

DISCRIMINAÇÃO DE CAFÉ ARÁBICA QUANTO À QUALIDADE SENSORIAL UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA E PLS-DA

DISCRIMINATION OF ARABIC COFFEE AS TO SENSORY QUALITY USING GAS CHROMATOGRAPHY AND PLS-DA

^{1*} Bárbara Zani Agnoletti

² Patrícia Fontes Pinheiro

³ Lucas Louzada Pereira

⁴ Emanuele Catarina da Silva Oliveira

⁵ Paulo Roberto Filgueiras

¹Universidade Federal do Espírito Santo, campus Goiabeiras, Departamento de Química.

E-mail: bazagnoletti@gmail.com

² Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química. E-mail: patriciafontespinheiro@yahoo.com.br

³ Instituto Federal do Espírito Santo, campus Venda Nova do Imigrante, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos. E-mail: lucaslozada@hotmail.com

⁴ Instituto Federal do Espírito Santo, campus Venda Nova do Imigrante, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos. E-mail: emanuele_cso@hotmail.com

⁵Universidade Federal do Espírito Santo, campus Goiabeiras, Departamento de Química.

E-mail: filgueiras.pr@gmail.com

*Autor de correspondência

Artigo submetido em 26/09/2020, aceito em 11/12/2020 e publicado em 23/12/2020.

Resumo: O aumento do consumo de café especial de alta qualidade gera segmentação de mercado, com forte potencial e novas oportunidades para países produtores. O aroma e sabor característicos são critérios decisivos de preferência do consumidor. Em vista disso, a qualidade do café é determinada, principalmente, pela análise sensorial que avalia a qualidade da bebida. Todavia, os atributos detectados na bebida estão diretamente relacionados à composição química do grão, que durante a torrefação sofrem inúmeras transformações químicas responsáveis pela formação de grande variedade de compostos voláteis. Tendo em vista a subjetividade da análise sensorial, o estudo da composição volátil do café possibilita um melhor entendimento sobre aspectos relacionados à sua qualidade. Dessa forma, o objetivo do presente estudo foi identificar os principais compostos voláteis que influenciam a qualidade do café. Para isso, foi utilizada a técnica HS-SPME-GC/ MS associada à PLS-DA para discriminar amostras de cafés arábica classificados conforme o protocolo de degustação da Associação Americana de Cafés Especiais (SCAA) em especial (≥ 80 pontos) e não especial (< 80 pontos). Dos 29 compostos voláteis identificados, 6 foram selecionados por apresentarem maior correlação com os atributos sensoriais (2,5-Dimetil-3(2H)furanona, 5-Metilfurfural, 2-Acetil-3-metilpirazina, 2-Furoato de alila, 1-Furfuril-2-formil-pirrol, Palmitoleato de metila). O modelo PLS-DA obtido apresentou valores de exatidão e taxa de acerto acima de 65%. Para o grupo de teste, a taxa de erro foi 25%. Todos os compostos influenciaram representativamente na discriminação das classes especial e não especial com destaque para a 2-acetil-3-metilpirazina, que apresentou maior peso, segundo o PLS-DA.

Palavras-chave: café arábica; qualidade; PLS-DA; cromatografia gasosa; compostos voláteis.

Abstract: The increase in the consumption of high-quality specialty coffee generates market development, with strong potential and new opportunities for producing countries. The characteristic aroma and flavor are decisive criteria of consumer preference. In view of this, the quality of the coffee is mainly obtained by sensory analysis that assesses the quality of the drink. However, the attributes detected in the drink are related with chemical composition of the grain, which during roasting, undergoes numerous chemical transformations, responsible for the formation of a wide variety of volatile compounds. In view of the subjectivity of sensory analysis, the study of the volatile composition of coffee enables better understanding aspect to its quality. Thus, the aim of the present study was to identify the main volatile compounds that influence coffee quality. For this, the HS-SPME-GC / MS technique associated with PLS-DA was used to discriminate samples of arabica coffee classified according to the tasting protocol of the Specialty Coffee Association of America (SCAA) in special (≥ 80 points) and not special (<80 points). Of the 29 volatile compounds identified, 6 were selected because they showed the highest correlation with sensory attributes (2,5-Dimethyl-3 (2H) furanone, 5-Methylfurfural, 2-Acetyl-3-methylpyrazine, Allyl 2-furoate, 1-Furfuril- 2-formylpyrrole, Methyl palmitoleate). The PLS-DA model obtained showed accuracy values and a hit rate above 65%. For the test group, the error rate was 25%. All compounds influenced the discrimination of special and non-special classes, with emphasis on 2-acetyl-3-methylpyrazine, which presented greater weight, according to PLS-DA.

Keywords: arabica coffee; quality; PLS-DA; gas chromatography; volatile compounds.

1 INTRODUÇÃO

O café é uma cultura condicionada ao sistema de produção, cuja diversidade favorece a obtenção de produtos distintos para diferentes mercados. O aumento da demanda e do consumo de café especial de alta qualidade e com propriedades específicas de origem promovem segmentação de mercado, originando um forte potencial e novas oportunidades para países produtores (TOLESSA et al., 2017). O consumo de cafés de alta qualidade é uma tendência no mercado brasileiro e mundial.

A qualidade do café é determinante para seu alto valor comercial. A avaliação da qualidade é focada nos principais aspectos que influenciam as características do produto final, sendo avaliados parâmetros físicos (cor, tamanho, peso dos grãos), sensoriais (atributos de qualidade da bebida) e químicos (principais compostos atribuídos à qualidade da bebida) (BOTE; VOS, 2017; CHENG et al., 2016).

As características sensoriais da bebida, principalmente o aroma e sabor são os principais critérios de preferência do consumidor, o que faz da avaliação sensorial fator determinante da qualidade do café (FARAH et al., 2006).

O desenvolvimento do aroma e sabor do café ocorre durante a torrefação, proveniente de reações complexas de degradação e formação de inúmeros compostos químicos (FARAH et al., 2006; SUNARHARUM et al., 2014).

O café arábica, espécie com maior volume de produção mundial (OIC, 2020), fornece uma bebida com sabor e aroma mais pronunciados e tem composição química caracterizada pelo menor teor de cafeína e maior teor de trigonelina. A cafeína tem sido descrita como precursora do amargor, enquanto a trigonelina, associada à percepção aromática da bebida (CHENG, et al., 2016).

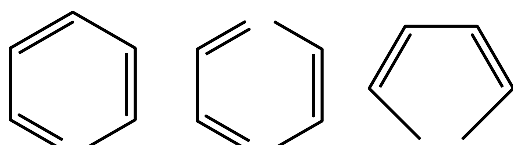
O aroma do café está intrinsecamente relacionado à composição química do grão, que durante a torrefação sofrem inúmeras transformações, gerando uma grande variedade de compostos voláteis (TOLEDO et al., 2016). Assim, o estudo da composição química do café possibilita um melhor entendimento sobre os aspectos relacionados à sua qualidade, visando auxiliar a análise sensorial, dando importância à subjetividade que ela oferece (PEREIRA et al., 2019).

A cromatografia gasosa analisa compostos volatilizáveis e termicamente estáveis. Esta técnica associada a métodos de classificação multivariada, como a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), fornece informações químicas importantes na discriminação de bebidas de qualidade.

Considerada um método físico de separação, na cromatografia os componentes são distribuídos em duas fases, uma delas é a fase estacionária enquanto a outra, a fase móvel. A cromatografia gasosa é um tipo de cromatografia cuja fase móvel é um gás. Esta técnica é empregada na separação e análise de compostos voláteis (MCNAIR; MILLER, 2019), tendo sido utilizada no estudo da composição química do café (PEREIRA, et al., 2020; TOLEDO et al., 2016).

Mais de 900 compostos já foram identificados em café torrado, dos quais destacam-se: furanos, pirazinas, cetonas, pirróis, fenóis, hidrocarbonetos, ácidos, aldeídos, ésteres, álcoois, compostos de enxofre e outros (TOLEDO, 2016). Entre as suas funcionalidades, os compostos voláteis se relacionam com o aroma da bebida. As pirazinas são geralmente associadas com notas aromáticas de nozes, terroso, torrado e verde; as piridinas com notas de peixe; e os furanos com notas de malte, caramelo e assado (BRESSANELLO et al., 2017) (Figura 1).

Figura 1. Estrutura química de compostos voláteis encontrados em café torrado.



Fonte: De Maria et al. (1999).

A PLS-DA é uma técnica de reconhecimento de padrões supervisionado

que consiste na utilização da regressão por mínimos quadrados parciais para classificação (BRERETON, 2003). O PLS-DA maximiza a separação entre classes pré-definidas ao mesmo tempo em que captura a maior parte da variância dos dados relacionada a esta separação (WONG, 2013).

Craig et al. (2018) utilizaram a PLS-DA para classificar cafés arábica em alta ou baixa qualidade, conforme a avaliação sensorial da bebida. Os autores observaram diferenças químicas na fração lipídica entre as classes. A PLS-DA também tem sido utilizada para identificar compostos químicos importantes na discriminação entre as espécies arábica e conilon (AGNOLETTI et al., 2019) e de diferentes cultivares de café arábica (MALTA et al., 2020).

Considerando a importância da composição química do café arábica na determinação da qualidade sensorial da bebida, o presente estudo tem como aplicação a utilização da PLS-DA para identificar os principais compostos voláteis que influenciam a qualidade do café e assim estabelecer uma relação entre eles.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 COLHEITA E PROCESSAMENTO DOS FRUTOS

O café arábica foi a matéria-prima utilizada neste trabalho. A colheita dos frutos do cafeeiro ocorreu entre os meses de junho a outubro de 2016 em seis propriedades situadas na região Serrana do Espírito Santo, Brasil, nos municípios de Afonso Cláudio, Brejetuba, Venda Nova do Imigrante, Vargem Alta e Castelo. Os frutos foram colhidos manualmente e sem qualquer contato com o solo, sendo admitidos frutos com 85% de maturação para a realização do processamento via-úmida. Após a colheita, os cafés foram

encaminhados para a unidade de beneficiamento e processados via úmida, conforme metodologia descrita por Pereira et al. (2020).

As amostras foram submetidas ao beneficiamento e processamento no laboratório de processamento do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) - Campus Venda Nova do Imigrante. A análise sensorial foi realizada no Laboratório de Análise e Pesquisas em Café – LAPC do campus. A análise de cromatografia gasosa foi realizada no laboratório Central Analítica I, do Departamento de Química do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo.

2.2 ANÁLISE SENSORIAL

A análise sensorial do café foi realizada conforme o protocolo de degustação de café da Associação Americana de Cafés Especiais (SCAA, 2013), utilizando uma banca composta por 6 provadores (PEREIRA et al., 2018), todos com certificação Q-Grader.

As amostras foram torradas em torrador Laboratto TP-2, com acompanhamento do conjunto de discos Agron-SCAA, ponto de torra entre as cores determinadas pelos discos #65 e #55 e tempo de torra entre 9 e 10 minutos. Após 24 horas do processo de torrefação, o café foi moído em moinho de discos (Bunn Coffee Mill, modelo G3A HD), com granulometria entre 70 e 75% das partículas passando por peneira 20 mesh, US Standards. Cada lote de café foi degustado com 5 xícaras, com cada xícara contendo 8,25 g de café moído em 150 mL de água aquecida a aproximadamente 92-95 °C. Os Q-Graders iniciaram as avaliações quando a temperatura dos copos atingiu em torno de 55 °C, respeitando o tempo de 4 min para degustação após a infusão.

A qualidade de um dado lote de café, avaliada pelo método da SCAA é expressa mediante uma escala numérica centesimal. O formulário de degustação fornece a

possibilidade de avaliação de 11 (onze) importantes atributos para o café: fragrância/aroma, uniformidade, ausência de defeitos (xícara limpa), doçura, sabor, acidez, corpo, finalização, equilíbrio, defeitos e avaliação global (SCAA, 2013).

2.3 ANÁLISE DE COMPOSTOS VOLÁTEIS

As amostras restantes do processo de análise sensorial (café torrado em grão) foram moídas em moinho Bunn Coffee Mill de grão fino, modelo G3A HD, com granulometria de 70 a 75% das partículas passando por peneira com malha 0,074 mm, padrão US Standards.

A extração das amostras foi feita por microextração em fase sólida usando modo headspace, combinado com cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (HS-SPME-GC/ MS). Para isso, foram pesados 3 g de café moído e torrado em um frasco headspace (frasco de vidro de 20mL), com tampa de rosca magnética e septo de silicone, que foi submetido ao aquecimento a 70°C por 30 minutos. Os voláteis foram coletados por HS-SPME usando a fibra Divinilbenzeno/ Carboxeno/ Polidimetilsiloxano (DVB/ CAR/ PDMS), espessura de filme de 50 µm e injetado no cromatógrafo gasoso acoplado ao QP-PLUS- 2010 espectrômetro de massa Shimadzu.

A coluna capilar de sílica fundida usada foi a Rtx-5MS (30 m em comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno). O gás Hélio foi usado como gás de arraste, com fluxo de 1,67 mL/ min. As temperaturas no injetor e detector foram 250°C e 300°C, respectivamente. Na coluna, a temperatura inicial medida foi de 40°C, sendo programado acréscimos de 3°C a cada minuto até atingir a temperatura máxima de 125 °C onde permaneceu por um minuto e, então, foi aumentada 10°C por minuto até atingir a temperatura de 245°C, que foi mantida por 3 minutos. Para determinar os compostos químicos, os

espectros de massa obtidos foram comparados com os da biblioteca do equipamento (Wiley7, NIST08), com dados de outros estudos e com índices de retenção (ADAMS, 2007). Para calcular os índices de retenção (RI), foi injetada no cromatógrafo uma mistura de alcanos lineares (C9 a C23) nas mesmas condições usadas na análise dos referidos voláteis do café (FRANCA et al., 2009).

Os resultados dos compostos voláteis foram expressos por meio da porcentagem da área relativa do respectivo componente.

2.4 ANÁLISE DOS DADOS

Inicialmente foi feita uma seleção de variáveis utilizando o teste de correlação de Pearson a fim de verificar os compostos voláteis que possuem maior correlação com os atributos sensoriais. Em seguida, o conjunto de dados obtido foi submetido à PLS-DA para discriminar as amostras quanto à qualidade sensorial. De acordo com a SCAA (2013), cafés com nota sensorial igual ou acima de 80 pontos em uma escala de 100 pontos são classificados como cafés especiais. Logo, o conjunto de dados foi dividido em duas classes: cafés especiais (≥ 80 pontos) e cafés não especiais (< 80 pontos).

Para a construção do modelo PLS-DA, as amostras foram divididas em dois conjuntos utilizando o algoritmo de Kennard-Stones (KENNARD; STONE, 1969), um de treinamento e o outro de previsão. As amostras de treinamento foram utilizadas para construir os modelos de classificação PLS-DA, enquanto as amostras de previsão foram usadas posteriormente para avaliar a capacidade preditiva do modelo construído.

O método de validação interna *k-fold* foi utilizado para determinar o número ótimo de variáveis latentes do modelo PLS-DA. Este método retira as amostras de forma ordenada (*venetian blinds*) e divide o conjunto de dados em *k* subconjuntos com

tamanho aproximadamente igual. Cada subconjunto é usado para validar o modelo induzido a partir dos outros subconjuntos (*k-1*) por um algoritmo de classificação. Os resultados da validação dos *k* subconjuntos são agregados para estimar a precisão real de predição da classificação na população correspondente ao conjunto de dados (WONG, 2015; WONG, 2017).

Os softwares Microsoft Excel versão 2013 e Matlab versão 7 foram utilizados para a análise dos dados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No total, foram identificados 29 compostos voláteis pela técnica de cromatografia gasosa (Tabela 1). A partir do resultado dos valores de coeficiente de correlação de Pearson, foram identificados 6 compostos que apresentaram maior correlação com os atributos sensoriais: 2,5-dimetil-3(2H)furanona, 5-metilfurfural, 2-acetil-3-metilpirazina, 2-Furoato de alila, 1-furfuril-2-formil-pirrol, palmitoleato de metila (Figura 2).

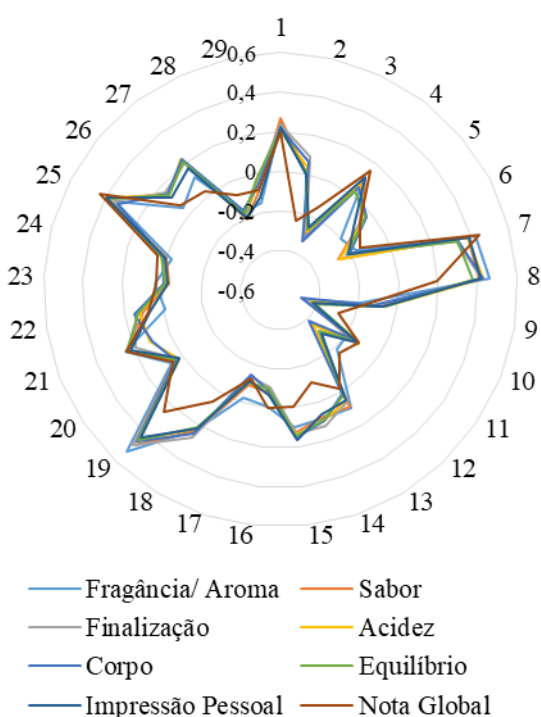
Tabela 1. Compostos voláteis identificados por cromatografia gasosa.

nº.	Composto
1	Piridina
2	2-metiltetraidrofurano-furan-3-ona
3	2-metilpirazina
4	Furfural
5	2-furilmetanol
6	3,5-dimetilpirazina
7	2,5-dimetil-3(2H)furanona
8	5-metilfurfural
9	2,5-dimetil-3-etilpirazina
10	2-acetil-3-metilpirazina
11	2,3-didro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona
12	2-Furoato de alila
13	N-furfurilpirrol
14	Diidrobenezofurano
15	5-hidroximetilfuraldeído

- 16 1,8-naftilpiridin-4-ol
- 17 4-etenil-3-metoxifenol
- 18 Octadec-9-eno
- 19 1-furfuril-2-formil-pirrol
- 20 2,4-di-tert-butilfenol
- 21 Nonadec-1-eno
- 22 Dietilfitalato
- 23 Cafeína
- 24 Isobutilfitalato
- 25 Palmitoleato de metila
- 26 Ácido palmítico
- 27 Palmitoleato de etila
- 28 Octadecanal
- 29 Octadecan-1-ol

Fonte: Elaborada pelos(as) autores(as) (2020).

Figura 2. Gráfico de radar com os valores de coeficiente de correlação de Pearson.



Fonte: Elaborada pelos(as) autores(as) (2020).

classificação das amostras são apresentados na Tabela 2.

Na Tabela 3 observamos o quantitativo de amostras em cada classe (linhas) e a classificação das amostras feita pelo modelo (colunas). Para o ajuste, de 18 amostras de cafés especiais (≥ 80 pontos), o modelo classificou 4 amostras como café não especial (< 80 pontos), enquanto para 10 amostras de café não especial, o modelo

classificou as 10 corretamente. Os resultados para a validação cruzada e para o teste devem ser interpretados do mesmo modo.

Tabela 2. Resultados para classificação das amostras de café obtida pelo modelo PLS-DA com 4 variáveis latentes.

Classificação referência	Classificação PLS- DA		Total de classificações corretas (%)
	≥ 80	< 80	
Ajuste (modelo)			
≥ 80 pontos	14	4	78
< 80 pontos	0	10	100
Validação cruzada			
≥ 80 pontos	12	6	67
< 80 pontos	3	7	70
Teste			
≥ 80 pontos	6	2	75
< 80 pontos	1	3	75

Fonte: Elaborada pelos(as) autores(as) (2020).

A partir dos resultados da classificação foram obtidos os parâmetros de classificação, tais como exatidão, taxa de acerto e de erro, especificidade, sensibilidade, precisão e prevalências das classes (Tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros estatísticos obtidos no ajuste, validação cruzada e teste para avaliação do modelo de classificação construído.

		Ajuste	Validação cruzada	Teste	
Modelo	Exatidão	0,86	0,68	0,75	
	Taxa de acerto	0,89	0,68	0,75	
	Taxa de erro	0,11	0,32	0,25	
Classes	≥ 80 pontos	Espec.	1,00	0,70	0,75
		Sens.	0,78	0,67	0,75
		Prec.	1,00	0,80	0,86
		PPV	1,00	0,80	0,86
		PNV	0,71	0,54	0,60
	< 80 pontos	Espec.	0,78	0,67	0,75
		Sens.	1,00	0,70	0,75
		Prec.	0,71	0,54	0,60
		PPV	0,71	0,54	0,60
		PNV	1,00	0,80	0,86

Fonte: Elaborada pelos(as) autores(as) (2020).

Na Tabela 3 verificamos que os resultados de exatidão e taxa de acerto ficaram acima de 65%. A menor taxa de erro foi obtida no ajuste (11%) e a maior para a validação cruzada (32%). Para o grupo teste, o modelo apresentou uma taxa de erro igual a 25%, tendo em vista que o mesmo classificou incorretamente 2 amostras de café especial e 1 amostra de café não especial. No ajuste, foram obtidos valores de especificidade (Espec.) e sensibilidade (Sens.) de 100% para café especial e não especial, respectivamente. Os valores de precisão (Prec.) para cafés classificados como especiais ficaram acima de 79%, enquanto para cafés classificados como não especiais ficaram acima de 53%.

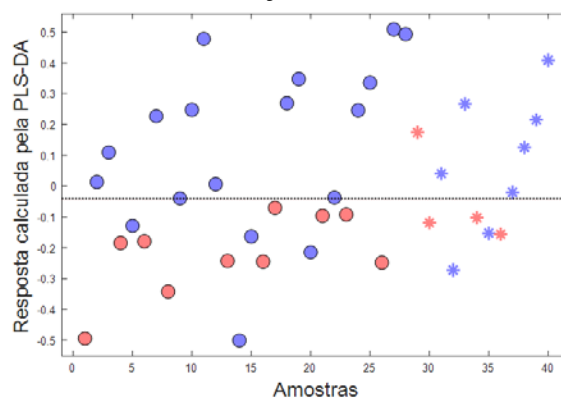
A prevalência de valor positivo (PPV) consiste na probabilidade de uma amostra ser positiva, quando o modelo de classificação a identifica como positiva, enquanto a prevalência de valor negativo (PNV) é a probabilidade de uma amostra ser negativa quando o modelo a identifica como negativa (CUNHA-NETO et al.,

2014). Os valores de PPV para a classe de café especial e de PNV para café não especial, foram iguais a 1,00 (Tabela 3).

A consistência da técnica de classificação PLS-DA para análise de dados químicos de café foi relatada por Craig et al. (2018), cujos modelos obtidos apresentaram alta sensibilidade e especificidade ($\geq 0,92$) ao classificar amostras de café arábica em alta e baixa qualidade, utilizando dados espectroscópicos de infravermelho médio. Agnoletti et al. (2019) utilizaram dados de propriedades físico-químicas para diferenciar as espécies arábica e conilon. A aplicação da PLS-DA a esses dados resultou em um modelo com boa separação entre as classes, com resultados de taxa de acerto e exatidão acima de 90%.

Na Figura 3 é apresentado o gráfico de resposta fornecido pelo modelo. Observamos que para o conjunto de treinamento nenhuma amostra não especial foi identificada como especial e para o conjunto de teste apenas uma amostra não especial foi identificada como especial.

Figura 3. Resposta do PLS-DA para classificação sensorial.



Fonte: Elaborada pelos(as) autores(as) (2020).

Legenda: (●) Amostras de treinamento de café especial (≥ 80 pontos), (*) Amostras de predição de café especial (≥ 80 pontos), (●) Amostras de treinamento de café não especial (< 80 pontos), (*) Amostras de predição de café não especial (< 80 pontos).

Os resultados dos pesos de cada variável (composto volátil) do modelo construído são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Peso das variáveis do PLS-DA.

Variável	Peso
Palmitoleato de metila	0,4923
2-Furoato de alila	0,5798
2,5-Dimetil-3(2H)furanona	0,5912
5-Metilfurfural	-0,6102
1-Furfuril-2-formil-pirrol	-0,6243
2-Acetil-3-metilpirazina	-0,8371

Fonte: Elaborada pelos(as) autores(as) (2020).

Pela Tabela 4 observamos que todas as variáveis apresentaram valores representativos, com destaque para a 2-acetil-3-metilpirazina como a variável que teve o maior peso segundo o modelo PLS-DA obtido na discriminação de café especial e não especial.

O palmitoleato de metila é um éster metílico produzido pela derivatização do ácido palmitoleico (ROMANO et al., 2014). Geralmente associados a notas positivas (TOLEDO et al., 2016), os ésteres apresentam odores variados, tais como pinho, frutado e floral (MOREIRA et al., 2000). Pereira (2017) associou o palmitoleato de metila a notas de manteiga.

Os compostos 2-furoato de alila, 2,5-dimetil-3(2H)furanona e 5-metilfurfural pertencem à classe dos furanos, produtos voláteis da reação de Maillard. A estes compostos têm sido atribuídos aromas de caramelo, frutado e doce (AMARAL, 2016; DE MELO PEREIRA et al., 2019; PEREIRA, 2017; TOLEDO et al., 2016).

A classe química dos pirróis é representada neste estudo pelo 1-furfuril-2-formil-pirrol. Os pirróis podem ser formados por meio da reação de Maillard, da degradação de Strecker, da pirólise de aminoácidos ou pela degradação da trigonelina (DE MARIA et al., 1999). O 1-furfuril-2-formil-pirrol foi associado por

Pereira (2017) ao aroma característico de ácido queimado.

A 2-acetil-3-metilpirazina é um composto aromático volátil pertencente ao grupo das pirazinas. Cerca de 100 pirazinas já foram identificadas no café torrado, sendo produzidos, principalmente, pela reação de Maillard (TOCI et al., 2020). Normalmente, são encontradas em maiores concentrações nos cafés com um perfil de torra mais longo (YANG et al. (2016), em café robusta (LIU et al., 2019) e em *blends* de café arábica de qualidade inferior (TOCI et al., 2020).

De acordo com Agresti, et al. (2008), muitas pirazinas contribuem para os aromas torrados de alimentos cozidos e, no caso do café, tais compostos podem ser associados aos sabores queimado e torrado. Os mesmos autores detectaram a presença de 2-acetil-3-metilpirazina em grãos torrados de cafés defeituosos (preto, imaturo, azedo).

Por outro lado, Piccino et al. (2014) verificaram a presença de 2-acetil-3-metilpirazina em café especial do tipo '*Bourbon pointu*', que foi associada ao odor de avelã. Amanpour e Selli (2015), relataram que a 2-acetil-3-metilpirazina possui odor característico de batata assada e de nozes. Esse composto foi detectado em dois diferentes métodos de preparo da bebida: café turco e prensa francesa, sendo considerado de importante impacto no aroma de ambos os métodos, segundo os autores.

Um estudo mais recente (PEREIRA et al., 2020) identificou a 2-acetil-3-metilpirazina como um dos compostos voláteis mais representativos em amostras de cafés cultivados em diferentes altitudes e formas de processamento úmido. Os autores atribuíram a este volátil o aroma de batata doce e forte presença de nozes e cereais.

3 CONCLUSÕES

Foram identificados 29 compostos voláteis pela técnica de cromatografia gasosa, dos quais 6 (2,5-dimetil-3(2H)furanona, 5-metilfurfural, 2-acetil-3-metilpirazina, 2-furoato de alila, 1-furfuril-2-formil-pirrol e palmitoleato de metila) foram selecionados pelo teste de correlação de Pearson, por apresentaram maior correlação com os atributos sensoriais, e utilizados para a construção do modelo PLS-DA.

O modelo obtido pela PLS-DA apresentou valores de exatidão e taxa de acerto superiores a 65%. Para o grupo de teste, a taxa de erro foi igual a 25%. Todos os compostos voláteis selecionados apresentaram valores representativos para a discriminação entre as classes, com destaque para a 2-acetil-3-metilpirazina que teve o maior peso na discriminação dos cafés em especial e não especial.

REFERÊNCIAS

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry**. 4th Ed. Allured publishing corporation. 2007.

AGNOLETTI, B. Z.; OLIVEIRA, E. C. DA S.; PINHEIRO, P. F.; SARAIVA, S. H. Discriminação de café arábica e conilon utilizando propriedades físico-químicas aliadas à quimiometria. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 3, 2019. DOI: doi.org/10.21577/1984-6835.20190057

AGRESTI, P. D. M.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; AUGUSTI, R. Discrimination between defective and non-defective Brazilian coffee beans by their volatile profile. **Food chemistry**, v. 106, n. 2, p. 787-796, 2008. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.06.019

AMANPOUR, A.; SELLI, S. Differentiation of volatile profiles and odor activity values of Turkish coffee and French press coffee. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, n. 5, p. 1116-1124, 2016. DOI: https://doi.org/10.1111/jfpp.12692

AMARAL, M. S. S. **Aplicação de colunas capilares de líquido iônico na análise de compostos voláteis de café por cromatografia gasosa**. 2016. 128p. Dissertação (Mestrado em Ciências-Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/13/dissert/849737.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2020.

BRETERON, R. G. **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant**; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2003.

BRESSANELLO, D.; LIBERTO, E.; CORDERO, C.; RUBIOLO, P.; PELLEGRINO, G.; RUOSI, M. R.; BICCHI, C. Coffee aroma: Chemometric comparison of the chemical information provided by three different samplings combined with GC-MS to describe the sensory properties in cup. **Food Chemistry**, v. 214, p. 218-226, 2017. DOI: doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.088

CHENG, B.; FURTADO, A.; SMYTH, H. E.; HENRY, R. J. Influence of genotype and environment on coffee quality. **Trends in Food Science & Technology**, v. 57, p. 20-30, 2016. DOI: doi.org/10.1016/j.tifs.2016.09.003

CRAIG, A. P.; BOTELHO, B. G.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Mid infrared spectroscopy and chemometrics as tools for the classification of roasted coffees by cup quality. **Food chemistry**, v. 245, p. 1052-1061, 2018. DOI: doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.066

- CUNHA-NETO, A.; OLIVEIRA, E. C. S.; LACERDA-JUNIOR, V.; CASTRO, E. V. R.; ROMÃO, W.; SILVA, S. R. C.; PEREIRA, R. G.; STEN, T.; FILGUEIRAS, P. R.; POPPI, R. J. Quality control of ethanol fuel: Assessment of adulteration with methanol using ¹H NMR. **Fuel**, **135**, 387-392, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.017>
- DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química nova**, v. 22, n. 2, p. 209-217, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000200013>.
- DE MELO PEREIRA, G. V.; DE CARVALHO NETO, D. P.; JÚNIOR, A. I. M.; VÁSQUEZ, Z. S.; MEDEIROS, A. B.; VANDENBERGHE, L. P.; SOCCOL, C. R. Exploring the impacts of postharvest processing on the aroma formation of coffee beans—A review. **Food chemistry**, v. 272, p. 441-452, 2019.
- FARAH, A.; MONTEIRO, M. C.; CALADO, V.; FRANCA, A. S.; TRUGO, L. C. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 373-380, 2006. DOI: doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.032
- FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Editora da Unicamp, 2015.
- FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; OLIVEIRA, R. C. S.; AGRETI, P. C. M.; AUGUSTI, R. Preliminary evaluation of the effect of processing temperature on coffee roasting degree assessment. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 3, p. 345–352, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.12.012>.
- KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v.11, p.137–148, 1969. DOI: [doi/abs/10.1080/00401706.1969.10490666](https://doi.org/10.1080/00401706.1969.10490666)
- LIU, C.; YANG, Q.; LINFORTH, R.; FISK, I. D.; YANG, N. Modifying Robusta coffee aroma by green bean chemical pre-treatment. **Food chemistry**, v. 272, p. 251-257, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.226>
- MALTA, M. R., FASSIO, L. O., LISKA, G. R., CARVALHO, G. R., PEREIRA, A. A., BOTELHO, C. E., FERRAZ, V. P.; SILVAA, A. D.; ALVAROE, L. N.; PEREIRA, R. G. F. A. Discrimination of genotypes coffee by chemical composition of the beans: potential markers in natural coffees. **Food Research International**, p. 109219, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109219>
- MCNAIR, H. M., MILLER, J. M.; SNOW, N. H. **Basic gas chromatography**. John Wiley & Son, 3^a ed. 2019.
- MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química nova**, v. 23, n. 2, p. 195-203, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000200010>
- OIC - Organização Internacional do café. Estatísticas do Comércio. **Coffee year production by country**. 2020. Disponível em: < <http://www.ico.org/prices/production.pdf> >. Acesso em: 23 Abril 2020.
- PEREIRA, L. L.; GUARÇONI, R. C.; SOUZA, G. S. DE; BRIOSCHI JUNIOR, D.; MOREIRA, T. R.; TEN CATEN, C. S. Propositions on the Optimal Number of Q-Graders and R-Graders. **Journal of Food**

Quality, v. 2018, 2018. DOI:
<https://doi.org/10.1155/2018/3285452>

PEREIRA, L. L.; GUARÇONI, R. C.; MOREIRA, T. R.; DE SOUSA, L. H. B. P.; CARDOSO, W. S.; MORELI, A. P.; SILVA, S. F. DA; TEN CATEN, C. S. Very beyond subjectivity: The limit of accuracy of Q-Graders. **Journal of Texture Studies**. n. June 2018, p. 1–13, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1111/jtxs.12390>

PEREIRA, L. L.; GUARÇONI, R. C.; PINHEIRO, P. F.; OSÓRIO, V. M.; PINHEIRO, C. A.; MOREIRA, T. R.; TEN CATEN, C. S. New propositions about coffee wet processing: Chemical and sensory perspectives. **Food Chemistry**, v. 310, p. 125943, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125943>

PEREIRA, L. L. **Novas abordagens para a produção de cafés especiais a partir do processamento via-úmida**. 2017. 200p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/172705>. Acesso em: 20 ago. 2020.

PICCINO, S; BOULANGER, R.; DESCROIX, F.; CHEONG SING, A. S. Aromatic composition and potent odorants of the “specialty coffee” brew “Bourbon Pointu” correlated to its three trade classifications. **Food Research International** .v. 61,p. 264–271, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.07.034>

ROMANO, R.; SANTINI, A.; LE GROTTAGLIE, L.; MANZO, N.; VISCONTI, A.; RITIENI, A. Identification markers based on fatty acid composition to differentiate between roasted Arabica and Canephora (Robusta) coffee varieties in mixtures. **Journal of Food Composition**

and Analysis, v. 35, n. 1, p. 1-9, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2014.04.001>

SCAA (2013). **Specialty Coffee Association of American. Protocols**. January, 23, 2013. Disponível em: <http://www.scaa.org/PDF/resources/cupping-g-protocols.pdf>. Acesso em 20/08/2020.

TOCI, A. T.; AZEVEDO, D. A.; FARAH, A. Effect of roasting speed on the volatile composition of coffees with different cup quality. **Food Research International**, v. 137, p. 109546, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109546>

TOLEDO, P. R.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; TOCI, A. T. Relationship between the different aspects related to coffee quality and their volatile compounds. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 4, p. 705-719, 2016. DOI: doi.org/10.1111/1541-4337.12205

TOLESSA, K., D'HEER, J.; DUCHATEAU, L.; BOECKX, P. Influence of growing altitude, shade and harvest period on quality and biochemical composition of Ethiopian specialty coffee. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 9, p. 2849-2857, 2017. DOI: doi.org/10.1002/jsfa.8114

WONG, K. H.; RAZMOVSKI-NAUMOVSKI, V.; LI, K. M.; LI, G. Q.; CHAN, K., Differentiation of *Puerarialobata* and *Puerariathomsonii* using partial least square discriminant analysis (PLS-DA), **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.84, p. 5-13, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.05.040>

WONG, T. T. Performance evaluation of classification algorithms by k-fold and leave-one-out cross validation **Pattern**

Recognition, v. 48, n. 9, p. 2839-2846,
2015. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.patcog.2015.03.009>

WONG, T. T. Parametric methods for
comparing the performance of two
classification algorithms evaluated by k-fold
cross validation on multiple data sets
Pattern Recognition, v. 65, p. 97-107,
2017. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.patcog.2016.12.018>

YANG, Ni et al. Determination of volatile
marker compounds of common coffee roast
defects. **Food Chemistry**, v. 211, p. 206-
214, 2016. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.124>