

CLASSIFICAÇÃO DE CAFÉS A PARTIR DE GC-MS E DADOS SENSORIAIS COM O USO DE AMOSTRAS SINTÉTICAS

Ellisson Henrique de Paulo^{1,2}(PG), Cleidiana Vieira Guimarães³(PG), Evandro Messias²(PG), Lucas Louzada Pereira³(PQ), Márcia Helena Cassago Nascimento²(PQ), Paulo Roberto Filgueiras²(PQ), Marco Flôres Ferrão¹(PQ).

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500, Agronomia – 90650-001 – Porto Alegre-RS, Brasil, ellisson.hp@gmail.com, mfferrao@gmail.com.

²Universidade Federal do Espírito Santo, Avenida Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras - 29075-910 - Vitória-ES, Brasil, evandroqt@gmail.com, marcia.cassago@gmail.com, paulo.filgueiras@ufes.br.

³Instituto Federal do Espírito Santo, Avenida Elizabeth Minete, 500, São Rafael - 29375-000 - Venda Nova do Imigrante-ES, Brasil, cleidi99guimaraes@gmail.com, lucaslozada@hotmail.com.

Resumo

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e a análise sensorial são essenciais para avaliar a composição e a qualidade dos cafés. Este estudo combinou a análise sensorial, dados de GC-MS e a quimiometria para classificar cafés especiais e não especiais usando modelos de Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) e Amostragem Sintética Adaptativa (ADASYN). Atributos como sabor, sensação bucal e sal/acidez apresentaram conjuntos balanceados, sendo desnecessária a aplicação do ADASYN. Os modelos PLS-DA apresentaram valores de exatidão abaixo de 70% nos conjuntos de teste, sugerindo que apesar do equilíbrio, o número de amostra é insuficiente. No entanto, para finalização, balanço, amargo/doce e fragrância, cujos conjuntos estavam desequilibrados, o ADASYN-PLS-DA melhorou significativamente a exatidão dos modelos, alcançando até 100% para finalização e bons resultados para os outros atributos. Isso demonstra que o balanceamento com ADASYN é crucial para aprimorar a precisão dos modelos PLS-DA e que uma quantidade adequada de amostras é essencial para a eficácia dos modelos.

Palavras-chave: Café. GC-MS. Sensorial. PLS-DA. ADASYN.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra.

Introdução

O café tem sido um dos produtos alimentícios mais comercializados em todo o mundo. É considerado um alimento funcional, principalmente devido ao seu alto teor de compostos que exercem propriedades antioxidantes e outras propriedades biológicas benéficas (DULSAT-SERRA *et al*, 2016). O perfil de aroma único do café depende de muitos fatores, entre eles a qualidade do grão verde, o tipo de torrador, o processo de extração e o tipo de água utilizada durante o preparo (MEHARI *et al*, 2015).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) é uma das técnicas mais utilizadas para analisar e identificar os componentes voláteis do café (ERNY *et al*, 2015). As classes mais comuns de compostos relatados incluem ácidos, aldeídos, álcoois, compostos de enxofre, compostos fenólicos, pirazinas, piridinas, tiofenos, pirróis e furanos. Por exemplo, Bressanello *et al*, (2017) correlacionaram a composição química da fração volátil do café às suas propriedades sensoriais (BRESSANELLO *et al*, 2017) usando GC-MS. Além disso, as informações químicas relativas ao aroma e sabor do café combinada com GC-MS foram utilizadas para verificar sua compatibilidade com a avaliação de degustação para fins de controle de qualidade em cafés (SUNARHARUM *et al*, 2014).

Além da análise composicional do café por GC-MS, a avaliação sensorial realizada por degustadores também é um fator crucial para determinar a qualidade da bebida. A diferença entre café especial e não especial, por exemplo, está relacionada ao fato de que cafés considerados especiais devem obter uma pontuação de 80 pontos ou mais, com notas acima de 8 para cada atributo sensorial. Essa classificação ajuda a garantir uma avaliação sistemática e consistente do café, proporcionando uma compreensão clara das suas qualidades e características sensoriais (SCAA, 2015). Nesse sentido,

a quimiometria pode ser uma valiosa aliada na análise das propriedades dos cafés (PAULO, *et al*, 2023).

A Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) é um método estatístico eficaz para construir modelos de classificação que distinguem entre cafés especiais e não especiais. O PLS-DA identifica combinações lineares de características que maximizam a separação entre as classes, facilitando a criação de um sistema de classificação robusto (BALLABIO, 2013). No entanto, quando há um desequilíbrio na quantidade de amostras entre as classes, é crucial ajustar os dados para garantir que o modelo seja treinado de maneira adequada e precisa.

Para lidar com desequilíbrios nas amostras, a Amostragem Sintética Adaptativa (ADASYN) pode ser utilizada em conjunto com o PLS-DA (HE *et al*, 2008). O ADASYN é uma técnica de balanceamento que gera amostras sintéticas para melhorar a representação das classes minoritárias e, assim, aprimorar a capacidade preditiva do modelo. Este estudo propõe uma abordagem integrada para a classificação de cafés, que combina avaliações sensoriais, dados obtidos por GC-MS, e análise quimiométrica por meio de PLS-DA e ADASYN. O objetivo é avaliar a eficácia do modelo PLS-DA na classificação de cafés com base nas características sensoriais e cromatográficas, e explorar como a integração dessas técnicas pode aprimorar a precisão e a robustez do sistema de classificação.

Metodologia

Neste estudo, foram utilizadas 128 amostras de café arábica provenientes do estado do Espírito Santo. Para a extração dos compostos voláteis, 3 gramas de café torrado e moído foram transferidas para frascos de *headspace* de 20 mL, selados e aquecidos a 95 °C por 15 minutos no sistema AOC-5000 (Shimadzu). Os compostos foram separados em colunas capilares VB-WAX e VB-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm), usando hélio como gás de arraste a 1,5 mL/min (White Martins). O injetor operou a 240 °C em modo *splitless* por 0,20 minutos. A programação da coluna começou a 40 °C, aquecendo a 4 °C/min até 120 °C e, em seguida, a 10 °C/min até 230 °C, mantendo essa temperatura por 8 minutos. O espectrômetro de massas utilizou a ionização por elétrons, com faixa de *m/z* 35–300 e intervalo de aquisição de 0,03 segundos, cortando o solvente após 2,5 minutos.

Os compostos foram identificados comparando espectros com bibliotecas NIST11 e WILEY7, e o índice de retenção linear (LRI) foi obtido com *n*-alcanos (C8-C40). A coluna VB-5 confirmou a identificação, enquanto a VB-WAX analisou o volume total das amostras. A abundância relativa dos compostos foi avaliada pela integração dos picos nos cromatogramas TIC e EIC, e os dados de GC-MS foram processados com o *software* Labsolutions (versão 4.20). Foram identificados 95 diferentes compostos. As amostras foram avaliadas por seis provadores certificados seguindo as instruções da *special coffee association* para determinar a fragrância (*fragrance*), sabor (*flavor*), finalização (*aftertaste*), sal/acidez (*salt/acidity*), amargo/doce (*bitter/sweet*), sensação bucal (*mouthfeel*) e balanço (*balance*) (SCAA, 2015).

A análise dos dados foi realizada utilizando o *software* MATLAB® versão R2024a (The MathWorks, Natick, EUA). A matriz de dados continha 128 amostras e 95 variáveis. Os vetores das classes foram definidos com base nos resultados sensoriais. Amostras com pontuação igual ou acima de 80 pontos foram classificadas como classe 1 (especial), enquanto aquelas com pontuação abaixo de 80 pontos (não especial) foram atribuídas à classe 2. As amostras foram divididas em conjuntos de treinamento (Tre) e teste (Tes) nas proporções de 70% e 30% (KENNARD & STONE, 1969). Os dados de GC-MS foram pré-processados por autoescalamento, normalização, centragem na média e variação normal padrão (SNV). O algoritmo ADASYN foi testado para a geração das amostras sintéticas. Posteriormente, os modelos PLS-DA foram gerados utilizando o *Classification Toolbox* versão 7.0. Os modelos PLS-DA foram otimizados selecionando o número ideal de variáveis latentes (VLs). A avaliação dos modelos incluiu sensibilidade (Sen), especificidade (Esp), precisão (Pre) e exatidão (Exa), calculadas conforme as equações 1 a 4, com valores de verdadeiro positivo (VP), verdadeiro negativo (VN), falso positivo (FP) e falso negativo (FN) (OLIVIERI, 2014).

$$Sen = \frac{VP}{VP+FN} * 100 \quad \text{Equação 1}$$

$$Esp = \frac{VN}{FP+VN} * 100 \quad \text{Equação 2}$$

$$Exa = \frac{VP+VN}{VP+FN+FP+VN} * 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$Pre = \frac{VP}{VP+FP} * 100 \quad \text{Equação 4}$$

Resultados

Com base nas 128 amostras e seus resultados sensoriais, foram definidas duas classes distintas. Para o atributo de fragrância (*fragrance*), foram identificadas 21 amostras na Classe 1 e 107 amostras na Classe 2. No caso do sabor (*flavor*), a distribuição foi de 57 amostras para a Classe 1 e 71 amostras para a Classe 2. Para a finalização (*aftertaste*), foram alocadas 8 amostras à Classe 1 e 120 amostras à Classe 2. O atributo de sal/acidez (*salt/acidity*) contou com 59 amostras na Classe 1 e 69 na Classe 2. Para o amargo/doce (*bitter/sweet*), 83 amostras pertencem à Classe 1 e 45 à Classe 2. Em relação à sensação bucal (*mouthfeel*), a distribuição foi de 61 amostras na Classe 1 e 67 na Classe 2. Finalmente, para o balanço, 35 amostras foram atribuídas à Classe 1 e 93 à Classe 2. Sendo assim, os atributos sensoriais sabor, sensação bucal e sal/acidez não apresentaram desbalanceamento e por isso não foi possível desenvolver modelos ADASYN. O algoritmo ADASYN produziu 111, 65, 42 e 83 amostras para finalização, balanço, amargo/doce e fragrância, respectivamente. A Figura 1 mostra os melhores modelos para cada atributo sensorial. Os resultados dos modelos PLS-DA para sabor, sensação bucal e sal/acidez podem ser vistos na Tabela 1. Já os resultados dos modelos PLS-DA e ADASYN-PLS-DA para finalização, balanço, amargo/doce e fragrância estão disponíveis na Tabela 2. Durante o treinamento, o modelo PLS-DA apresentou excelente desempenho para o atributo de sabor, alcançando 90% de exatidão para ambas as classes. No entanto, no teste, a exatidão caiu para 63%, tanto para a Classe 1 quanto para a Classe 2, indicando uma diminuição significativa na capacidade preditiva do modelo. O atributo de sensação bucal mostrou uma exatidão de 84% durante o treinamento para ambas as classes. No teste, a exatidão reduziu para 68%, refletindo dificuldades na generalização do modelo para novos dados. Para o atributo de sal/acidez, o modelo PLS-DA obteve 90% de exatidão durante o treinamento para ambas as classes, mas no teste, a exatidão caiu para 64%, sugerindo desafios na adaptação do modelo a novos dados. Apesar desses conjuntos estarem balanceados, a quantidade de amostras utilizada foi menor se comparada aos demais, sugerindo que é necessário o aumento de amostras para se obter modelos com exatidão mais elevada nos conjuntos de teste.

No atributo de finalização, o desempenho foi excepcional, com 99% de exatidão tanto no treinamento quanto no teste. A técnica ADASYN-PLS-DA manteve esse desempenho perfeito em ambos os conjuntos, mostrando 100% de exatidão. No atributo de balanço, o modelo PLS-DA obteve 83% de exatidão durante o treinamento, e a exatidão caiu para 79% no teste. Com a aplicação da técnica ADASYN-PLS-DA, a exatidão no treinamento melhorou para 89%, e no teste, alcançou 93%. Para o atributo amargo/doce, a exatidão foi de 96% durante o treinamento e caiu para 66% no teste. A técnica ADASYN-PLS-DA aumentou a exatidão para 92% no treinamento e 82% no teste. No atributo de fragrância, a exatidão foi de 90% durante o treinamento e caiu para 63% no teste, com a técnica ADASYN-PLS-DA melhorando para 95% no treinamento e 81% no teste.

Tabela 1. Resultados dos modelos PLS-DA para sabor, sensação bucal e sal/acidez.

Modelo	Conjunto	Classe	VP	VN	FP	FN	Sen(%)	Esp(%)	Pre(%)	Exa(%)
	Tre	1	37	44	6	3	93	88	86	90
		2	44	37	3	6	88	93	94	90
	Tes	1	9	15	6	8	53	71	60	63
		2	15	9	8	6	71	53	65	63
	Tre	1	38	38	9	5	88	81	81	84
		2	38	38	5	9	81	88	88	84
	Tes	1	11	15	5	7	61	75	69	68
		2	15	11	7	5	75	61	68	68
	Tre	1	35	45	3	6	85	94	92	90
		2	45	35	6	3	94	85	88	90
	Tes	1	13	12	9	5	72	57	59	64
		2	12	13	5	9	57	72	71	64

Fonte: Os autores.

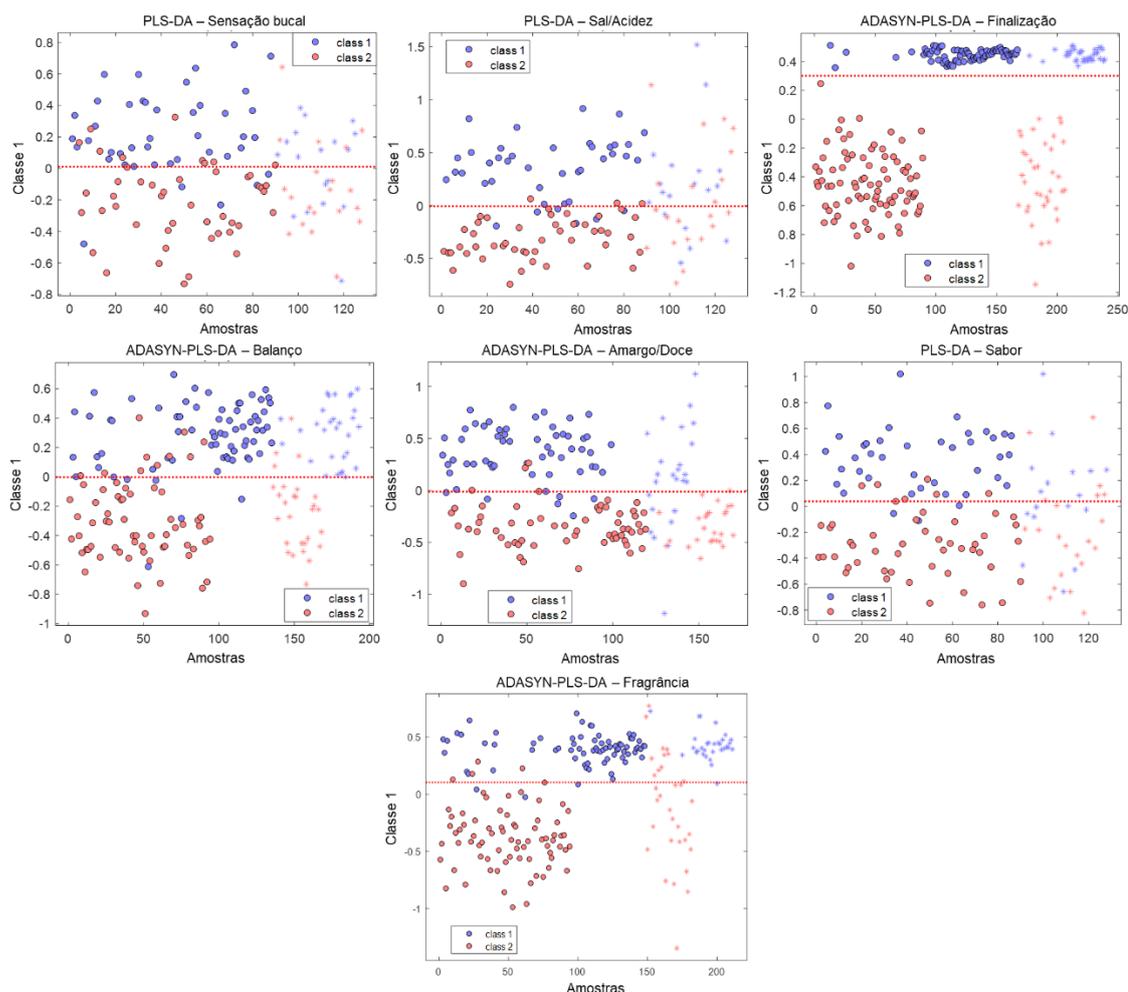


Figura 1. Melhores modelos PLS-DA e ADASYN-PLS-DA para os atributos sensoriais.

Fonte: Os autores.

Tabela 2. Resultados dos modelos PLS-DA e ADASYN-PLS-DA para finalização, balanço, amargo/doce e fragrância.

	Conjunto	Classe	VP	VN	FP	FN	Sen(%)	Esp(%)	Pre(%)	Exa(%)
Finalização										
PLS-DA	Tre	1	6	83	1	0	100	99	86	99
		2	83	6	0	1	99	100	100	99
	Tes	1	1	34	2	1	50	94	33	92
		2	34	1	1	2	94	50	97	92
ADASYN-PLS-DA	Tre	1	83	84	0	0	100	100	100	100
		2	84	83	0	0	100	100	100	100
	Tes	1	36	36	0	0	100	100	100	100
		2	36	36	0	0	100	100	100	100
Balanço										
PLS-DA	Tre	1	21	54	11	4	84	83	66	83
		2	54	21	4	11	83	84	93	83
	Tes	1	8	22	6	2	80	79	57	79
		2	22	8	2	6	79	80	92	79
ADASYN-PLS-DA	Tre	1	65	55	10	5	93	85	87	89
		2	55	65	5	10	85	93	92	89
	Tes	1	30	24	4	0	100	86	88	93
		2	24	30	0	4	86	100	100	93

		Amargo/Doce								
PLS-DA	Tre	1	56	30	2	2	97	94	97	96
		2	30	56	2	2	94	97	94	96
	Tes	1	19	6	7	6	76	46	73	66
		2	6	19	6	7	46	76	50	66
ADASYN-PLS-DA	Tre	1	52	57	4	6	90	93	93	92
		2	57	52	6	4	93	90	90	92
	Tes	1	17	25	1	8	68	96	94	82
		2	25	17	8	1	96	68	76	82
		Fragrância								
PLS-DA	Tre	1	37	44	6	3	93	88	86	90
		2	44	37	3	6	88	93	94	90
	Tes	1	9	15	6	8	53	71	60	63
		2	15	9	8	6	71	53	65	63
ADASYN-PLS-DA	Tre	1	70	71	4	3	96	95	95	95
		2	71	70	3	4	95	96	96	95
	Tes	1	30	21	11	1	97	66	73	81
		2	21	30	1	11	66	97	95	81

Fonte: Os autores.

Discussão

O modelo PLS-DA demonstrou um desempenho satisfatório durante o treinamento, com alta sensibilidade, especificidade e precisão para todos os atributos sensoriais. No entanto, a performance no conjunto de teste revelou uma queda significativa em todas as métricas, especialmente para as classes de Café 1. Isso sugere a necessidade de ajustes no modelo para melhorar a sua capacidade de generalização e aumentar a precisão e consistência nos dados de teste. Os resultados revelam variações notáveis na performance dos modelos PLS-DA e ADASYN-PLS-DA para diferentes atributos sensoriais do café. Para o atributo de finalização, o modelo PLS-DA apresentou um desempenho excelente durante o treinamento, mas mostrou uma queda significativa no teste. A técnica ADASYN-PLS-DA foi capaz de melhorar a performance de forma substancial, mantendo resultados perfeitos tanto no treinamento quanto no teste. No caso do atributo de balanço, o modelo PLS-DA teve uma boa performance no treinamento, mas a precisão no teste foi inferior. A abordagem ADASYN-PLS-DA trouxe uma melhora considerável, mostrando uma capacidade superior de generalização para novos dados. Para o atributo amargo/doce, o modelo PLS-DA exibiu um desempenho sólido durante o treinamento, mas enfrentou uma redução acentuada no teste. A técnica ADASYN-PLS-DA também melhorou o desempenho, mostrando avanços tanto no treinamento quanto no teste. No atributo de fragrância, a abordagem PLS-DA teve um desempenho bom no treinamento, mas com uma queda no teste. A ADASYN-PLS-DA ofereceu uma melhora geral, indicando uma capacidade preditiva mais robusta.

Conclusão

O uso de PLS-DA para classificar cafés como especiais ou não especiais com base em dados sensoriais e dados de GC-MS é uma abordagem sólida e prática. A implementação de amostras sintéticas com ADASYN melhora a qualidade preditiva dos modelos. A quantidade de amostras é um fator determinante na qualidade final dos modelos. A metodologia pode fornecer *insights* sobre quais características são mais importantes para a qualidade do café e ajudar a desenvolver sistemas de classificação automatizados para a indústria do café.

Referências

ABDULMADJID, S. N.; MEILINA, H.; HEDWIG, R.; KURNIAWAN, K. H. Elemental detection of Arabica and Robusta green bean coffee using laser-induced plasma spectroscopy. **AIP Conference Proceedings**, v. 1801, p. 050001, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4973099>.

BALLABIO, D.; CONSONNI, V. Classification tools in chemistry. Part 1: Linear models. PLS-DA. **Analytical Methods**, v. 5, n. 16, p. 3790, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3ay40582f>.

BRESSANELLO, D. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07088>.

DULSAT-SERRA, N.; QUINTANILLA-CASAS, B.; VICHI, S. Volatile thiols in coffee: A review on their formation, degradation, assessment and influence on coffee sensory quality. **Food Research International**, v. 89, p. 982-988, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.02.008>.

ERNY, G. L.; MOEENFARD, M.; ALVES, A. Liquid chromatography with diode array detection combined with spectral deconvolution for the analysis of some diterpene esters in Arabica coffee brew. **Journal of Separation Science**, v. 38, n. 4, p. 612-620, 2015. <https://doi.org/10.1002/jssc.201401095>.

HE, H. et al. ADASYN: Adaptive Synthetic Sampling Approach for Imbalanced Learning. In: INTERNATIONAL JOINT CONFERENCE ON NEURAL NETWORKS (IJCNN), 2008, Hong Kong. Anais Hong Kong: IEEE, 2008. p. 1322-1328. <https://ieeexplore.ieee.org/document/4633969>.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v.11, p.137-148, 1969. <https://doi.org/10.1080/00401706.1969.10490666>.

MEHARI, B. et al. Simultaneous determination of alkaloids in green coffee beans from Ethiopia: Chemometric evaluation of geographic origin. **Food Analytical Methods**. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0340-2>.

OLIVIERI, A. C. Analytical figures of merit: From univariate to multiway calibration. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 5358–5378, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr400455s>.

PAULO, E. H. de. et al. Study of coffee sensory attributes by ordered predictors selection applied to ¹H NMR spectroscopy. **Microchemical Journal**, v. 190, p. 108739, 2023. ISSN 0026-265X. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108739>.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF AMERICA. SCAA protocols | Cupping Specialty Coffee. Disponível em: <http://www.scaa.org/pdf/resources/cupping-protocols.pdf>. Acesso em: 08 ago. 2024.

SUNARHARUM, W. B.; WILLIAMS, D. J.; SMYTH, H. E. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. **Food Research International**, v. 62, p. 315–325, 2014.

Agradecimentos

UFES, UFRGS, IFES, FEST, CAPES, FAPES, CNPq.