanamati



Prof. Dr. Evandro Bona



Prof. Dr. Paulo Henrique Março

Campo Mourão

2014

RESUMO

CARVALHO, Braga Priscilla. **Estudo de misturas de café arábica e robusta usando FTIR e Redes Neurais Artificiais**. 2014. 33f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR Campus Campo Mourão, 2014.

O café é uma das bebidas mais aceitas e apreciadas por diversos países no mundo, por ser um produto natural, com aromas e sabores distintos. As principais espécies são a *Coffea arabica* (café arábica) e a *Coffea canephora* (café robusta). Essas apresentam uma composição química muito distinta, sendo que o café arábica fornece uma bebida com qualidade e aroma superior ao café robusta. Por isso os cafés de melhor qualidade, utilizam somente combinação de café arábica, devido ao aroma intenso, grãos esverdeados, alta acidez e menor quantidade de cafeína. As misturas de café ou *blends* são muito utilizadas quando se deseja manter uma uniformidade de sabor no produto, assim, foi testado o desenvolvimento de metodologias analíticas confiáveis para indicar a quantidade de cada tipo de café em uma mistura. As redes neurais artificiais (RNAs) são um conjunto de técnicas baseadas em princípios estatísticos, que vem atualmente ganhando espaço para realizar tarefas de regressão e reconhecimento de padrões. As RNAs são técnicas capazes de realizar o mapeamento de relações complexas e não lineares entre múltiplas variáveis de entrada e saída. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de rede neural artificial, o perceptron de múltiplas camadas (aprendizagem supervisionada) e a rede de base radial (processo de aprendizagem híbrido). Os espectros foram obtidos no equipamento de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e devidamente pré-processados (normalização, correção da linha de base e suavização). Os resultados obtidos mostraram que os perceptrons de múltiplas camadas (MLP) e as redes de base radial (RBF) apresentaram um desempenho similar com um erro absoluto médio da ordem de 7% para as amostras de teste. Assim, conclui-se que é necessário refinar a técnica para obter erros menores. Sugere-se a utilização da espectroscopia de infravermelho próximo e/ou a análise de extratos das amostras.

Palavras-chave: Café Arábica, Café Robusta, Redes Neurais, Perceptrons de Múltiplas Camadas, Redes de Função de Base Radial.

ABSTRACT

CARVALHO, Braga Priscilla. **Analysis of arabica-robusta coffee blends using FTIR and artificial neural networks**. 2014. 33f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR Campus Campo Mourão, 2014.

Coffee is one of the most accepted and appreciated beverage by many countries in the world, being a natural product with distinct aromas and flavors. The main species are *Coffea arabica* (arabica) and *Coffea canephora* (robusta). They have a very different chemical composition, the arabica coffee provides a beverage with higher quality and aroma than the robusta coffee. Therefore, best quality beverages use only arabica coffee, due to the intense aroma, greenish grains, high acidity and lower amount of caffeine. The coffee blends are commonly used when you want to maintain a uniformity of flavor. Therefore, is necessary the development of reliable analytical methods to indicate the quantity of each type of coffee in a mixture. Artificial neural networks (ANN) are a set of principles based on mathematical and statistical techniques; it has now gained space to perform tasks of regression and pattern recognition. The ANN are capable of performing the mapping of complex and non-linear multivariate relationships between input and output. In this work two types of artificial neural network; the multilayer perceptron MLP, with supervised learning, and radial basis network RBF, with hybrid learning process, were used. The spectra were obtained in the spectroscopy equipment in Fourier transform infrared (FTIR), and appropriately pre-processed (normalization, baseline correction and smoothing). The results showed that multilayer perceptrons (MLP) and radial basis function networks (RBF) showed a similar performance with a mean absolute error of approximately 7% for test samples. So it appears that it is necessary to refine the technique to get minor errors. It is suggested the use of near infrared spectroscopy and/or analysis of extracts of samples.

Keywords: Arabica coffee, Robusta coffee, artificial Neural Networks, Multilayer Perceptron, Radial Basis Function network

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	OBJETIVO	9
2.1	Objetivo Geral	9
2.2	Objetivos Específicos	9
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1	Café Arábica e Robusta	10
3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	11
3.3	Análises de Componentes principais (ACP).....	12
3.4	Redes Neurais Artificiais (RNA)	13
4	MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1	Amostragem.....	16
4.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	16
4.3	Pré-Processamento.....	16
4.4	Segmentação das amostras para treinamento das RNA	17
4.5	Perceptrons de Múltiplas Camadas (MLP).....	17
4.6	Redes de Função de Base Radial (RBF)	19
4.7	Método Simplex	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
6	CONCLUSÕES	29
	REFERÊNCIAS	30

1 INTRODUÇÃO

A planta de café produz frutos com polpa doce e fina, em cujo interior se encontram duas sementes, que são os grãos de café, base para utilização na indústria cafeeira. O café pertence ao gênero *coffea* da família *Rubiaceae* e dentre as diversas espécies existentes, as principais do ponto de vista agroeconômico, são a *Coffea arabica* (café arábica) e a *Coffea canephora* (café robusta) (CLARKE, VITZTHUM, 2001). A espécie *C. arabica*, destaca-se por proporcionar bebida de maior valor comercial, alcançando preços superiores aos do café de *C. canephora*, cuja bebida, considerada neutra, destina-se aos *blends* e à indústria de café solúvel, favorecida pelo menor preço, pela maior concentração de sólidos solúveis, proporcionando um maior rendimento industrial (SAATH, 2010). As misturas de café ou *blends* são muito utilizadas quando se deseja manter uma uniformidade de sabor no produto. Essa prática é normalmente utilizada na obtenção de chás, cafés, vinhos, uísques, especiarias, etc.. Nessa mistura podem ser adicionadas diferentes espécies, variedades e até mesmo safras, tendo como objetivo a padronização da qualidade do café (FERNANDES et al., 2003). O Brasil, como líder mundial na produção e exportação de café, bem como, grande consumidor, vem buscando atender às exigências de mercado, recorrendo, inovando e adotando tecnologias de ponta à produção de bebidas de alta qualidade (SAATH, 2010). Assim, é importante o desenvolvimento de metodologias analíticas confiáveis que possam indicar a quantidade de cada tipo de café em uma mistura.

A técnica de espectroscopia no infravermelho médio (FTIR) vem sendo cada vez mais empregada para a análise qualitativa e quantitativa de alimentos. O FTIR é rápido e têm ampla aplicação analítica em análises químicas e de controle de qualidade (HELPER et al., 2006; MORGANO et al., 2007). A região mais utilizada no infravermelho médio é a faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , o princípio da técnica baseia-se no fato de que as ligações químicas das moléculas apresentam frequências de vibrações particulares que correspondem aos níveis de energia das moléculas. A radiação infravermelha converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica em vibração molecular. Essa vibração molecular pode ser detectada por um sensor capaz de transformar a energia radiante incidente em sinal mensurável, geralmente elétrico (ACUNHA, 2008). Apesar das vantagens já ressaltadas, o FTIR produz

espectros complexos que exigem a utilização de métodos multivariados que permitam a diferenciação criteriosa das amostras analisadas.

As redes neurais artificiais (RNA) são um conjunto de métodos matemáticos e algoritmos computacionais especialmente projetados para simular o processamento de informações e aquisição de conhecimento do cérebro humano (BUENO, 2004). Segundo Moraes (2012) essa técnica tem despertado interesse não apenas de pesquisadores da área de tecnologia, como também da área de negócios, devido ao seu desempenho ser muitas vezes superior a outros métodos de estatística multivariada. São utilizadas principalmente para análise de agrupamentos, regressão e são apropriadas para trabalhar com dados envolvendo comportamentos não lineares que podem ser incorporados pela RNA de maneira supervisionada e/ou não supervisionada (PITELLI et al., 2009). Uma rede neural é um arranjo sequencial de três tipos de nós: de entrada, de saída e intermediários (ocultos ou escondidos). Os nós de entrada recebem os dados de cada caso e os transmitem para o restante da rede. Variáveis métricas necessitam apenas um nó para cada variável, já variáveis não-métricas precisam ser codificadas, de forma que cada categoria é representada por uma variável binária (SELAU, 2008). As RNA possuem a capacidade de aprender através da apresentação de exemplos. Os dados são apresentados nas entradas para que os parâmetros da RNA sejam ajustados de uma forma continuada, em função do processo de aprendizagem selecionado, essa capacidade de aprender com exemplos reais e de reconhecer situações semelhantes àsquelas utilizadas no seu aprendizado/treinamento despertou o interesse de pesquisadores em várias áreas do conhecimento, como no processamento e na interpretação de imagens, automação e controle, séries temporais, tratamento de efluentes, auxílio a diagnóstico médico, nutrição e alimentos, entre muitos outros (ROCHA, MATOS, FREI, 2011; NETO, 2006).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Determinar a porcentagem de café arábica no *blend* (café Arábica e Robusta), através da espectroscopia de infravermelho médio e redes neurais artificiais.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Produzir blends de café (Arábica/Robusta) com diferentes porcentagens de café arábica, numa faixa de 0 a 100%;
- ✓ Obter os espectros de FTIR para as misturas preparadas;
- ✓ Realizar o pré-tratamento dos espectros;
- ✓ Construir um modelo para prever a quantidade de café arábica na mistura usando redes neurais artificiais do tipo MLP e RBF;
- ✓ Avaliar a melhor apresentação dos dados: espectros puros ou 1ª derivada;
- ✓ Validar o modelo obtido usando amostras de teste.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Café Arábica e Robusta

O café é uma das bebidas mais aceitas e apreciadas por diversos países no mundo, por ser um produto natural, com aromas e sabores distintos. Dentre as principais espécies, destaca-se o café arábica (*Coffea arabica L.*), que apresenta melhor qualidade, proporcionando bebida de maior valor comercial e alcançando preços superiores aos do robusta (*Coffea canephora Pierre*), bebida considerada neutra, é muito usada nas misturas ou blends e na indústria de café solúvel, sendo favorecida pelo preço mais reduzido e pela maior concentração de sólidos solúveis, o que representa um maior rendimento industrial. O blend é um processo de mistura de dois ou mais tipos de café. Nessa mistura podem ser adicionadas diferentes espécies, variedades e até mesmo safras, tendo como objetivo a padronização da qualidade do café. Essa prática é normalmente utilizada na obtenção de chás, cafés, vinhos, uísques, especiarias, etc. (FERNANDES et al., 2003).

As espécies de café arábica e robusta apresentam uma composição química muito distinta, onde o café arábica fornece um bebida com qualidade e aroma superior ao café robusta. Por isso os cafés de melhor qualidade, utilizam somente combinação de café arábica. Suas principais características são: o aroma intenso, sabor com grandes variedades de nuances, grãos esverdeados, alta acidez e menor quantidade de cafeína (FARAH, 2009).

Segundo a (ABIC), o processo de fabricação do pó de café é relativamente simples, conforme o fluxograma da Figura 1.



Figura 1: Processo Produtivo do café
Fonte: ABIC (2014).

- Blend: É a mistura correta das variedades de grãos de café robusta e arábica, onde se deseja obter como resultado um pó de café que tenha um padrão de cor e de sabor que seja bem aceito pelos mercados que se queira atingir.
- Torrefação: É o processo em que o café já misturado para a formação do “Blend” desejado é aquecido até o ponto de torra. Ela interfere no aroma, sabor, corpo, acidez, finalização, equilíbrio, enfim quase tudo pode ser trabalhado ao longo da torra. Os níveis de torra podem ser diferenciados pela cor do grão de café e o aroma. A torra pode ser clara, média ou escura, conforme a Figura 2.
- Moagem: Os grãos torrados são triturados até se transformarem em pó fino.
- Armazenagem e Embalagem: O pó de café é então empacotado por processo a vácuo ou não, em embalagens de polietileno, ou polipropileno bi-orientado, em unidades de 250 e 500 gramas.



Figura 2: Diferentes tons de torra.
Fonte: ABIC (2014).

3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nos últimos anos, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho médio apresentou resultados muito interessantes quando aplicada nas áreas farmacêutica e de alimentos. Nesse contexto, deve-se destacar o uso dos espectrômetros com transformadas de Fourier (FTIR) e seu emprego na identificação e dosagem de cafeína em medicamentos, chás e café. A aplicação do FTIR é vantajosa porque possibilita que a quantificação dos analitos ocorra com pouca manipulação da amostra. O estabelecimento do teor de alguns desses compostos pode servir como ferramenta para controle de qualidade e caracterização desses produtos (CARLOS; RICARDO, 2007).

A região mais utilizada, no infravermelho, é a faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . O princípio é baseado no fato de que as ligações químicas das moléculas apresentam frequências de vibrações particulares que correspondem aos níveis de energia das moléculas. A radiação infravermelha converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica em vibração molecular. Essa vibração molecular pode ser detectada por um sensor capaz de transformar a energia radiante incidente em sinal mensurável, geralmente elétrico (ACUNHA, 2008; SILVERSTEIN, 2007).

Os sistemas alimentares são basicamente compostos por água, carboidratos, proteínas, lipídios e outros componentes que estão presentes em menores concentrações como vitaminas, minerais, etc.. Todos esses componentes podem ser detectados pelo FTIR na caracterização de alimentos, contribuindo para a forma do espectro de absorbância obtido na região do infravermelho, na prática, os maiores componentes (água, carboidratos, proteínas, lipídios) dominam, pois constituintes com baixa concentração são difíceis de detectar em sistemas ricos em água. Outras vantagens desta metodologia são que ela origina rapidamente uma informação sumária sobre o produto (30s/amostra) e também o preparo da amostra, que geralmente não requer a extração com solventes diminuindo assim o tempo de análise e o impacto ambiental (KAROUI et al., 2010).

3.3 Análises de Componentes principais (ACP)

A análise por componentes principais (ACP) é um método de análise multivariada utilizada para projetar dados n-dimensionais em um espaço de baixa dimensão com a perda mínima de informações. Além disso, a análise separa variações importantes dos dados do ruído experimental, auxilia no reconhecimento de padrões de comportamento, detecta amostras anômalas que não se encaixam no modelo, facilitando a visualização e a interpretação dos resultados (FARO et al., 2010).

Um problema comum em reconhecimento estatístico é a seleção das características ou extração de características. A seleção de características se refere a um processo no qual um espaço de dados é transformado em um espaço de características que, em teoria, tem exatamente a mesma dimensão que o espaço original de dados. Entretanto, a transformação é projetada de tal forma que o conjunto de dados pode ser representado por um número reduzido de características "efetivas" e ainda reter a maioria do conteúdo de informação

intrínseco dos dados; em outras palavras, o conjunto de dados sofre uma redução de dimensionalidade, este é o principal objetivo da análise de componentes principais (ACP) (HAYKIN, 2001; HÄRDLE e SIMAR, 2007).

A ACP tem sido utilizada como um primeiro passo, uma vez que é uma ferramenta eficaz de redução de dimensão de dados, visto que um típico espectro de infravermelho pode resultar em milhares de variáveis. O método da ACP oferece uma forma de superar esta dificuldade, pois remove essa redundância, transformando os dados originais em um conjunto de novas variáveis estatísticas não correlacionadas, denominadas componentes principais. O algoritmo da ACP arranja as componentes principais de modo que apenas as primeiras componentes armazenam a maior parte possível da variância contida nos dados originais. A quantidade de componentes principais é menor ou igual o número de observações, portanto, outros métodos podem ser utilizados com essas variáveis transformadas. Outra vantagem da redução do número de variáveis é a simplificação do conjunto de dados, permitindo uma visualização mais fácil para relacionar dados (LAI et al., 1994). Para a aplicação da ACP não há necessidade da utilização de um conjunto com todas as bandas do espectro, podendo-se selecionar e compor apenas as bandas de interesse (SOUZA et al., 2007).

3.4 Redes Neurais Artificiais (RNA)

As redes neurais artificiais (RNA) são um conjunto de técnicas baseadas em princípios estatísticos, que vem crescentemente ganhando espaço para realizar tarefas de regressão e reconhecimento de padrões. As RNA são extremamente versáteis para realizar o mapeamento de relações complexas e não lineares entre múltiplas variáveis de entrada e saída (BISHOP, 2006).

As RNA foram projetadas para ser um esquema, tão preciso quanto possível, do modelo da atividade do cérebro humano. O córtex cerebral é capaz de armazenar padrões de comportamento, mesmo na presença de dados ruidosos, tornando-o mais poderoso do que qualquer computador existente (MARINI, 2009).

As Redes Neurais se assemelham ao cérebro em dois aspectos principais; o primeiro é que o conhecimento é adquirido pela rede a partir de seu ambiente através de um processo de aprendizagem. O segundo aspecto que assemelha as RNAs com o cérebro são as forças de conexão entre os neurônios, conhecidas

como pesos sinápticos, as quais armazenam o conhecimento e servem para ponderar a entrada recebida de cada neurônio. Tal estrutura conduz a uma capacidade de generalização, ou seja, uma RNA pode produzir saídas adequadas para entradas que não estavam presentes durante o treinamento. Esses atributos tornam possível a aplicação das RNAs em problemas complexos (HAYKIN, 2001; LUCIA, S. M. D e MINIM, L. A., 2006).

Uma rede neural pode ser considerada como uma "caixa de processamento" que ao ser treinada, pode, a partir de um conjunto de dados de entrada (*inputs*), gerar uma ou mais saídas (*outputs*), conforme mostra a Figura 3 (CERQUEIRA e ANDRADE, 2001).

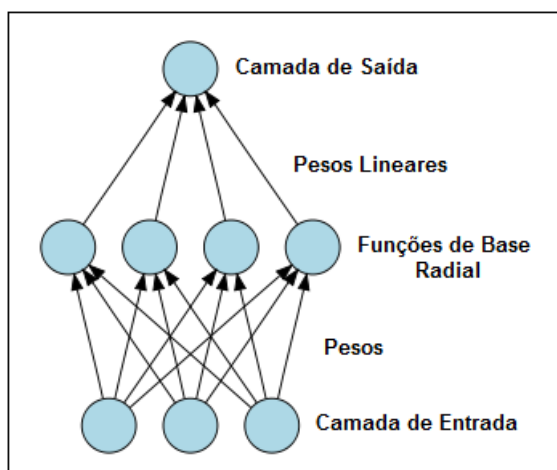


Figura 3: Representação operacional de uma rede neural.
Fonte: Cerqueira e Andrade (2001).

De acordo com Basheer e Hajmeer (2000), as principais aplicações das RNAs são:

- Classificação de padrões: lida com atribuição de um padrão de entrada desconhecido à uma das várias classes pré-especificadas com base em uma ou mais propriedades que caracterizam uma dada classe. Não exigem a suposição de linearidade e podem ser aplicadas a classes não linearmente separáveis.

- Agrupamento: os clusters (agrupamentos) são formados por exploração das similaridades ou não similaridades entre os padrões de entrada baseada nas suas inter-correlações.

- Aproximação de funções (modelagem): Envolve o treinamento da RNA sobre os dados de entrada e saída de modo a aproximar as regras subjacentes relativas as entradas para as saídas. RNAs de múltiplas camadas são consideradas

aproximadores universais, elas podem aproximar qualquer função arbitrária em qualquer grau de precisão, e são normalmente utilizadas nesta aplicação.

- Previsão: inclui o treinamento de uma RNA com amostras de uma série temporal, ou seja, um conjunto de observações de uma determinada variável feita em períodos sucessivos de tempo e ao longo de um determinado intervalo e depois utilizá-los na previsão de comportamentos em períodos posteriores.

- Otimização: na otimização preocupa-se em encontrar uma solução que maximize ou minimize uma função sujeita a um conjunto de restrições. As RNAs foram encontradas para serem mais eficientes na solução de problemas de otimização complexos e não lineares.

- Controle: envolve o projeto de uma rede, que ajuda um sistema de controle adaptativo gerar as entradas de controle necessárias, onde o sistema apresenta parâmetros que mudam com o passar do tempo e a cada nova configuração que o sistema assume, a rede adapta-se respondendo aos novos estímulos de maneira que pode controlar o sistema e seus novos parâmetros.

Observa-se ainda que as RNAs já foram utilizadas com sucesso na solução de diversos problemas na área de alimentos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

As amostras de cafés arábica e robusta foram doadas por uma empresa localizada na região Centro Oeste do Paraná. As mesmas foram torradas a uma temperatura de 197°C por 15 minutos e posteriormente moídas. Foram realizadas misturas entre os cafés na quantidade de 10g, partindo de 0% de arábica até a amostra pura de 100%, com intervalos de 2%. Os blends foram feitos em duplicata, ou seja, 102 misturas. Para cada blend foram preparadas três pastilhas com KBr para posterior análise no FTIR, assim totalizando uma quantidade de 306 espectros.

4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para preparar as pastilhas foram adicionados em torno de 100 mg de KBr seco (padrão cromatográfico, Sigma-Aldrich) e aproximadamente 1 mg de amostra foram homogeneizados em almofariz de ágata. A mistura foi, então, prensada em uma prensa hidráulica (Bovenau, P15 ST) usando um molde (ICL, ICL's Macro/Micro KBr die) empregando aproximadamente 7 toneladas. Produziu-se, assim, uma pastilha transparente. Antes da análise de cada amostra, o equipamento de FTIR (Shimadzu, IR Affinity-1) foi programado para realizar um espectro de *background* do ar, sendo o mesmo utilizado para descontar a influência dos componentes do ar no espectro. Na sequência, a pastilha foi posicionada no feixe do instrumento e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Foram usadas 32 varreduras acumuladas para formar o espectro final e realizadas 3 repetições (pastilhas) para cada amostra.

4.3 Pré-Processamento

Após obtenção dos espectros foram aplicadas algumas transformações nos mesmos. Primeiramente, foi realizada a normalização do espectro (a maior banda obteve absorvância 1 e a menor 0), correção da linha de base, a suavização do espectro. Para a ACP e a RNA foi considerada apenas a região de 1900 e 800 cm^{-1} por tratar-se da faixa mais importante para a análise de café (BRIANDET et al.,

1996; LYMAN et al., 2003; WANG et al., 2009; WANG et al., 2011; LINK et al., 2012).

Após estes pré-processamentos foi utilizada a análise de componentes principais (ACP) para a redução da dimensionalidade dos dados (SÁ, 2007). A ACP foi realizada nos dados normalizados e para a 1ª derivada dos espectros. A quantidade de componentes principais empregadas foi um dos parâmetros otimizados através do simplex sequencial.

4.4 Segmentação das amostras para treinamento das RNA

Após a remoção de *outliers*, usando a inspeção visual do gráfico das componentes principais, foram utilizados 80% (243) desses espectros como amostras de treinamento para as RNA e 20% (61) dos espectros como amostras de teste. A escolha das amostras foi feita através do método proposto por Kennard e Stone (1969).

4.5 Perceptrons de Múltiplas Camadas (MLP)

Foi empregada uma rede neural artificial do tipo Perceptron de Múltiplas Camadas (MLP) que consiste em um conjunto de neurônios que constituem uma camada de entrada, um neurônio para cada componente principal que utilizada. Uma ou mais camadas ocultas, responsáveis pela separação dos padrões através da formação de fronteiras de decisão, contendo uma quantidade de neurônios a ser definida para cada problema. Uma camada de saída, que constrói combinações lineares das fronteiras de decisão formadas pelos neurônios ocultos, com um único neurônio responsável pela previsão do teor de café arábica na mistura. O sinal de entrada se propaga para frente através da rede camada por camada. Em cada um dos neurônios das camadas da rede MLP é realizado um somatório ponderado pelos pesos sinápticos dos sinais provenientes dos neurônios da camada anterior. Esta soma, chamada de campo local induzido, é aplicada a uma função de ativação não linear (geralmente do tipo sigmoide) que irá produzir a saída do neurônio, a Figura 4 apresenta um esquema representativo de um perceptron de múltiplas camadas (HAYKIN, 2001; MARINI, 2009).

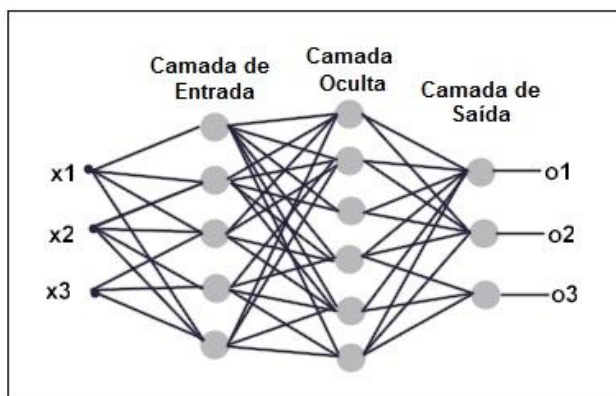


Figura 4: Representação de um perceptron de múltiplas camadas (MLP).
Fonte: Haykin (2001).

Para cada conexão entre os neurônios existe um peso w_{ij}^l associado, sendo i o índice do neurônio de entrada do sinal, j o neurônio de saída do sinal e l a camada onde está localizado o neurônio de entrada. Em cada um dos N^l neurônios das L camadas da rede MLP é realizado um somatório ponderado pelos pesos sinápticos dos sinais provenientes dos neurônios da camada anterior. Esta soma, chamada de campo local induzido (1), é aplicada a uma função de ativação não linear (2) que irá produzir a saída do neurônio (HAYKIN, 2001).

$$v_i^l = \sum_{j=0}^{m_i} w_{ij}^l y_j^{l-1} \quad i = 1, 2, \dots, N^l; l = 1, 2, \dots, L. \quad (1)$$

$$y_i^l = \varphi(v_i^l) \quad i = 1, 2, \dots, N^l; l = 1, 2, \dots, L. \quad (2)$$

O treinamento de uma MLP é do tipo supervisionado por meio de algoritmo *backpropagation* (retropropagação do erro), que tem a função de encontrar as derivadas da função de erro com relação aos pesos e bias da RNA. A função de erro calcula a diferença entre a saída fornecida pela RNA e a saída desejada em relação a um determinado padrão de entrada. A rede neural extrai seu poder computacional através de sua habilidade de aprender e, portanto de generalizar. A generalização se refere ao fato de a rede neural produzir saídas adequadas para entradas que não estavam presentes durante o treinamento (aprendizagem). O processo utilizado para realizar a aprendizagem é chamado de algoritmo de aprendizagem, cuja função é modificar os pesos sinápticos da rede de uma forma ordenada (BISHOP, 2006; HAYKIN, 2001).

Para o processo de aprendizagem, foi utilizado o algoritmo de Levenberg-Marquardt, que é um método de otimização e aceleração da convergência do algoritmo *backpropagation*, sendo mais poderoso do que a técnica convencional do gradiente descendente. No algoritmo de Levenberg-Marquardt existe um parâmetro que regula o tamanho do passo das correções de peso. O método de Gauss-Newton utiliza uma expansão da série de Taylor para aproximar o modelo de regressão não linear com termos lineares e, então, aplica mínimos quadrados para estimar os parâmetros. Como função de performance para o treinamento foi utilizado o erro quadrático médio com regularização (BISHOP, 2006).

4.6 Redes de Função de Base Radial (RBF)

A construção de uma Rede de Função de Base Radial (RBF) envolve três camadas com papéis totalmente diferentes. Os neurônios da camada de entrada conectam a rede ao seu ambiente. A segunda camada, a única camada oculta da rede, aplica uma transformação não-linear do espaço de entrada para um espaço oculto, também conhecido como espaço de características. Essas unidades ocultas fornecem um conjunto de funções radiais que constituem uma base arbitrária para os padrões de entrada. O espaço oculto é de alta dimensionalidade, permitindo assim, uma separação linear dos grupos (teorema de Cover sobre a separabilidade de padrões). A camada de saída faz uma combinação linear das bases radiais, fornecendo a resposta da rede ao padrão de ativação aplicado à camada de entrada, a Figura 5 apresenta um esquema representativo de uma rede de função de base radial (HAYKIN, 2001).

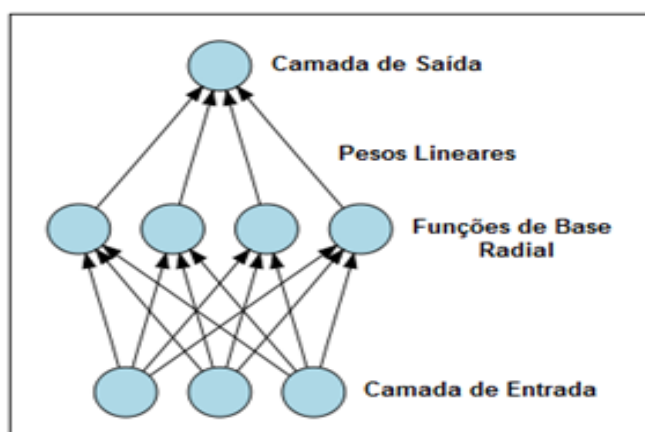


Figura 5: Representação de uma rede de função de base radial (RBF).
Fonte: Haykin (2001).

O número de neurônios da camada de entrada é determinado pela quantidade de componentes principais utilizadas que é um parâmetro que foi determinado pelo simplex sequencial. Na camada oculta existem φ_{jk} funções de base radiais, onde j representa o número da classe e k representa a k -ésima função de base radial. Todos os nós da camada de entrada estão conectados com cada nó da camada oculta. Similarmente, todos os nós ocultos de cada classe são conectados a todos os nós de saída. A quantidade de bases radiais utilizadas também foi um parâmetro determinado pelo simplex sequencial. O número de nós ocultos associados a cada classe é diretamente dependente da complexidade dos padrões a serem separados (TUDU et al., 2009).

O método de aprendizagem aplicado foi o processo de aprendizagem híbrido (Bishop, 2006; Haykin, 2001), que é constituído de dois diferentes estágios:

- Estágio de aprendizagem não supervisionado: O propósito é estimar localizações adequadas para os centros das funções de base radial na camada oculta. Para este tipo de aprendizado, não existe supervisor nem crítico. É conhecido também como aprendizado auto-supervisionado, não requerendo indicativos de comportamento desejado para a rede neural. Com isso, interpreta-se o processo de ajuste de conexões como resultado de um processo de auto-organização. Nesse estágio foi utilizado o algoritmo K-means, sendo que a métrica de distância utilizada foi definida pelo simplex sequencial.
- Estágio de aprendizagem supervisionada: Completa o projeto da rede estimando os pesos lineares da camada de saída. Este aprendizado existe a ideia de um supervisor que determina a resposta que a rede deverá dar para uma entrada determinada. O supervisor verifica a saída da rede e, caso ela não coincida com a saída desejada, faz um ajuste nos pesos das conexões visando minimizar esta diferença. Para o ajuste dos pesos foi utilizada a pseudo-inversa da matriz de bases regularizadas.

4.7 Método Simplex

A otimização de sistemas é um processo de ajuste para os fatores que os influenciam na tentativa de produzir o melhor resultado. Os processos de otimização são divididos em etapas, caracterizadas por decisões sobre a função objetivo a ser observada, pela determinação dos fatores que influenciam significativamente a resposta e, por fim, a otimização propriamente dita das variáveis selecionadas. Vários procedimentos, como o planejamento fatorial, a metodologia da superfície de resposta, o método simplex, a programação linear, entre outros, vêm sendo utilizados na otimização de uma ou mais respostas (SILVA et al., 2000).

O simplex é uma figura regular que se desloca sobre uma superfície, de modo a evitar regiões de resposta não satisfatória. No espaço n -dimensional o simplex é um poliedro com faces planas contendo $n+1$ vértices, onde n é o número de variáveis (contínuas ou discretas) independentes. O método é um procedimento recorrente, que tende a levar o simplex a um valor ótimo através da reflexão de pontos específicos. O simplex é de fácil implantação nos processos automatizados. Sua aplicação é relativamente fácil e rápida, e permite, com boa margem de segurança, localizar a região ótima, apesar de não oferecer informações claras com respeito ao comportamento das variáveis. A otimização simplex é um procedimento automatizável para planejamentos experimentais sequenciais. Uma vez estabelecidos os parâmetros para a condição inicial, novas sequências experimentais são sugeridas pelo algoritmo. Assim, todos os experimentos podem ser orientados automaticamente em direção ao ótimo (BONA et al., 2000).

Para escolha da melhor rede neural para o problema proposto, alguns parâmetros foram otimizados através do simplex sequencial, conforme as Tabelas 1 e 2. Todas as análises foram realizadas no MATLAB R2008b (The MathWorks Inc., Natick, USA). A variação dos parâmetros é baseada em testes prévios e a quantidade CPs garante uma representação da variância na faixa de 95 a 100%.

Tabela 1 - Parâmetros otimizados através do simplex sequencial para rede MLP.

Rede	Parâmetros	Variação
Perceptron de Múltiplas Camadas (MLP)	Neurônios da primeira camada	6 a 13
	Neurônios da segunda camada	0 a 8
	Função de Ativação da Camada oculta	Logística ou tangente hiperbólica sigmoide
	Função de Ativação da Camada de Saída	Logística, tangente hiperbólica sigmoide ou linear
	Função de Normalização da Camada de Entrada	Autoescalamento, mínimo e máximo [-1,1], identidade, vetor unitário
	Função de Normalização da Camada de Saída	Autoescalamento, mínimo e máximo [-1,1]
	Componentes Principais	9 a 13
	Parâmetro de Regularização	0 a 0,4

Tabela 2 - Parâmetros otimizados através do simplex sequencial para a rede RBF.

Rede	Parâmetro	Variação
Redes de Função de Base Radial (RBF)	Quantidade de bases radiais	5 a 80
	Função de base radial	Gaussiana, multiquadrática ou multiquadrática inversa
	Função de distância para o algoritmo K-médias	Distância euclidiana, <i>city block</i> , cosseno ou correlação
	Função de normalização dos dados de entrada	Autoescalamento, mínimo e máximo [-1,1], identidade, vetor unitário
	Componentes principais	8 a 13
	Parâmetro de regularização	0 a 1

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise de componentes principais não foi observada a formação de nenhum agrupamento em função da quantidade de café arábica presente nas amostras analisadas (Figura 6).

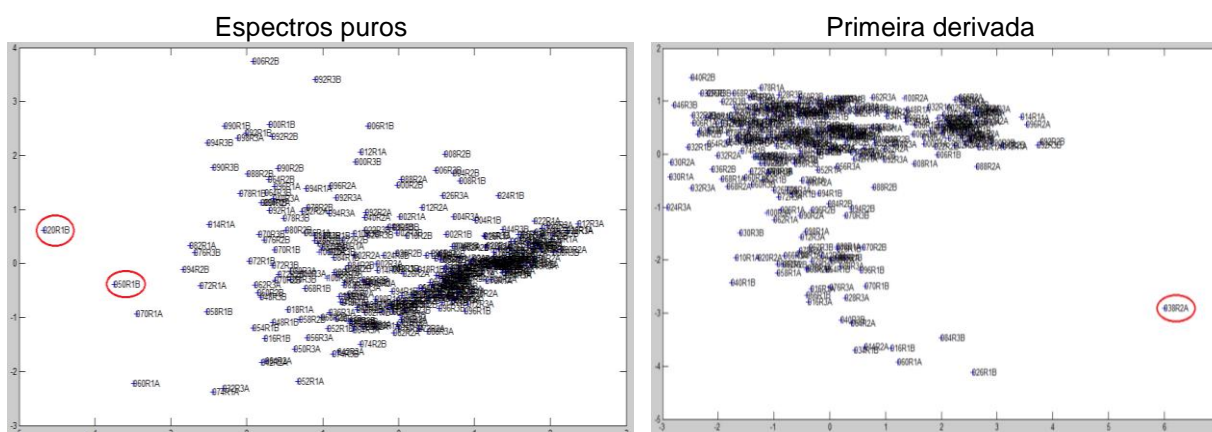


Figura 6: Gráfico da ACP para os espectros puros (CP1 50,95% e CP2 25,14% da variância) e para primeira derivada dos espectros (CP1 47,52% e CP2 24,08% da variância).

Uma análise discriminante é altamente sensível à presença de outliers ou valores extremos de variáveis que têm um largo impacto nas médias e também aumentam as variâncias podendo erroneamente resultar em significância estatística. Assim, os *outliers* foram visualmente identificados, Figura 6, e removidos antes da análise (Haykin, 2001). A ACP das amostras remanescentes pode ser visualizada na Figura 7.

Tabela 3: Otimização simplex da rede MLP e performance da mesma.

Número de onda		1900-800 cm ⁻¹	
Espectros	Original	1ª Derivada	
Neurônios da Primeira camada	6	6	
Neurônios da Segunda camada	1	1	
Função de Ativação da Camada oculta	Tangente hiperbólica sigmoide	Tangente hiperbólica sigmoide	
Função de Ativação da Camada de Saída	Linear	Linear	
Função de Normalização da Camada Entrada	Autoescalamento	Autoescalamento	
Função de Normalização da Camada de Saída	Autoescalamento	Autoescalamento	
Componentes Principais	9	10	
Parâmetro de Regularização	0,9952	0,9935	
Desempenho das melhores redes para os dados de treinamento			
Erro quadrado médio (MSE)	0,0057	0,0191	
Erro absoluto médio (MAE)	5,79%	11,09%	
Coeficiente de correlação (r)	0,9706	0,8959	
Desempenho das melhores redes para os dados de teste			
Erro quadrado médio (MSE)	0,0095	0,0229	
Erro absoluto médio (MAE)	7,42%	11,94%	
Coeficiente de correlação (r)	0,9231	0,7801	

As funções de ativação e de normalização são dependentes do problema e comparativos não podem ser realizados com dados de outros trabalhos (LINK, 2013). Pode-se perceber na Tabela 3 que o erro quadrado médio (MSE) e o erro absoluto médio (MAE) da rede neural com o espectro original obteve um valor relativamente mais baixo do que o da primeira derivada.

A rede MLP para os espectros puros apresentou baixos valores de MSE e altos coeficientes de correlação, como pode ser observado nos gráficos de previsto e observado (Figura 8). O erro absoluto médio foi superior a 5% e não foram encontrados outros relatos na literatura para comparar o erro obtido.

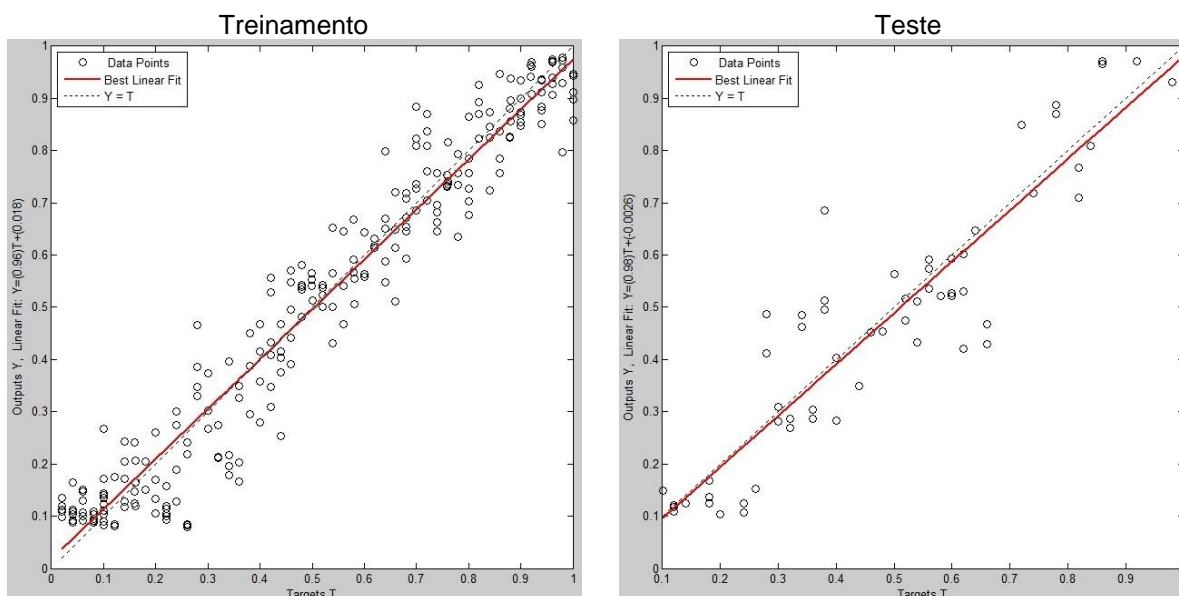


Figura 8: Gráficos de previsto e observado para rede MLP e espectros puros.

A primeira derivada da rede MLP também apresentou baixos valores de MSE (Erro quadrado médio) e altos coeficientes de correlação, conforme a Figura 9.

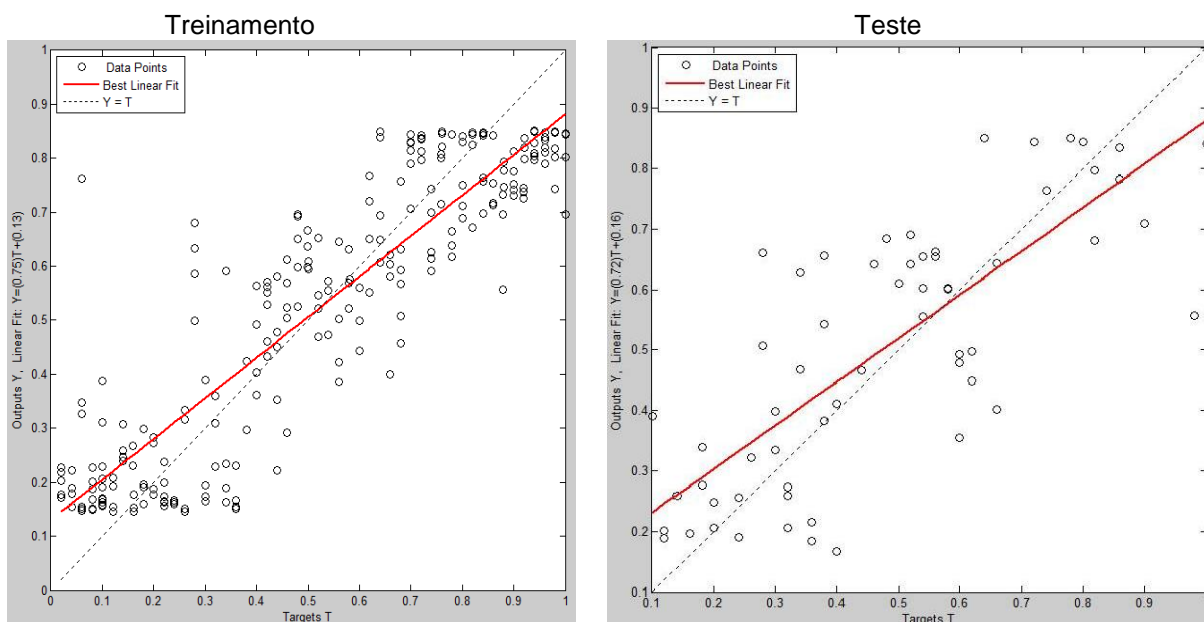


Figura 9: Gráficos de previsto e observado para rede MLP e primeira derivada.

Os resultados para a otimização simplex da rede RBF estão apresentados na Tabela 4. A rede com os espectros puros foi otimizada com 18 bases radiais do tipo gaussiana totalizando 19 pesos, já para a primeira derivada foi otimizada 42 bases radiais, totalizando 43 pesos. As redes RBF no geral apresentam menos parâmetros livres que as redes MLP (Haykin, 2001). Para as bases selecionadas da rede com o espectro puro foi atribuída uma largura de 8,2704, e para a primeira derivada 1,1185, quando mais larga a base radial mais suave será o mapeamento (Bishop, 2006). O valor obtido para a largura explica o baixo valor do parâmetro de regularização quando comparado com a rede MLP. A função de distância e o tipo de base radial são dependentes do problema estudado (LINK, 2013). Os resultados de MSE (Erro quadrado médio) e MAE (Erro absoluto médio) para a rede RBF de espectros puros apresentou valor inferior ao da primeira derivada.

Tabela 4: Otimização simplex e performance da RBF para os espectros puros e primeira derivada.

Número de onda		1900-800 cm⁻¹	
Espectros	Original	1ª Derivada	
Quantidade de bases radiais	18	42	
Tipo de base radial	Gaussiana	Multiquádrica	
Função de distância k-médias	City block	City block	
Função de normalização dos dados de entrada	Autoescalamento	Máximo e mínimo	
Componentes Principais	11	12	
Parâmetro de Regularização	$4,979 \times 10^{-5}$	$3,0627 \times 10^{-4}$	
Desempenho das melhores redes para os dados de treinamento			
Erro quadrado médio (MSE)	0,0137	0,0191	
Erro absoluto médio (MAE)	8,93%	10,88%	
Coeficiente de correlação (r)	0,9248	0,8927	
Desempenho das melhores redes para os dados de teste			
Erro quadrado médio (MSE)	0,0091	0,0234	
Erro absoluto médio (MAE)	6,99%	11,69%	
Coeficiente de correlação (r)	0,9198	0,7743	

A rede RBF para os espectros puros apresentou baixos valores de MSE (Erro quadrado médio) e altos coeficientes de correlação, como pode ser observado nos gráficos de previsto e observado (Figura 10).

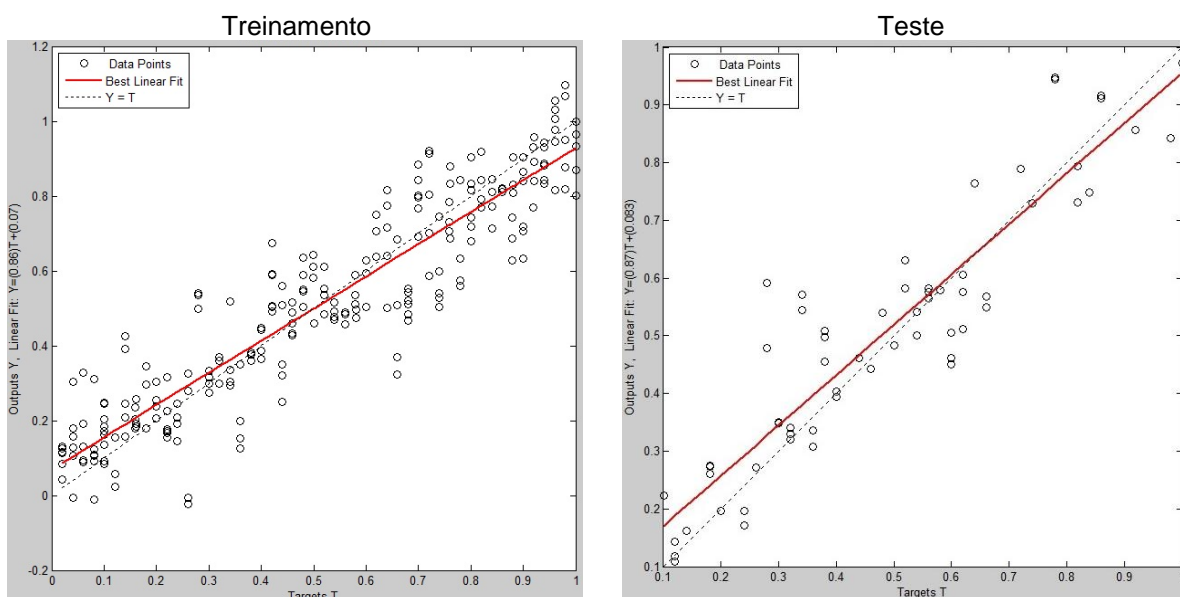


Figura 10: Gráficos de previsto e observado para rede RBF e espectros puros.

A primeira derivada da rede RBF também apresentou baixos valores de MSE (Erro quadrado médio) e altos coeficientes de correlação, conforme a Figura 11.

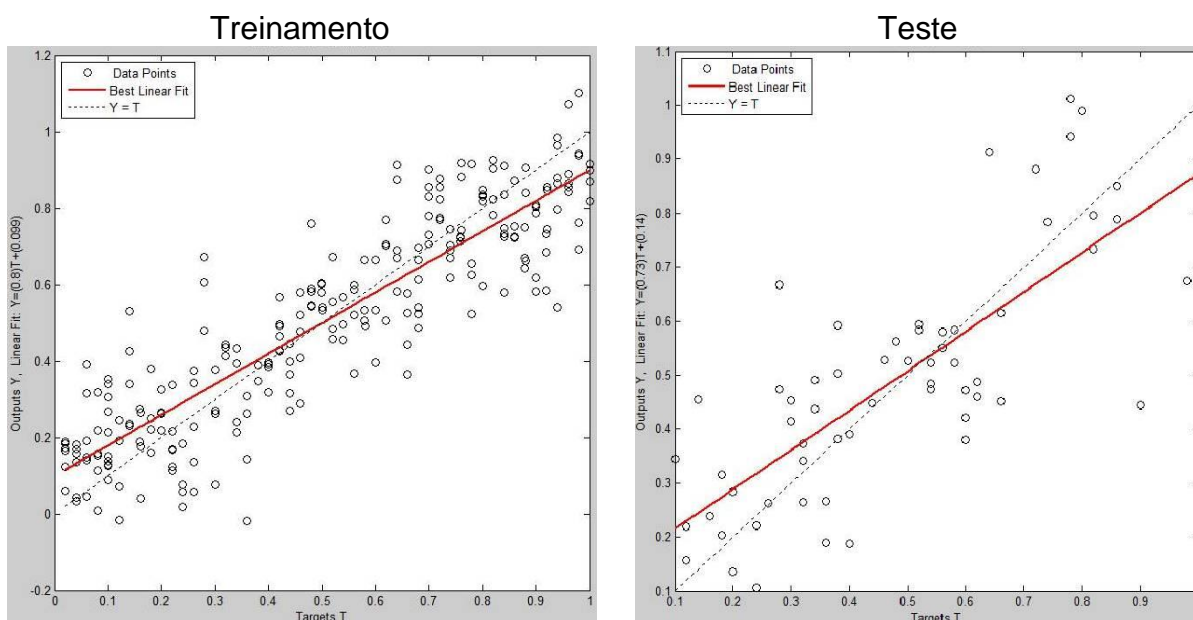


Figura 11: Gráficos de previsto e observado para rede RBF e primeira derivada.

Comparando a Tabela 3 e 4, pode-se observar que as redes MLP e RBF, com os espectros originais, obtiveram performance semelhante para as amostras de teste com MAE em torno de 7,0%.

6 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos foi observado que o espectro puro conduz à melhores resultados e as redes MLP e RBF apresentaram desempenho semelhante em relação às amostras de teste. Como primeira aproximação a metodologia foi satisfatória permitindo a estimativa do teor de arábica no *blend* com um erro menor que 10%. Entretanto, como o MAE foi maior que 5,0% recomenda-se um refinamento da técnica proposta. Sugere-se a análise de outros pré-tratamentos como o PLS no lugar da ACP; a utilização da espectroscopia de infravermelho próximo; análise de extratos amoniacaís dos blends.

REFERÊNCIAS

ABIC - Associação Brasileira da Indústria de Café. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=207>. Acesso em: 07 fev. 2014.

ACUNHA, C. F. S. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de dimeticona em simeticona por cromatografia gasosa.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS. 93p. 2008.

BASHEER, I. A.; HAJMEER, M. Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application. **Journal of Microbiological Methods**, v.43, p.3-31, 2000.

BISHOP, C. M., Pattern Recognition and Machine Learning. **Springer**. 710p, 2006.

BONA, E.; HERRERA R.P.; BORSATO, D.; SILVA, R.S.F. Aplicativo para otimização empregando o método simplex seqüencial. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1201-1206, 2000.

BUENO, Aeronon F. **Caracterização de Petróleo por Espectroscopia no Infravermelho Próximo.** Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP, 2004.

BRIANDET, R.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. H. Approaches to Adulteration Detection in Instant Coffees using Infrared Spectroscopy and Chemometrics. **J Sci Food Agric**, v. 71, p. 359-366, 1996.

CARLOS, A. B. De Maria; RICARDO, F. A. Moreira. Cafeína: Revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, v. 30, N.1, p.99-105, 2007.

CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. **Coffee: recent developments.** Oxford: Blackwell Science. 246 p. 2001.

DE CERQUEIRA, E. O.; ANDRADE, J. C.; POPPI, R. Redes neurais e suas aplicações em calibração multivariada. **Química Nova**, v.24, No.6, p.864-873, 2001.

FARAH, A. **Coffee as a speciality and functional beverage.** Cambridge: Woodhead Publishing Limited, pp. 370-395, 2009.

FARO JR, Arnaldo da C.; RODRIGUES, Victor de O.; EON, Jean-G.; ROCHA, Angela S. Análise por componentes principais de espectros nexafs na especiação do molibdênio em catalisadores de hidrotreamento. **Química Nova**. 2010, vol.33, n.6, pp. 1342-1347, 2010.

FERNANDES, Simone Miranda; PEREIRA, Rosemary Gualberto F. A.; PINTO, Nísia Andrade V. D.; NERY, Marcela Carlota.; PÁDUA, Flávia Renata M. de. Constituintes químicos e teor de extrato aquoso de cafés arábica (*coffea arabica* L.) e conilon (*coffea canephora pierre*) torrados. **Ciência e Agrotecnologia**. v.27 no.5 Lavras, pp. 1076-1081, 2003.

HARDLE, W. & SIMAR, L. **Applied Multivariate Statistical Analysis**. Second Edition Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 9783540722441, 2007.

HAYKIN, S., **Redes Neurais: Princípios e Prática**. 2ª edição ed.; Bookman: Porto Alegre, pp. 900, 2001.

HELFER, Gilson A.; FERRÃO, Marco F.; FERREIRA, Cristiano V.; NADIR H. Aplicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando Espectroscopia no Infravermelho Médio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.26, n.4, p.779-786, 2006.

KAROUI, R.; DOWNEY, G.; BLECKER, C. Mid-Infrared Spectroscopy Coupled with Chemometrics: A Tool for the Analysis of Intact Food Systems and the Exploration of Their Molecular Structure Quality Relationships. **Chemical Reviews**, v.110, n.10, p.6144-6168, 2010.

KENNARD, R. W.; STONE L. A. Computer Aided Design of Experiments. **Technometrics**, v. 11, n.1, p. 137-148, 1969.

LAI, Y. W.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. H. Potential of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Authentication of Vegetable Oils. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.42, n.5, p.1154–1159, 1994.

LINK, J. V.; LEMES, A. L.; SATO, H. P.; SCHOLZ, M. B. S.; BONA, E. Perceptron de múltiplas camadas otimizado para a classificação geográfica e genotípica de quatro genótipos de café arábica. **REBRAPA**, v.3, n.1, p.72-81, 2012.

LINK, Jade Varaschim. **Estudo dos Genótipos de Café Arábica Utilizando FTIR e Redes Neurais Artificiais**. 2013. 121p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campo Mourão.

LYMAN, D. J. et al. FTIR-ATR Analysis of Brewed Coffee: Effect of Roasting Conditions. **J. Agric. Food Chem.**, v. 51, p. 3268-3273, 2003.

LUCIA, S. M. D.; MINIM, L. A., **Redes Neurais Artificiais: Fundamentos e Aplicações**. pp. 173-194, 2006.

MARINI, F. Artificial neural networks in foodstuff analyses: Trends and perspectives A review. **Analytica Chimica Acta**. pp. 121–131, 2009.

MORAES, Luciane G. **Uma abordagem alternativa de Behavioral Scoring usando Modelagem Híbrida de dois estágios com Regressão Logística e Redes Neurais**. Monografia (Departamento de Estatística). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F.; FERREIRA, M. M.C. Determinação de açúcar total em café cru por Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Regressão por mínimos quadrados parciais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p.346-350, 2007.

NETO, Antônio P. **Redes Neurais Artificiais aplicadas às avaliações em massa: estudo de caso para a cidade de Belo Horizonte / MG**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2006.

PITELLI, R.L.C.M.; FERRAUDO, A.S.; PITELLI, A.M.C.M.; PITELLI, R.A.; VELINI, E.D.I. Utilização de análise multivariada e redes neurais artificiais na determinação do comportamento de colonização de populações de macrófitas aquáticas no reservatório de Santana. **Planta daninha**. Viçosa, v.27, n.3, p. 429-439, 2009.

ROCHA, J. C.; MATOS, F. D.; FREI, F. Utilização de redes neurais artificiais para a determinação do número de refeições diárias de um restaurante universitário. **Revista de Nutrição**. Campinas, v.24, n.5, p.735-742, 2011.

SÁ, J. P. M. D. **Applied Statistics Using SPSS, STATISTICA, MATLAB and R**. 2 ed. New York: 2007.

SAATH, Reni. **Qualidade do café natural e despulpado em diferentes condições de secagem e tempos de armazenamento**. 2010. 229f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010.

SELAU, L. P. R. **Construção de modelos de previsão de risco de crédito**. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia de Produção). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed., 490p, Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SILVA, Rosângela Aguilár da; BORSATO, Dionísio; SILVA, Rui Sérgio Ferreira da. Método simplex supermodificado como estratégia de otimização para respostas combinadas em sistemas alimentares. **Ciência e Tecnologia de Alimentos.**, v.20, n.3, pp. 329-336, 2000.

SOUZA, Sara Fernandes de; ARAÚJO, Maria do Socorro Bezerra de; GALVÍNIO, Josiclêda Domiciano. Mudanças do uso da terra no município de Serra Talhada-PE utilizando análise por componentes principais (ACP) **Revista de Geografia**. Recife: UFPE, v. 24, n. 3, 2007.

TUDU, B., JANA, A., METLA, A., GHOSH, D., BHATTACHARYYA, N., & BANDYOPADHYAY, R. Electronic nose for black tea quality evaluation by an incremental RBF network. **Sensors and Actuators B: Chemical**, p.138, 90-96, 2009.

WANG, J. et al. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Kona Coffee Authentication. **Journal of food science**, v. 74, p. 385-389, 2009.

WANG, N.; FU, Y.; LIM, L.-T. Feasibility Study on Chemometric Discrimination of Roasted Arabica Coffees by Solvent Extraction and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **J. Agric. Food Chem.**, v. 59, p. 3220-3226, 2011.