

## ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE DADOS CROMATOGRÁFICOS DE AROMA PARA A DIFERENCIAÇÃO DA QUALIDADE SENSORIAL DE BEBIDAS DE CAFÉ ARÁBICA

Juliano Souza Ribeiro<sup>2</sup>; Terezinha de Jesus Garcia Salva<sup>3</sup>, Fábio Augusto<sup>4</sup> e Márcia Miguel Castro Ferreira<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Trabalho financiado pela Capes, FAPESP, FINEP e CBP&D/café

<sup>2</sup> M.Sc., Instituto Agrônomo de Campinas –SP e Unicamp, [jribeiro@iqm.unicamp.br](mailto:jribeiro@iqm.unicamp.br)

<sup>3</sup> Pesquisador, Dr., Instituto Agrônomo de Campinas –SP, [tsalva@iac.sp.gov.br](mailto:tsalva@iac.sp.gov.br)

<sup>4</sup> Prof. Titular do Instituto de Química – Unicamp – SP, [augusto@iqm.unicamp.br](mailto:augusto@iqm.unicamp.br)

<sup>5</sup> Prof. Titular do Instituto de Química - Unicamp – SP, [marcia@iqm.unicamp.br](mailto:marcia@iqm.unicamp.br)

**RESUMO:** Neste trabalho explora-se a análise de componentes principais (PCA) como ferramenta para a diferenciação de bebidas de cafés arábicas com base no aroma do café torrado. Os dados utilizados como variáveis foram os perfis cromatográficos dos voláteis de grãos de café torrados, cujas bebidas foram submetidas à análise sensorial. A técnica de extração dos voláteis utilizada foi a de microextração em fase sólida (SPME). A separação e identificação dos compostos foram realizadas em cromatógrafos a gás com detector por ionização em chamas (GC-FID) e detector de massas (GC-MS), respectivamente. Foram identificados 54 compostos voláteis relacionados com a qualidade global, com o aroma e com o sabor da bebida. Os voláteis 1-metil pirrol, pirrol, ciclopentanona, diidro-2-metil 3-furanona, furfural, 2-Etil-5-metil pirazina, 2-Etenil-n-metil pirazina, 5-Metil 2-propionil furano e mais 5 compostos não identificados se mostraram importantes para a diferenciação das amostras segundo os três atributos.

**Palavras-chave:** Microextração em fase sólida, cromatografia gasosa, café arábica e quimiometria.

### EXPLORATORY ANALYSIS OF CHROMATOGRAPHIC DATA FOR DIFFERENTIATION OF SENSORY QUALITY OF ARABICA COFFEE BEVERAGES

**ABSTRACT:** In this work principal component analysis (PCA) was explored as a tool for differentiation of Arabica coffee beverage based on the roasted coffee flavour. The data used as variables were the volatile chromatographic profiles of roasted Arabica coffee beans which beverages were sensory analysed. The volatile extraction technique used was the solid phase microextraction (SPME). The separation and identification of the compounds were carried out in gas chromatography equipments with flame ionization detector (GC-FID) and mass detector (GC-MS), respectively. Fifty four compounds were related with the beverage overall quality, flavour and cleanliness. The volatiles 1-methyl pyrrole, pyrrole, cyclopentanone, dihydro-2-methyl 3-furanone, furfural, 2-Ethyl-5-methyl pyrazine, 2-Etenyl-n-methyl pyrazine, 5-Methyl 2-propionyl furan and other 5 no identified compounds were important for the coffee beverage differentiation through the flavour as well as by the cleanliness and overall quality.

**Key-words:** Solid phase microextraction, gas chromatography, Arabica coffee and chemometrics.

### INTRODUÇÃO

O aroma do café é composto por uma mistura complexa de compostos em diferentes concentrações e diferentes poderes odoríficos (Buffo & cardelli-Freire, 2004). De acordo com De Maria et al. (1999), um mesmo composto pode apresentar uma sensação odorífica agradável ou desagradável, dependendo de sua concentração no meio e dos possíveis efeitos sinérgicos da combinação com outros compostos.

Contudo, mesmo sabendo que o aroma do café torrado possui um papel fundamental na qualidade da bebida, sendo considerado por muitos como sua impressão digital, são recentes os trabalhos que visam estabelecer essa relação, podendo-se citar Rocha et al. (2004), Agresti et al. (2008), Toci & Farah (2008) e Ribeiro et al. (2009).

A qualidade da bebida do café é usualmente determinada pela “prova de xícara”, e dentre os atributos avaliados pelos profissionais encontram-se a qualidade global, o aroma e o sabor (bebida). Na “prova de xícara”, considera-se o aroma como a percepção olfativa dos gases liberados da infusão de café torrado e moído, enquanto que o sabor é considerado a combinação de sensações causadas pelos compostos químicos da bebida quando introduzida na boca e a qualidade global é a percepção conjunta destes e outros atributos avaliados durante a análise (ABIC - [www.abic.com.br](http://www.abic.com.br)). Dessas definições, pode-se supor uma elevada relação entre esses 3 atributos sensoriais da bebida.

Há, no entanto, poucos estudos quimiométricos propostos para tratar conjuntamente os constituintes voláteis do café e os resultados da “prova de xícara”, e entre eles se encontram os trabalhos desenvolvidos por Ribeiro et al. (2009), Bicchi et al. (1997) e Rocha et al. (2004).

A análise de componentes principais é o método quimiométrico mais amplamente difundido, sendo considerada por muitos como a base para a maioria dos tratamentos utilizados na análise multivariada de dados

(Ferreira et al., 1999; Beebe et al., 1998). PCA é um método de projeção de dados multivariados em um espaço de dimensão menor, reduzindo, assim, a dimensionalidade do espaço original do conjunto dos dados. Consequentemente, as informações relevantes se tornam mais evidentes à inspeção visual. Utilizando esta metodologia, é possível descobrir, visualizar e interpretar as diferenças existentes entre as variáveis e examinar as relações que podem existir entre as amostras. Do ponto de vista matemático, na PCA a matriz original dos dados  $\mathbf{X}$  ( $I \times J$ ) é decomposta nas duas matrizes descritas pela equação 1 e pela matriz de resíduos  $\mathbf{E}$  ( $I \times J$ ). Nesta equação,  $\mathbf{S}$  ( $I \times k$ ) é chamada matriz dos escores,  $\mathbf{P}^T$  ( $k \times J$ ) é conhecida como a matriz transposta dos pesos e  $K$  é o número de componentes principais

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}_K \mathbf{P}_K^T + \mathbf{E} \quad (1)$$

A  $k$ -ésima coluna da matriz de escores,  $\mathbf{S}$ , é o vetor  $\mathbf{s}_{k,}$ , constituído pelas coordenadas de cada amostra na  $k$ -ésima nova variável,  $PC_k$ . A coluna  $\mathbf{p}_k$  da matriz de pesos  $\mathbf{P}$  contém a informação do quanto cada variável original contribuiu (seu peso) na formação da  $k$ -ésima componente principal,  $PC_k$ . Através da análise dos pesos, pode-se saber, por exemplo, quais as variáveis que mais contribuem para a descrição de cada conjunto de amostras.

Assim, em uma PCA a utilização de gráficos para a visualização dos escores e pesos poderá revelar os agrupamentos, as tendências das amostras analisadas e a ocorrência de amostras atípicas (*outliers*), que poderiam ser de difícil visualização no caso das variáveis originais (Ferreira et al., 1999; Beebe et al., 1998).

## MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de café arábica de diferentes origens foram degustadas por provadores e classificadas quanto ao aroma, sabor (bebida) e qualidade global. As bebidas de onze delas foram classificadas como de aroma fraco, as bebidas de dez foram classificadas como riada ou rio e de 12 foram classificadas como de qualidade global baixa. Vinte e duas amostras proporcionaram bebidas de aroma considerado pelos provadores como excelentes, 17 foram classificadas como bebida mole e 24 foram consideradas com excelente qualidade global. Para as análises de aroma, 300 g de cada amostra de café arábica foram submetidos à torra média em torrador rotativo a gás da marca Pinhalense S/A Máquinas Agrícolas. Os grãos torrados foram moídos e armazenadas em embalagens metalizadas de alumínio recoberto por camadas plásticas de polietileno e poliestireno, seladas e mantidas a  $-5$  °C, até a análise cromatográfica da amostra. O intervalo de tempo entre a torra e a análise cromatográfica foi de no máximo 4 horas.

A fibra de SPME comercial recoberta com polidimetilsiloxano/divinilbenzeno (PDMS/DVB) com 65  $\mu\text{m}$  de espessura ( $V_f = 0.357 \text{ mm}^3$ ) e o *holder* manual foram adquiridos da Supelco (Bellefonte, PA, EUA). Antes do seu uso, a fibra foi condicionada em cromatógrafo a gás por 12 horas a 240 °C, de acordo com instruções do manual da fibra (T7941231, Supelco Co., Bellefonte, PA, EUA).

O modelo de cromatógrafo utilizado para as análises dos voláteis das amostras de café foi o G-6850, series GC system (Agilent, Wilmington, DE), com detecção por ionização em chama (FID) e injetor *split/splitless*. A Coluna cromatográfica utilizada foi a HP-5 (5 % difenilsiloxano e 95 % dimetilsiloxano; 30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ). Hélio, a uma vazão de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ , foi utilizado como gás de arraste. O injetor foi equipado com um *liner* de diâmetro interno de 0.75  $\mu\text{m}$  e mantido a 220 °C no modo *splitless*. A temperatura do forno foi programada da seguinte maneira: 40 °C  $\rightarrow$  7 °C / min  $\rightarrow$  150 °C  $\rightarrow$  30 °C / min  $\rightarrow$  260 °C. Sob essas condições, não foi observado efeito de memória nas corridas em branco entre as extrações.

Para os procedimentos de extração dos voláteis, 250 mg de café torrado e 2 mL de solução saturada de cloreto de sódio foram colocados em recipientes de vidro de 5 mL de volume, com tampas perfuradas para adaptação de septos de silicone (Supelco). Os recipientes foram fechados e agitados a 900 rpm com barras magnéticas. As condições experimentais utilizadas na extração dos voláteis dos cafés foram definidas de acordo com os resultados obtidos do planejamento experimental descrito por Ribeiro et al. (2008): temperatura do banho ( $T$ ) 42.5 °C, 10 minutos de tempo de pré-equilíbrio ( $TPE$ ) e 22 minutos de tempo de extração ( $TE$ ). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

A identificação dos analitos extraídos foi realizada em cromatógrafo a gás modelo HP-5890 (Hewlett-Packard, Wilmington, DE, USA) equipado com detector de massas modelo HP-5973 e com a mesma coluna utilizada no GC-FID. Foram utilizadas também as mesmas condições analíticas empregadas no GC-FID. No tratamento dos dados obtidos pelo GC-MS, utilizou-se o software “Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System” (AMDIS) v. 2.61 e o “Mass Spectral Search Program v. 1.6d” (NIST, Washington, DC, USA). Comparações também foram feitas com trabalhos encontrados na literatura sobre voláteis de café torrado identificados por espectrometria de massas (Ribeiro et al., 2009).

Todos os dados cromatográficos obtidos foram transformados em matrizes  $\mathbf{X}$  ( $I \times J$ ), nas quais cada replicata foi utilizada como uma amostra. Para o processamento dos dados empregou-se o software Matlab 6.5 (The MathWorks, Co., Natick, MA, USA) e o pacote computacional PLS\_Toolbox (Eigenvector Research, Inc. – PLS\_Toolbox version 3.02.) (Wise et al., 2004). A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada como método exploratório (Ferreira et al., 1999). Os dados cromatográficos foram alinhados utilizando o algoritmo COW (Nielsen et al., 1998). Após o alinhamento, os dados foram normalizados por unidade de comprimento (norma 2), a 1ª derivada foi aplicada e os dados foram auto-escalados. A seleção das variáveis para essas análises foi realizada visualmente, sobrepondo todos os cromatogramas e observando as diferenças sistemáticas entre as amostras.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 1. Análise de massas

Na análise dos espectros de massas foram detectados mais de 250 compostos, dos quais 54 foram importantes para a construção de um ou mais PCAs. A Tabela 1 mostra estes compostos com seus respectivos tempos de retenção, nomenclatura, fragmentação, *math* e PCAs em que foram utilizados.

**Tabela 1.** Principais compostos identificados através das análises de massa por comparação dos seus MS espectros com os do NIST MS data base e literatura.

| N° comp. | T.R. (min) | Nome do composto                   | Fragmentação <sup>a,b</sup> | Math | Picos em cada PCA |
|----------|------------|------------------------------------|-----------------------------|------|-------------------|
| 1        | 2.05       | Metanotiol                         | 47 (B), 45, 60              | 986  | A, B              |
| 2        | 2.2        | Acetona e furano - coeluição       | 43 (B), 58                  | 870  | A, C              |
| 3        | 2.3        | Acetato de metila                  | 43 (B), 74                  | 944  | A, B              |
| 4        | 2.625      | 2-Butanona                         | 43 (B), 73                  | 959  | A, B              |
| 5        | 3.065      | 3-Metil butanal                    | 41 (B), 39, 58, 71          | 962  | A                 |
| 6        | 3.475      | 2,3-Pentanediona                   | 43 (B), 57                  | 945  | B, C              |
| 7        | 4.15       | 1-metil pirrol                     | 81 (B), 39, 42, 53          | 954  | A, B, C           |
| 8        | 4.185      | N/I <sup>c</sup>                   | -                           | -    | A                 |
| 9        | 4.22       | Piridina                           | 79 (B), 52                  | 936  | B, C              |
| 10       | 4.249      | N/I                                | -                           | -    | A                 |
| 11       | 4.365      | Pirrol                             | 67 (B), 39                  | 942  | A, B, C           |
| 12       | 4.87       | 2,3-Hexanediona                    | 43 (B), 71, 114             | 911  | C                 |
| 13       | 5.03       | Ciclopentanona                     |                             |      | A, B, C           |
| 14       | 5.325      | Diidro-2-metil 3-furanona          | 43 (B), 72, 100             | 928  | A, B, C           |
| 15       | 5.483      | 1-Etil 1H-pirrol                   | 80 (B), 95, 67, 53, 78      | 806  | A                 |
| 16       | 5.85       | 3-Metil fenol                      | 108 (B), 43, 65, 79         | 768  | A, B              |
| 17       | 5.92       | Furfural                           | 39 (B), 95                  | 953  | A, B, C           |
| 18       | 5.98       | 2,N-dimetil 1H-pirrol              | 94 (B), 42                  | 800  | A                 |
| 19       | 6.25       | Trimetil oxazol                    | 111 (B), 42, 55, 68         | 882  | A                 |
| 20       | 8.58       | Etenilpirazina                     | 106 (B), 52, 79             | 820  | A, B              |
| 21       | 9          | 3-Etil piridina                    | 92 (B), 107, 65, 39         | 918  | A, C              |
| 22       | 9.34       | 5-Metil 2-furancarboxaldeído       | 53 (B), 110, 81             | 938  | B, C              |
| 23       | 10.29      | 2-Etil-6-metil pirazina            | 121 (B), 94, 128            | 830  | A, C              |
| 24       | 10.37      | 2-Etil-5-metil pirazina            | 121 (B), 39, 58             | 793  | A, B, C           |
| 25       | 10.505     | 1-Metil-1-H-pirrol 2-carboxaldeído | 109 (B), 53, 39, 80         | 859  | A                 |
| 26       | 10.77      | 2-Etenil-n-metil pirazina          | 52 (B), 120, 39             | 778  | A, B, C           |
| 27       | 11.25      | 2-Acetilpiridina                   | 79 (B), 43, 121             | 847  | C                 |
| 28       | 11.57      | Benzenoacetaldeído                 | 91 (B), 120, 65, 39         | 893  | A, B              |
| 29       | 11.675     | 4-Piridazinamida                   | 95 (B), 43                  | 748  | C                 |
| 30       | 11.75      | 1-(2'-furyl)-2-butanona            | 57 (B), 81, 138             | 840  | A, B              |
| 31       | 11.96      | N/I                                | -                           | -    | A, B, C           |
| 32       | 12.415     | 2-Acetilpirrol                     | 94 (B), 66, 109, 43         | 890  | A                 |
| 33       | 12.475     | 3-Etil-2,5-dimetilpirazina         | 42 (B), 39, 135             | 905  | C                 |
| 34       | 13.26      | N/I                                | -                           | -    | B                 |
| 35       | 13.37      | N/I                                | -                           | -    | A                 |
| 36       | 14.05      | 5-Metil 2-propionil furano         | 109 (B), 53, 138            | 876  | A, B, C           |
| 37       | 15.01      | N/I                                | -                           | -    | A, B              |
| 38       | 15.02      | N/I                                | -                           | -    | B                 |
| 39       | 15.205     | N/I                                | -                           | -    | A, C              |
| 40       | 15.61      | Coeluição - N/I                    | -                           | -    | B, C              |
| 41       | 15.76      | Coeluição - N/I                    | -                           | -    | A, B, C           |
| 42       | 16.145     | N/I                                | -                           | -    | C                 |
| 43       | 16.385     | Furfuril metil disulfeto           | 81 (B), 53, 160             | 891  | A, C              |
| 44       | 16.63      | Pentanoato de furfurila            | 81 (B), 98, 182             | 784  | B, C              |
| 45       | 16.845     | N/I                                | -                           | -    | A, B, C           |
| 46       | 17.41      | N/I                                | -                           | -    | B                 |

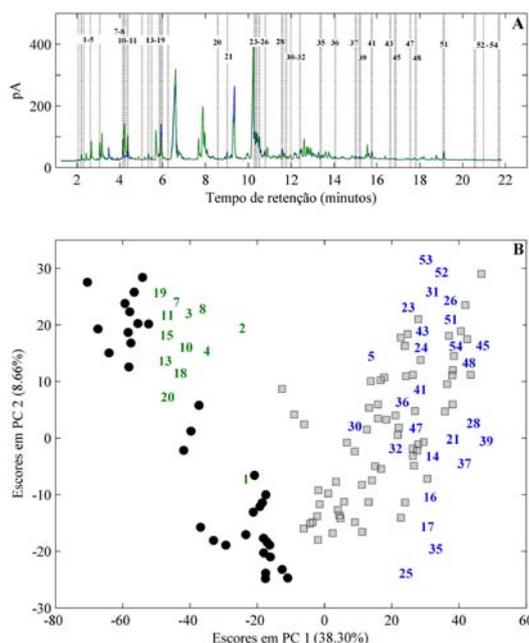
|    |        |                    |                           |     |         |
|----|--------|--------------------|---------------------------|-----|---------|
| 47 | 17.56  | N/I                | -                         | -   | A       |
| 48 | 17.81  | N/I                | -                         | -   | A, B, C |
| 49 | 18.055 | Furfuril disulfeto | 81 (B), 53, 161           | 793 | C       |
| 50 | 18.525 | N/I                | -                         | -   | B, C    |
| 51 | 19.115 | 4-Vinilguaiacol    | 77 (B), 135, 150, 107, 51 | 907 | A       |
| 52 | 20.57  | N/I                | -                         | -   | A       |
| 53 | 20.96  | N/I                | -                         | -   | A       |
| 54 | 21.7   | N/I                | -                         | -   | A, B, C |

A. Aroma; B. Bebida; C. Qualidade global; a. M/z de cada composto a partir do banco de dados do NIST, b. Pico base, c. N/I – Não identificados

## 2. Análise de componentes principais para o atributo aroma

Para a classificação segundo o aroma, foram selecionadas 11 amostras com notas baixas, ou seja, com característica de aroma fraco ou atípico (**classe 1**), e 22 amostras apresentando notas elevadas nesse atributo (**classe 2**). Para reduzir as informações irrelevantes, que poderiam mascarar dos resultados da PCA, fez-se uma seleção visual de variáveis, mediante a sobreposição de todos os cromatogramas. Por essa técnica, a matriz original  $X_p$  (33x20640) dos dados pré-tratados, contendo todos os picos mais a linha de base, foi reduzida para (33x2393), considerando apenas 39 picos. Esses picos (ou variáveis) estão indicados pelas linhas verticais na Figura 1 A, que apresenta dois cromatogramas característicos, um de uma amostra de baixo aroma e outro de aroma excelente. Os números indicados sobre cada pico na Figura 1A correspondem aos compostos descritos previamente na Tabela 1.

Utilizando os 39 picos selecionados, a PCA permitiu descrever 46,96% da variância total dos dados selecionados com apenas 2 componentes principais. A porcentagem de variância que cada componente descreve está detalhada no gráfico de escores e pesos (Figura 1B). Esta análise revelou que a separação entre as duas classes está relacionada à primeira componente principal (PC1), em que as amostras da classe 1 (aroma baixo) (●) encontram-se à esquerda desta componente, bem distantes das amostras da classe 2 (aroma excelente) (□) dispostas à direita de PC1. Os números em verde e em azul indicados na Figura 1B representam os compostos voláteis (picos cromatográficos) selecionados e a influência (o peso) de cada um deles na separação das amostras.



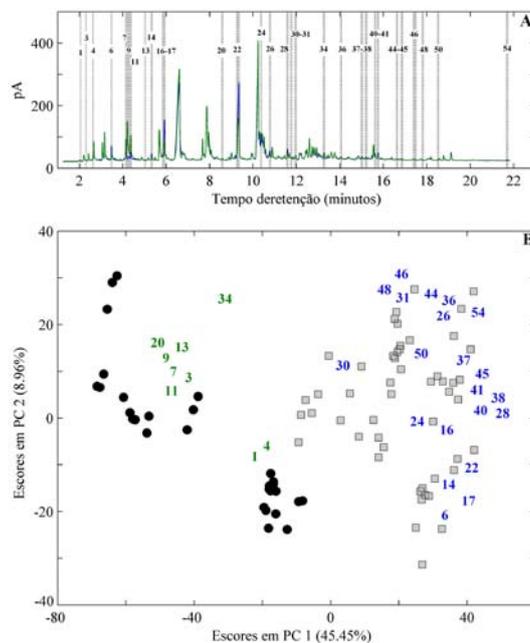
**Figura 1** - Picos selecionados para a análise PCA (A). Gráfico de escores e pesos (B) - Amostras com aroma fraco e/ou muito fraco (●) e amostras com excelente aroma (□) – Os números em verde e em azul representam o peso de cada pico entre as amostras. O cromatograma em verde (—) é um cromatograma típico de amostras com aroma baixo ou ruim e o em azul é um cromatograma típico de amostras com ótimo aroma (—).

## 3. Análise de componentes principais para o atributo sabor (bebida)

O atributo sabor também foi estudado pela análise de componentes principais. Para esta análise, foram utilizadas 10 amostras de café com bebida de características rio ou riada e 17 de bebidas classificadas sensorialmente como bebida mole. Trinta picos, correspondentes a 2415 variáveis, foram escolhidos na seleção visual de variáveis

originais (27x20640). Esses picos (ou variáveis) estão indicados em linhas verticais na Figura 2A e enumerados de acordo com a Tabela 1.

No gráfico dos escores e pesos (Figura 2B), verifica-se uma tendência de agrupamento das amostras ao longo de PC1. Essa PC explicou 45,45 % da variância dos picos selecionados. As amostras à esquerda de PC1 (rio ou riadas) formam um agrupamento (●) enquanto as amostras à direita (moles) (□) formam outro. Os números em verde e em azul na Figura 2B representam os compostos selecionados e a influência de cada um na classificação das amostras.



**Figura 2** - Picos selecionados para a análise PCA (A). Gráfico de escores e pesos (B) - Amostras com bebida rio/riada (●) e amostras com bebida mole (□) – Os números em verde e em azul representam o peso de cada pico em relação às amostras. O cromatograma em verde (—) é uma média dos cromatogramas de bebida rio/riada e o em azul é uma média dos cromatogramas de bebidas moles (—).

#### 4. Análise de componentes principais para a qualidade global

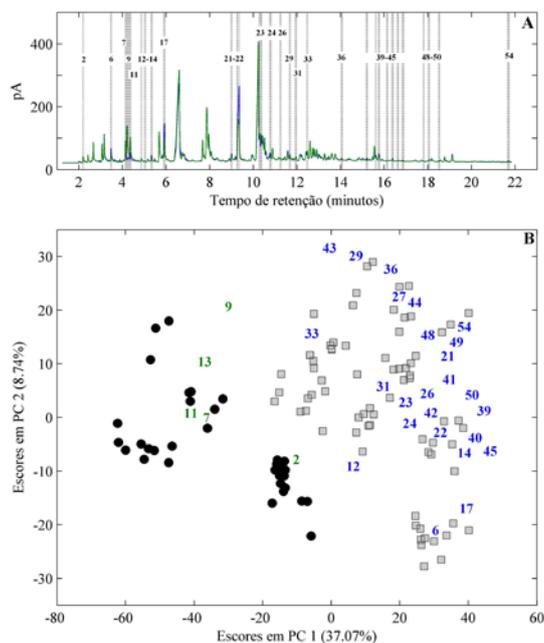
Nesta análise, foram utilizadas 24 amostras com notas elevadas de qualidade global e 12 com notas baixas. Após a seleção de variáveis para o atributo qualidade global, 30 picos cromatográficos referentes a 2032 variáveis foram considerados na análise de PCA. A figura 3A mostra os cromatogramas típicos de amostra de bebida de qualidade global baixa (verde) e alta (azul), bem como os picos, enumerados de acordo com a Tabela 1 e indicados em linhas verticais.

De acordo com o Gráfico de escores e pesos de PC1 x PC2 (Figura 3 B), as amostras com bebidas de baixa qualidade global (●) estão localizadas na parte negativa de PC1, enquanto as amostras de alta qualidade (□) tendem a ficar na parte positiva desta componente principal. A PC1 explicou 37,07 % da variância dos 30 picos selecionados.

De acordo com as PCAs realizadas para classificar bebidas de cafés segundo seu voláteis, os compostos 1-metil pirrol (7), pirrol (11), Ciclopentanona (13), Diidro-2-metil 3-furanona (14), furfural (17), 2-Etil-5-metil pirazina (24), 2-Etenil-n-metil pirazina (26), 5-Metil 2-propionil furano (36) e mais 5 compostos não identificados (31, 41, 45, 48, 54) seriam possíveis marcadores tanto do aroma quanto do sabor e da qualidade global, simultaneamente. Destes, os compostos 7, 11 e 13 quando aparecem em maior concentração tendem a diminuir a qualidade das bebidas. Contrariamente, os outros compostos identificados aumentam a qualidade dos cafés quando em maior concentração.

A análise efetuada para a qualidade global confirma os resultados apresentados em Ribeiro et al. (2009), em que os compostos furfural (17) e 5-metil 2-furancarboxaldeído (22) aparecem como possíveis marcadores desse atributo da bebida. O composto 1-metil pirrol (7) foi identificado como marcador negativo de qualidade, confirmando o apresentado na literatura (Flament, 2002; López-Galilea et al., 2006). Como em Toci e Farah (2008), a piridina (9) e o 2-etenilpirazina (20) também indicam baixa qualidade de bebida. As PCAs revelam que esses compostos interferem no aroma e na qualidade global (20), bem como na bebida e na qualidade global (9) da bebida de café. Entretanto, o composto 2-Etil-5-metil pirazina (24) neste trabalho foi identificado como marcador positivo para os 3 atributos sensoriais, mas apresentou caráter negativo no trabalho de Agresti et al. (2008).

Os outros compostos trazidos na Tabela 1 são igualmente possíveis marcadores de um ou mais dos três atributos estudados, com efeitos negativos ou positivos, conforme suas posições nos gráficos de escores e pesos.



**Figura 3** - Picos selecionados para a análise PCA (A). Gráfico de escores e pesos (B) - Amostras com baixa qualidade global (●) e amostras com alta qualidade global (□) – Os números verdes e azuis representam o peso de cada pico entre as amostras. O cromatograma em verde (—) é uma média dos cromatogramas com baixa qualidade global ou e o azul é uma média dos cromatogramas com excelente qualidade global (—).

## CONCLUSÕES

A PCA realizada com os dados cromatográficos dos aromas dos grãos torrados indicou que os compostos: 1-metil pirrol, pirrol, Ciclopentanona, Diidro-2-metil 3-furanona, furfural, 2-Etil-5-metil pirazina, 2-Etenil-n-metil pirazina, 5-Metil 2-propionil furano e mais 5 compostos não identificados podem ser considerados como possíveis marcadores para a diferenciação da qualidade da bebida segundo o seu aroma, qualidade global e sabor. Os compostos 1-metil pirrol, pirrol e o Ciclopentanona apresentaram efeito negativo e os demais têm efeito positivo nos 3 atributos. Outros 41 compostos foram identificados como possíveis marcadores de um ou mais dos atributos estudados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRESTI, P. D. C.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; AUGUSTI, R. Discrimination between defective and non-defective Brazilian coffee beans by their volatile profile. **Food Chem.** 2008, 106, 787-796.
- BEEBE, H. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. Chemometrics – a practical guide, John Wiley & Sons, 1997.
- BICCHI, C. P.; OMBRETTA, M. P.; PELLEGRINO, G. M.; VANNI, A. C. Characterization of roasted coffee and coffee beverages by solid phase microextraction – gas chromatography and principal component analysis. **J. Agric. Food Chem.** 1997, 45, 4680-4686.
- BUFFO, R.; CARDELLI-FREIRE, C. Coffee flavour: an overview. **Flav. Frag. J.** 2004, 19, 99-104.
- FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S., VOLPE, P. L. O. Chemometrics I: Multivariate calibration, a tutorial. **Quím. Nova** 1999, 22, 724-731.
- FLAMENT, I. Coffee Flavor Chemistry. London: British Library Cataloguing. 2002.
- LÓPEZ-GALILEA, I.; FOURNIER, N.; CID, C.; GUICHARD, E. Changes in headspace volatile concentrations of coffee brews caused by the roasting process and the brewing procedure. **J. Agric. Food Chem.** 2006 54, 8560–8566.
- NIELSEN, N. P. V.; CARSTENSEN, J. M.; SMEDSGAARD, J. Aligning of single and multiple wavelength chromatographic profiles for chemometric data analysis correlation optimized warping. **J. Chrom. A.** 1998, 805, 17-35.
- RIBEIRO, J. S.; TEÓFILO, R. F.; AUGUSTO, F.; FERREIRA, M. M. C. Simultaneous multiple response optimization of microextraction conditions using PCA and RSM to coffee volatile extraction, **Resumo expandido**. 22<sup>a</sup> ASIC–,2008.
- RIBEIRO, J. S; AUGISTO, F.; SALVA, T. J. G.; THOMAZIELLO, R. A.; FERREIRA, M. M. C. Prediction of sensory properties of Brazilian Arabica roasted coffees by headspace solid phase microextraction-gas chromatography and partial least squares. **Anal. Chim. Acta** 2009, 634, 172-179.
- ROCHA, S.; MAETZU, L.; BARROS, A.; CID, C. Screening and distinction of coffee brews based on headspace solid phase microextraction/gas chromatography / principal component analysis. **J. Sci. Food Agric.** 2004, 84, 43-51.
- TOCI, A. T.; FARAH, A. Volatile compounds as potential defective coffee beans markers. **Food Chem.** 2008, 108, 1133-1141.

WISE, B. M.; GALLAGHER, N. B.; BRO, R.; SHAVER, J. M; WINDIG, W.; KOCH, R. S. PLS\_Toolbox 3.5, for Use with Matlab™, Eigenvector Research. 2004.