

1.06- POTENCIAL DA LÍNGUA ELETRÔNICA DE CAFÉ APLICADA À DETERMINAÇÃO DO AMARGOR DA ERVA-MATE CHIMARRÃO

R. C. T. Perreira⁵, G. F. de Paula¹, M. Rakocevic², T. S. Mendonça¹, J. M. Naime¹, L. E. C. Mattoso¹

Resumo

Na busca de soluções para avaliação mais objetiva de amargor da erva-mate chimarrão, foi testada a aplicabilidade da Língua Eletrônica (LE) montada para análise sensorial de café, utilizando três tipos diferentes de sensores: eletrodo de ouro sem filme polimérico, com filme automontado de PAH/NiTsPc e filme automontado de PHMB/PEDOT. Não foi obtida correlação entre o amargor da bebida e a resposta da LE utilizando regressão linear multivariada, porém o micro-clima de plantas e folhas utilizadas para produção das bebidas pôde ser determinado com alto índice de acerto (>80%) com modelos ajustados por regressão logística a partir dos dados de capacitância. A LE utilizada neste experimento detectou mudanças químicas provocadas pelo micro-clima luminoso, mas não as mudanças químicas relacionadas ao amargor.

Palavras chaves: capacitância, filmes poliméricos, regressão multivariada, sabor.

POTENTIAL USE OF THE ELETRONIC TONGUE FOR COFFEE IN THE DETERMINATION OF MATE BEVERAGE BITTERNESS

Abstract

On a search for an objective evaluation method useful in testing bitterness of mate beverage (chimarrão), an Electronic Tongue (ET) selected for sensorial evaluation of coffee was used. Three sensor types were employed: bare gold electrodes without polymeric film, with PAH/NiTsPc self-assembled film and PHMB/PEDOT self-assembled film. No correlation was obtained among the bitterness and electrical response using multivariate linear regression, but the light micro-climate of plants and leaves used on beverage production could be determined by logistic regression models with a high concordance score (>80%) using the capacitance data. The ET used on this experiment detected chemical modifications caused by light microclimate environment, but not those related to bitterness.

Key words: capacitance, multivariate regression, polymeric films, taste.

Introdução

O sabor é o sentido humano menos conhecido (Pfaffman, 1959). Existem diversos mecanismos de percepção envolvidos no processo de reconhecimento humanos de sabor, o que complica o entendimento de processamento cerebral das informações enviadas pela boca. Um sistema biológico não é capaz de discriminar cada substância química presente em bebidas e alimentos, mas as células gustativas agrupam todas as informações recebidas em diferentes padrões de respostas produzidos pelas células nervosas. Estas não são responsáveis por uma determinada sensação, mas codificam o sabor em conjunto (Caicedo e Roper, 2001).

A partir dos anos noventa do século passado, começou-se a desenvolver equipamentos para sensoriamento artificial de sabores, também conhecidos como línguas eletrônicas (“electronic tongues”), que permitem a análise de líquidos sem depender do processamento cerebral e do estágio mental como no caso de seres humanos, nem sofrem perda de sensibilidade devido à longa exposição à mesma substância (saturação). As línguas eletrônicas desenvolvidas utilizam três princípios básicos de medida: potenciometria (Toko, 1998; Takagi *et al.*, 2001; Legin *et al.*, 2003), voltametria (Ivarsson *et al.*, 2001) determinando qualidade de vinho, chá e outros alimentos, e impedanciometria (Riul *et al.*, 2003). Nesta última, usam conjunto de sensores com e sem depósitos de filmes ultrafinos de polímeros condutores,

⁵ EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, XV de Novembro, 1452, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil. trombini@cnpdia.embrapa.br, gustavo@cnpdia.embrapa.br, mendonca.ts@gmail.com, naime@cnpdia.embrapa.br, mattoso@cnpdia.embrapa.br

² EMBRAPA Florestas, Estrada da Ribeira, Km 111, CEP 83411-000, Colombo, PR, Brasil. mima@cnpf.embrapa.br

para a realização de medidas em corrente alternada e que apresentam respostas diferentes para cada amostra as quais estão relacionadas às características das mesmas (Riul *et al.*, 2003).

No Brasil o desenvolvimento de Línguas Eletrônicas vem sendo realizado recentemente na Embrapa Instrumentação Agropecuária (Riul *et al.*, 2001). Considerando que não há equipe treinada de provadores de chimarrão e que na análise estatística as notas atribuídas pelos provadores variam muito, mostrando-se um fator significativo na avaliação da qualidade (Rakocevic *et al.*, no prelo), exige-se um método menos subjetivo. Na busca de soluções, hipotetizamos que o conjunto de sensores impedanciométricos, mais adaptados à análise da qualidade global do café, seriam úteis para avaliação de sabor (intensidade de amargor) da erva-mate chimarrão.

Materiais e métodos

A Língua Eletrônica (LE) foi montada utilizando três tipos diferentes de sensores, replicados, que estão sendo estudados na análise da qualidade global das amostras de café, sendo quatro sensores (eletrodos) sem filme, três apresentando filmes ultrafinos de poli (alilamina hidrocloreada) (PAH, Aldrich) e ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc, Aldrich), e outros três apresentando filmes ultra-finos de poli(hexametileno biguanida) (PHMB, Avecia Biocides) alternado com PEDOT (PEDOT:PSS, Baytron P, Bayer do Brasil) preparados utilizando-se a técnica de automontagem.

As medidas foram realizadas utilizando-se um impedâncímetro SOLARTRON SI 1260 e um multiplexador de 40 canais produzido na EMBRAPA Instrumentação Agropecuária. As amostras foram mantidas a 40°C e as medidas de capacitância foram feitas em frequências de 1 Hz a 1 MHz na escala logarítmica, resultando em um conjunto de 55 frequências por amostra. Após cada medida realizou-se a lavagem dos eletrodos da LE utilizando-se água destilada, seguida de álcool 93%, comercial, com agitação magnética intensa por 10 minutos, e novamente água destilada.

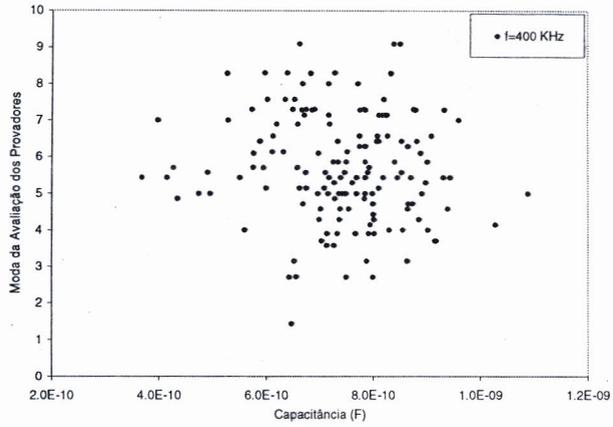
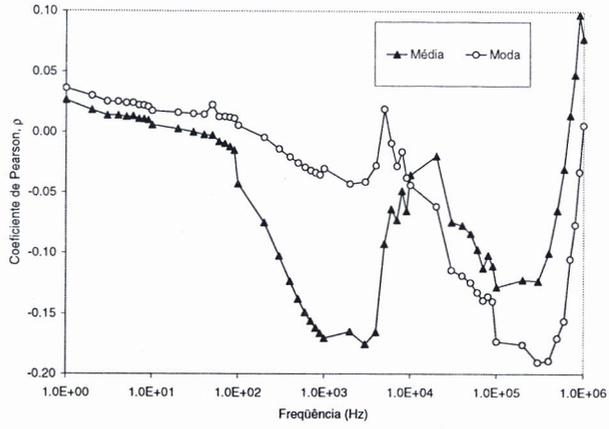
Na avaliação de intensidade de amargor pela língua eletrônica foram usadas diversas amostras não comerciais. Oito amostras originárias de matrizes marcadas na propriedade de Jorge Gaensly Junior, São Mateus do Sul, definidas como Suaves (S1-S3), médias (M1-M3) e amargas (A1-A2). As indústrias forneceram folhas de Cambona pura e Cambona mista (Camol) comerciais, uma amostra de erva-mate descansada direcionada para mercado Uruguaio (Baldo) e uma amostra de folhas extremamente amargas originárias do Paraná (Barão). Além destas doze amostras classificadas pelo amargor, testaram-se sessenta amostras de erva-mate com objetivo da determinação sensorial de folhas originadas de trinta plantas cultivadas em dois ambientes luminosos contrastantes (Barão de Cotegipe, propriedade de Sr. Etelvino Picolo), monocultura - MO e floresta antropizada primária - FUS e separadas pela posição na copa (posição interior - IN e ponteiros - PO). O teste sensorial hedônico de intensidade de amargor (notas 1-10) para todas as amostras foi realizado com sete a dez provadores semitreinados em Laboratório de Análise Sensorial da URI, (ver mais em Rakocevic *et al.*, nestes anais).

A preparação de infusão para detecção pela LE foi análoga à dos provadores. A extração de solúveis da erva-mate foi efetuada por percolação com água destilada quente extraíndo os solúveis na parte superior do extrator. Na percolação para cada amostra utilizou-se 9 g de erva-mate moída e 175 ml de água destilada quente. Todas as amostras foram detectadas pela língua eletrônica em três repetições, em três dias distintos.

Objetivando avaliar o amargor da bebida com a LE, realizaram-se ajustes de regressão linear múltipla com o módulo Analyst do software SAS versão 8. Utilizaram-se como variáveis resposta a média aritmética ou moda das notas dadas pelos sete provadores e como variáveis de entrada as medidas de capacitância realizadas pela língua eletrônica para 60 amostras de chimarrão. A técnica de seleção de variáveis *stepwise* foi utilizada para redução de variáveis - 55 frequências para cada um dos três sensores.

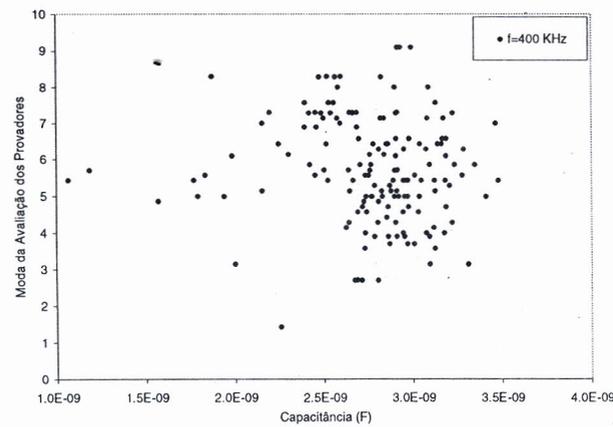
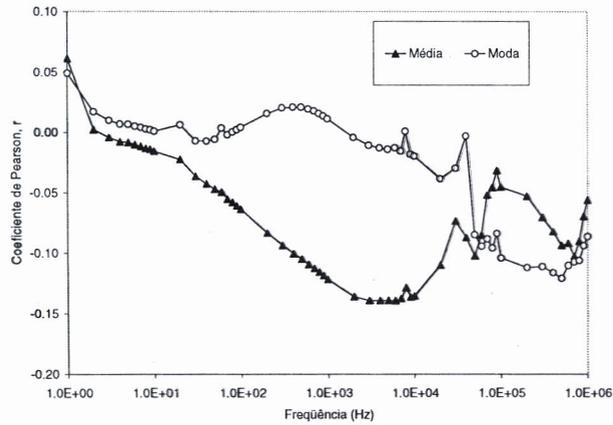
Com o objetivo de classificar o micro-clima de origem de folhas para chimarrão (Monocultura - MO e Floresta Antropizada Primária - FUS), por meio das medidas da LE, aplicou-se a técnica de regressão logística. Como variável resposta utilizou-se a classificação de micro-clima (de plantas e de folhas) e como variáveis de entrada as medidas de capacitância realizadas pela língua eletrônica. A técnica *stepwise* selecionou as variáveis com nível α de significância para entrada e permanência no modelo de 5% com o objetivo de reduzir o número de variáveis.

Resultados e discussão



(a)

(d)



(b)

(e)

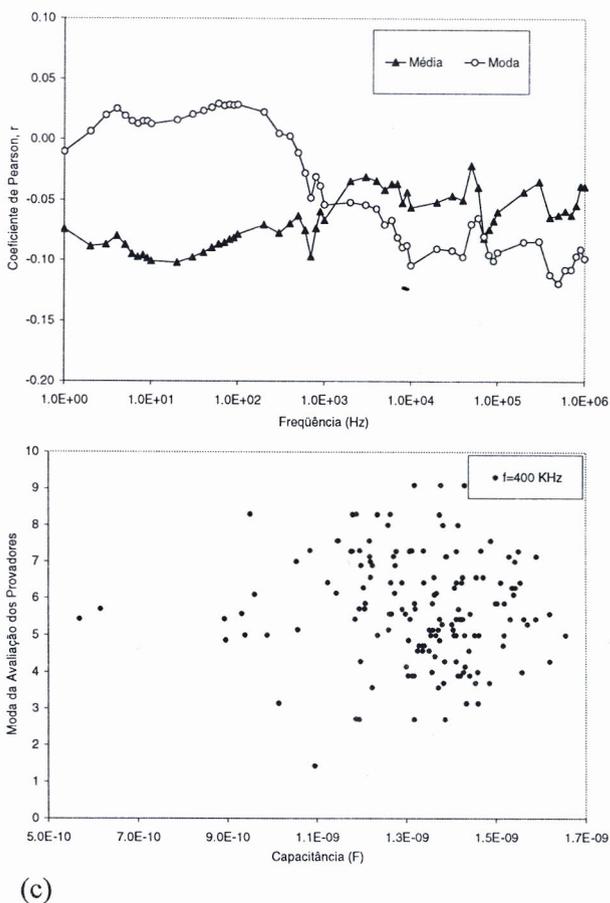


Figura 1. (a-c) Correlação de Pearson entre as capacitâncias dos sensores e as notas (médias e modas) adquiridas pelos provadores. (d-f) Resposta dos sensores na faixa de freqüências de maior correlação entre capacitância e modas das notas. a/d: sem filme, b/e: PAH/NiTsPc, c/f: PHMB/PEDOT.

As medidas de capacitância obtidas para cada grupo de sensores não apresentaram correlação estatística apreciável com a intensidade de amargor das amostras de chimarrão. A Figura 1 ilustra as curvas de coeficientes de correlação de Pearson da capacitância em relação às notas avaliadas pelos provadores, computadas como médias aritméticas ou modas. Em ambos os casos os valores de correlação são muito baixos, e apenas nuvens de pontos, sem nenhuma tendência apreciável, são obtidas quando se analisa capacitância versus notas para uma dada freqüência.

Análises multivariadas resultaram em modelos de maior correlação, porém ainda assim insatisfatórios. Para o modelo obtido por regressão linear múltipla obtido por *stepwise* da resposta combinada dos três diferentes sensores, em todas as freqüências analisadas, a correlação da média das notas dos provadores com a nota predita pelo modelo foi de -0,02, o que indica que não há correlação entre a resposta de capacitância fornecida pela LE com o amargor da erva-mate chimarrão. Na Figura 2 está ilustrada nota média versus nota predita para os dados utilizados para teste do modelo multivariado. Modelando a moda das notas dos provadores, o resultado é similar (não apresentado).

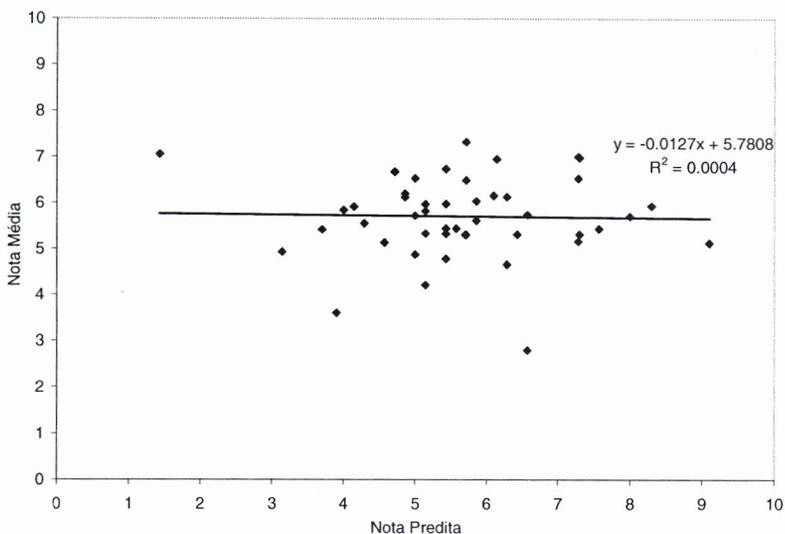


Figura 2. Média das notas obtidas pelos provadores versus nota predita pelo modelo multivariado linear baseado nos três diferentes sensores (30% dos dados separados para teste). Nenhuma correlação é observada entre a avaliação de amargor dos provadores e a análise pela LE.

Para analisar o micro-clima das amostras de erva-mate chimarrão, compôs-se um banco de dados de 119 amostras (incluindo as repetições), dividido em duas partes de forma aleatória: 1 - banco de dados para ajuste do Modelo 1 que corresponde a aproximadamente 70% do banco de dados disponível, ou seja, 81 medidas e 2 - banco de dados para teste do Modelo 1 que corresponde a aproximadamente 30% do banco de dados disponível, ou seja, 38 medidas. No banco de dados de ajuste 59.26% das amostras originaram de MO e 40.74% de FUS (Tabela 1). Na matriz de confusão (Tabela 2), após o ajuste, observou-se um total de 81,58% de acertos de classificação, considerando apenas o banco de dados para teste do modelo.

Tabela 1. Distribuição de freqüências para micro-clima referente ao banco de dados das medições de capacitância pela LE, usados no ajuste do Modelo 1:

Micro-clima de plantas	Ajuste	Teste
	Freqüência	Freqüência
MO	48 (59,26%)	21 (55,26%)
FUS	33 (40,74%)	17 (44,74%)

Tabela 2. Classificações obtidas com aplicação do Modelo 1, para micro-clima referente ao banco de dados de teste das medições de capacitância pela LE. Números sombreados apresentam as classificações não acertadas.

Real	Predito	
	MO	FUS
MO	16	5
FUS	2	15

Tentando aumentar o poder de classificação do Modelo 1, foi considerada a posição das folhas na copa de árvores, classificando todas as folhas sombreadas, mesmo auto-sombreadas em monocultura, como folhas de SOMBRA e as folhas de ponteiras em monocultura como SOL e ajustou-se o Modelo 2. A distribuição de freqüências para o banco de dados de ajuste foi 29,63% referente às folhas de SOL e 70,37% referente às folhas de SOMBRA, de modo similar a distribuição de freqüências para o banco de dados de teste foi 21,05% referente às folhas de SOL e 78,95% referente às folhas de SOMBRA (Tabela 3). Na matriz de confusão, após o ajuste do Modelo 2 observou-se um total de 89,47% de acertos de classificação (Tabela 4), considerando apenas o banco de dados para teste do modelo.

Tabela 3. Distribuição de freqüências referente ao banco de dados usados no ajuste de Modelo 2, referente ao banco de dados das medições de capacitância pela LE, considerando folhas de FUS e estas de interior de copas de árvores em monocultura como folhas de SOMBRA e folhas de ponteiros em monocultura como folhas de SOL:

Micro-clima de folhas	Ajuste	Teste
	Freqüência	Freqüência
FOLHAS de SOL	24 (29,63%)	8 (21,05%)
FOLHAS de SOMBRA	57 (70,37%)	30 (78,95%)

Tabela 4. Classificações obtidas com aplicação do Modelo 2, para micro-clima referente ao banco de dados de teste das medições de capacitância pela LE. Números sombreados apresentam as classificações não acertadas.

Real	Predito	
	Sol	Sombra
Sol	6	2
Sombra	2	28

Conclusões

A LE desenvolvida para análise de café não se mostrou capaz de classificar amostras de erva-mate chimarrão em função da intensidade de amargor, avaliada por provadores humanos em escala hedônica, porque a correlação é praticamente nula. Além da variação inerente à avaliação humana do paladar da bebida, acrescenta-se que a estratégia de seleção de sensores previamente escolhidos para avaliação de qualidade global de café, não se mostrou efetiva para avaliação de amargor em erva-mate chimarrão.

A classificação de micro-clima pôde ser feita com alto índice de acerto através de regressão logística, com uso de dois sensores (Sem Filme e PEDOT/PHMB), quatro freqüências para o Modelo 1 e três para o Modelo 2. Isto indica que há alterações químicas da erva-mate, induzidas pela insolação, que são detectáveis pela LE. Acredita-se que com seleção de materiais (filmes) dirigida especificamente à avaliação de amargor possa redundar em modelos de classificação adequados.

Agradecimentos

Agradecemos ao IICA e por proporcionarem consultoria para M. Rakocevic, ao CNPq pelas bolsas de DTI. Agradecemos aos provadores da URI e aos técnicos de laboratório da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Referências bibliográficas

- Caicedo, A.; Roper, S.D. Taste receptor cells that discriminate between bitter stimuli. In: *Science* 291: 1557–1560, 2001.
- Ivarsson, P.; Holmin, S.; Höjer, N.E.; Krantz-Rülcker, C.; Winquist, F. Discrimination of tea by means of a voltammetric electronic tongue and different applied waveforms. In: *Sensors and Actuators, B Chemical* 76: 449–454, 2001.
- Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Lvova, L.; Vlasov, Y.; Di Natale, C.; D'Amico, A. Evaluation of Italian wine by the electronic tongue: recognition, quantitative analysis and correlation with human sensory perception, *Analytica Chimica Acta* 484(1): 33-44, 2003.
- Pfaffman, C. In: *Handbook of Physiology*, vol. 1, Field J. (Ed.). Washington, DC: American Physiological Society, 1959.
- Rakocevic, M., Medrado, M. J. S., Lavoranti, O. J., Valduga, A. T. Quality of mate leaves originated from males and females. In: *Brazilian Archive of Forest Research* (no prelo).
- Riul, A. Jr.; Mattoso, L.H.C.; Fonseca, F.J.; Taylor, D.M.; Mello, S.V.; Venâncio, E.C. Patent in Brazil PI 0103502-9, 2001; Mattoso, L.H.C.; Martin, L. Neto; Venâncio, E.C.; Fonseca, F.J.; Mello, S.V.; Riul, A. Jr., Taylor, D.M. International Pending Patent.
- Riul, A. Jr.; Malmegrim, R.R.; Fonseca, F.J.; Mattoso, L.H.C. An artificial taste sensor based on conducting polymers. In: *Biosensors & Bioelectronics* 18: 1365–1369, 2003.
- Takagi, S.; Toko, K.; Wada, K.; Ohki, T. Quantification of suppression of bitterness using an electronic tongue. In: *Journal of Pharmacological Sciences* 90: 2042–2048, 2001.
- Toko, K. Taste sensor with global selectivity. In: *Materials and Science Engineering C* 4: 69–82, 1996.