



**INSTITUTO
FEDERAL**
Rio de Janeiro

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

**Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu*
Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos**

Alexandre Alves Catão

Perfil dos compostos orgânicos
voláteis em café especial torrado e
sua relação com grau de torra e
variáveis de torrefação

Rio de Janeiro
2018

Alexandre Alves Catão

**PERFIL DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM CAFÉ ESPECIAL TORRADO
E SUA RELAÇÃO COM GRAU DE TORRA E VARIÁVEIS DE TORREFAÇÃO**

Dissertação do Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, apresentado como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. D.Sc. Simone Alves

Coorientador: Prof. D.Sc. Ademário Iris da Silva Júnior

Rio de Janeiro

2018

C357

Catão, Alexandre Alves.

Perfil dos compostos orgânicos voláteis em café especial torrado e sua relação com grau de torra e variáveis de torrefação. / Alexandre Alves Catão. – Rio de Janeiro, 2018.
124f. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, 2018.

Orientadora: Prof.^a. D.Sc. Simone Alves

1. Avaliação sensorial. 2. Quimiometria. 3. Compostos flavorizantes. I. Alves, Simone. I. Título.

IFRJ/CMAR/CoBib

CDU 663.933.4

Alexandre Alves Catão

**PERFIL DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM CAFÉ ESPECIAL TORRADO
E SUA RELAÇÃO COM GRAU DE TORRA E VARIÁVEIS DE TORREFAÇÃO**

Dissertação do Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, apresentado como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Data da aprovação: 29 de junho de 2018.

Prof^a. D.Sc. Simone Alves
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Prof. D.Sc. Ademário Iris da Silva Júnior
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Prof. D.Sc. Fábio Junior Moreira Novaes
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof^a. D.Sc. Luciana Cardoso Nogueira
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2018

*A Deus,
pela saúde que me mantém em frente.*

*Aos meus pais,
por terem abdicado tanto de si pelos filhos.*

*À minha esposa e filhas,
pelo amor e imensa paciência.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Ademário, principalmente pelo incentivo para que eu iniciasse esta jornada. Por não medir esforços para a realização deste trabalho, proporcionando recursos materiais e humanos. Por estar sempre entusiasmado a orientar, ouvir e ensinar. Meu muito obrigado.

À professora Simone, pela multidisciplinaridade. Por ter aceitado e cumprido com maestria e extremo profissionalismo a orientação desta dissertação. Tenho em você profunda admiração pela enorme simplicidade e seriedade com as quais conduziu essa missão.

Ao graduando Nathan de Souza Mateus, por ser um incansável parceiro em todos os experimentos executados. Conte sempre comigo.

À mestranda Cinthia da Conceição Garcia, por ter disponibilizado o seu trabalho de conclusão de curso como ponto de partida para a minha pesquisa.

À doutoranda Michelle Costa da Silva, por transmitir a mim o seu conhecimento em estatística. E claro, pela maravilhosa companhia nas pausas para café.

Aos professores do Laboratório de Análise Instrumental do IFRJ, *campus* Rio de Janeiro, pelo auxílio intelectual e a gentil colaboração pela minha ausência.

Parafreseando Abraham Lincoln:

...que a pesquisa do café, pelo café e para o café jamais desapareça da face da Terra.

CATÃO, A. A. *Perfil dos compostos orgânicos voláteis em café especial torrado e sua relação com grau de torra e variáveis de torrefação*. 124 p. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), *Campus* Rio de Janeiro, Cidade do Rio de Janeiro, RJ, 2018.

RESUMO

A região Sudeste brasileira concentra tanto a produção do café *commodity* e de cafés especiais, quanto a fabricação de torrefadores. Os controles operacionais desses equipamentos influenciam o perfil de torra que, por sua vez, determina a formação e proporção dos compostos orgânicos voláteis (COVs) no grão torrado. O objetivo deste trabalho foi compreender o papel das variáveis operacionais de um torrefador profissional sobre a composição química dos grãos de café especial torrado e também sobre a qualidade da bebida produzida. O estudo foi dividido em duas etapas: (i) determinação dos perfis dos COVs de 38 diferentes torras de uma mesma safra de café oriunda do Sítio Bela Vista (serra do Caparaó, Minas Gerais), por meio de microextração em fase sólida e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (MEFS-CG-EM); e (ii) correlação entre os perfis dos COVs obtidos, as variáveis operacionais do torrefador Atilla 2kg Gold Plus e a avaliação sensorial de dois julgadores profissionais (*Q-graders*). Quimiometria foi utilizada na interpretação dos resultados por meio da análise de componentes principais (ACP). O método para a análise química foi adequado às amostras do café especial utilizado e permitiu a detecção de 108 diferentes COVs. Dentre os 20 COVs que se destacaram pela contribuição na discriminação das torras, 10 são reconhecidos como flavorizantes do café, incluídos 5 odorantes potentes. As ACPs com os dados oriundos da análise sensorial e da análise química confirmaram que a variável tempo de torra pós-estouro dos grãos foi a mais influente para a qualidade dos grãos torrados. A interação entre as variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro também resultou em alterações relevantes nos perfis dos COVs. As amostras foram discriminadas pelas ACPs com os resultados de ambos os métodos – químico e sensorial – e, quanto menor o tempo pós-estouro, maior a qualidade do café. A ACP com os resultados da análise química, em relação à análise sensorial, proporcionou melhor separação dos agrupamentos de amostras tanto para o tempo pós-estouro como para a interação rampa de gás *versus* tempo pós estouro. Não houve alteração relevante nos conjuntos de amostras na ACP com os resultados da análise química ao se utilizar todas as replicatas ou as médias por duplicata ou triplicata. Ainda na ACP dos resultados da análise química, os agrupamentos mantiveram-se homogêneos com a utilização de todos os COVs ou pela seleção dos 20, 10, 5 ou 2 COVs com maior poder discriminatório. Porém, para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro, a avaliação das ACPs revelou que apenas 10 picos cromatográficos são necessários para a melhor segregação das amostras.

Palavras chave: Avaliação sensorial. Compostos flavorizantes. MEFS-CG-EM. Qualidade do grão. Quimiometria.

CATÃO, A. A. *The profile of volatile organic compounds in roasted specialty coffee and its relationship with roasting level and roasting variables*. 124 p. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), *Campus* Rio de Janeiro, Cidade do Rio de Janeiro, RJ, 2018.

ABSTRACT

The Brazilian Southeast region clusters not only commodity and specialty coffee production, but also the manufacturing of roasters. The operational controls of these machines effect the roasting profile, and the latter determines the formation and the proportion of volatile organic compounds (VOCs) in the roasted bean. The aim of this work was to understand the role of the operational variables of a professional roaster on the chemical composition of the roasted coffee beans and also on the quality of the beverage produced. The study was divided into two stages: (i) determination of VOC profiles in 38 different roastings in coffee beans that came from the same harvest in Sitio Bela Vista (Serra do Caparaó, Minas Gerais) through solid-phase microextraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME-GC-MS); and (ii) correlation between the profiles of VOCs obtained, the operational variables of the Atilla 2kg Gold Plus roaster and the sensory evaluation of two professional of coffee cupping (Q-graders). Chemometrics helped the interpretation of results with the use of principal component analysis (PCA). The adapted analytical chemistry method helped detect 108 different VOCs in the specialty coffee samples. Among the 20 VOCs that rose as major contributors in roasting discrimination, 10 are already known as coffee flavors that include 5 potent odorants. The PCAs of sensory and chemical analysis data confirmed time after cracking as the most influential variable for the quality of the roasted beans. The interaction between fuel ramp and time after cracking also effected relevant changes in the profile of VOCs. PCAs using both sensory and chemical analysis data discriminated samples; and the less the time after cracking, the higher the final coffee quality. Chemical-analysis PCA offered better split between sample sets than sensory-analysis PCA not only in relation to time after cracking variable but also for the interaction fuel ramp versus time after cracking. There was no relevant difference in PCA results using chemical analysis data whether using all replicates or the average between duplicates or triplicates. By the same token, in relation to chemical analysis and time after cracking, the group splitting was the same with whether using all VOCs or selecting 20, 10, 5 or even 2 VOCs with higher discriminatory power. However, the interaction fuel ramp versus time after cracking needed only 10 chromatographic peaks to segregate samples in PCA evaluation.

Keywords: Bean quality. Chemometrics. Flavor compounds. Sensory evaluation. SPME-GC-MS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Os trajetos percorridos pelo café da África até as Américas: consumo e cultivo. ...	20
Figura 2 Cafeeiro (<i>Coffea</i> subg. <i>Coffea</i>) em escala: (A) <i>habitus</i> e (B) flor.....	23
Figura 3 Fases de maturação do fruto de café, com a evolução da esquerda para a direita.	25
Figura 4 Cortes de frutos maduros de café: (A) longitudinal e (B) transversal.....	25
Figura 5 Grãos crus de café Arábica e café Robusta.	25
Figura 6 Etapas do processamento do café.	29
Figura 7 Processos envolvidos na transferência de calor no grão de café durante a torra. ...	33
Figura 8 Da esquerda para direita: grãos de café cru e em grau de torra clara, média e escura.....	34
Figura 9 Três diferentes perfis de torra utilizados na obtenção de grãos de café com o mesmo grau de torrefação.	35
Figura 10 Principais classes de COVs do café no grão torrado e os seus precursores no grão cru.	37
Figura 11 Esquema do torrefador Burns Thermalco.	42
Figura 12 Principais componentes dos torrefadores Atilla (linhas Gold e Gold Plus).....	43
Figura 13 Etapas da MEFS da fração volátil de grãos de café: (A) amostragem; (B) agitação e aquecimento; (C) equilíbrio fase sólida-fração volátil; (D) perfuração do septo; (E) exposição da fibra e equilíbrio fração volátil-fibra; (F) recolhimento da fibra; (G) retirada da agulha; e (H) dessorção no injetor com o equilíbrio fibra-fase móvel.	47
Figura 14 Esquema simplificado de um cromatógrafo a gás.	48
Figura 15 Esquema simplificado de um espectrômetro de massas.....	49
Figura 16 Sequência de testes realizados para adequação do método analítico.	62
Figura 17 Cromatogramas do teste das colunas (A) DB-WAX e (B) HP-5ms.....	63
Figura 18 Cromatogramas do teste das temperaturas de (A) 40°C e (B) 60°C para a microextração.	64
Figura 19 Cromatogramas do teste das divisões de fluxo (A) 1:50 e (B) 1:10.	64
Figura 20 Cromatogramas do teste das apresentações da amostra em (A) grãos inteiros e (B) grãos moídos.	65
Figura 21 Granulometria do café torrado e moído.....	66
Figura 22 Curva do teste de massa de amostra utilizada para a formação da fração volátil.	66
Figura 23 Gráfico de escores da ACP da análise química para as 114 replicatas e os 108 picos cromatográficos.	72
Figura 24 Gráfico de influência da ACP da análise química para as 114 replicatas e os 108 picos cromatográficos.	72

Figura 25 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 11 atributos.....	73
Figura 26 Gráfico de influência da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 11 atributos.....	73
Figura 27 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 11 atributos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.....	74
Figura 28 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 11 atributos: agrupamentos para a nota final.....	75
Figura 29 Gráfico de pesos da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 11 atributos.....	76
Figura 30 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos.	77
Figura 31 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro. ...	77
Figura 32 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: agrupamentos para a nota final.....	78
Figura 33 Gráfico de pesos da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos.	79
Figura 34 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: agrupamentos para a variável rampa de gás.	79
Figura 35 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: tentativa de agrupamentos para a variável temperatura inicial.	80
Figura 36 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: tentativa de agrupamentos para a variável abertura do fluxo de ar.....	80
Figura 37 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: tentativa de agrupamentos para a variável rotação do tambor.	81
Figura 38 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.	81
Figura 39 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos.	83
Figura 40 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.	83

Figura 41 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável rampa de gás.	84
Figura 42 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos: tentativa de agrupamentos para a variável temperatura inicial..	85
Figura 43 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos: tentativa de agrupamentos para a variável abertura do fluxo de ar.	85
Figura 44 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos: tentativa de agrupamentos para a variável rotação do tambor..	86
Figura 45 Gráfico de escores da ACP da análise química para a primeira replicata de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.....	86
Figura 46 Gráfico de escores da ACP da análise química para a segunda replicata de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.....	87
Figura 47 Gráfico de escores da ACP da análise química para a terceira replicata de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.....	87
Figura 48 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das replicatas 1 e 2 de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.....	88
Figura 49 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das replicatas 1 e 3 de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.....	88
Figura 50 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das replicatas 2 e 3 de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.....	89
Figura 51 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos.	90
Figura 52 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.....	90
Figura 53 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a nota final. .	91
Figura 54 Gráfico de pesos da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos identificados pelo tempo de retenção. ...	92

Figura 55 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.	93
Figura 56 Gráfico de pesos em escala 1:1 da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos identificados pelo tempo de retenção.....	94
Figura 57 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as vinte substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.	95
Figura 58 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as vinte substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.	96
Figura 59 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as dez substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.	96
Figura 60 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as dez substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.	97
Figura 61 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as cinco substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.....	97
Figura 62 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as cinco substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.....	98
Figura 63 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as duas substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.	98
Figura 64 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as duas substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Produção anual de café no Brasil por unidade federativa.....	22
Tabela 2 Composição química do grão cru de espécies comerciais de cafés Arábica e Robusta.	26
Tabela 3 Alterações na composição química média de grãos de cafés comerciais Arábica e Robusta devido à torra.....	35
Tabela 4 Matriz do experimento de Garcia (2016) com os ensaios ordenados: torras teste (1 a 32) e torras de controle (A a F).	55
Tabela 5 Resultados da análise sensorial no estudo de Garcia (2016).....	56
Tabela 6 Vinte COVs com maior contribuição para a diferenciação das amostras de café. .	68
Tabela 7 Relação entre a nota final da análise sensorial e a interação das variáveis de controle rampa de gás e tempo pós-estouro pela ACP da análise sensorial e os sete atributos não homogêneos.	82
Tabela 8 Relação entre a nota final da análise sensorial e a interação das variáveis de controle rampa de gás e tempo pós-estouro pela ACP da análise química com a média das triplicatas de cada amostra e todos os picos cromatográficos.....	94
Tabela 9 Vinte principais COVs em ordem decrescente de contribuição para CP-1 e CP-2 na ACP da análise química com a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos.	95

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Especificações técnicas do torrefador Atilla 2kg Gold Plus.	44
Quadro 2 Descrição resumida dos atributos avaliados na prova da xícara.	45
Quadro 3 Matriz de planejamento para um experimento de varredura do tipo 2 ³	51
Quadro 4 Codificação das triplicatas das amostras para a análise química.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
AFCA	<i>African Fine Coffees Association</i>
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ACP	Análise de componentes principais
ASCA	<i>Australian Specialty Coffee Association</i>
BSCA	<i>Brazil Specialty Coffee Association</i>
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CG	Cromatografia gasosa
Clae	Cromatografia líquida de alta eficiência
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
COV	Composto orgânico volátil
CP	Componente principal
CQI	<i>Coffee Quality Institute</i>
EM	Espectrometria de massas
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ICO	<i>International Coffee Organization</i>
IFRJ	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro
IRL	Índice de retenção linear
LPO	Limite de percepção olfativa
Mapa	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEFS	Microextração em fase sólida
<i>m/z</i>	Razão massa/carga
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
SCA	<i>Specialty Coffee Association</i>
SCAA	<i>Specialty Coffee Association of America</i>
SCACR	<i>Asociación de Cafés Finos de Costa Rica</i>
SCAE	<i>Specialty Coffee Association of Europe</i>
SCAI	<i>Specialty Coffee Association of Indonesia</i>
SCAJ	<i>Specialty Coffee Association of Japan</i>
SCAP	<i>Specialty Coffee Association of Panama</i>
SCASA	<i>Specialty Coffee Association of Southern Africa</i>
t_R	Tempo de retenção
VAO	Valor de atividade odorífica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 O CAFÉ	19
2.1.1 Das origens africanas ao Estado de Minas Gerais	19
2.1.2 Importância econômica e social atual	21
2.1.3 A planta cafeeiro	22
2.1.4 O fruto do cafeeiro	24
2.1.5 A bebida café	27
2.1.6 Processamento do café	28
2.1.6.1 Separação	30
2.1.6.2 Pré-processamento (preparo)	30
2.1.6.3 Secagem	30
2.1.6.4 Armazenagem pré-beneficiamento	30
2.1.6.5 Beneficiamento	31
2.1.6.6 Armazenagem do grão cru	31
2.1.6.7 Torrefação	31
2.1.6.8 Moagem	36
2.1.7 Compostos orgânicos voláteis	36
2.1.8 Flavorizantes	38
2.1.9 Cafés especiais	38
2.2 TORREFADORES	40
2.2.1 Torrefador Atila 2kg Gold Plus	43
2.3 ANÁLISE SENSORIAL	44
2.4 MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA	46
2.5 CROMATOGRAFIA GASOSA	47
2.6 ESPECTROMETRIA DE MASSAS	48
2.7 QUIMIOMETRIA	49
2.7.1 Planejamento experimental	50
2.7.1.1 Planejamento fatorial completo	50
2.7.2 Análise multivariada de dados	51
2.7.2.1 Análise de componentes principais	51
2.8 ACP DO PERFIL DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	52
3 OBJETIVOS	53
3.1 OBJETIVO GERAL	53

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	53
4 METODOLOGIA	54
4.1 TORREFAÇÃO DO CAFÉ	54
4.2 ANÁLISE SENSORIAL	56
4.3 ANÁLISE QUÍMICA	57
4.3.1 Adequação do método cromatográfico	57
4.3.1.1 Coluna capilar cromatográfica.....	57
4.3.1.2 Temperatura de extração dos COVs.....	57
4.3.1.3 Divisão de fluxo no injetor	58
4.3.1.4 Formato da amostra.....	58
4.3.1.5 Massa de amostra	58
4.3.2 Análise dos COVs	58
4.3.2.1 Amostragem.....	58
4.3.2.2 Extração dos voláteis	59
4.3.2.3 Condições cromatográficas.....	60
4.3.2.4 Detecção e identificação dos COVs	60
4.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	60
4.4.1 Análise de dados atípicos	61
4.4.2 ACP da análise sensorial	61
4.4.3 ACP da análise química	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1 ANÁLISE QUÍMICA	62
5.1.1 Adequação do método cromatográfico	62
5.1.2 Análise dos COVs	67
5.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	71
5.2.1 Análise de dados atípicos	72
5.2.2 ACP da análise sensorial	74
5.2.2.1 ACP para as 38 amostras e os 11 atributos	74
5.2.2.2 ACP para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos.....	76
5.2.3 ACP da análise química	82
5.2.3.1 ACP para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos	82
5.2.3.2 ACP para replicatas selecionadas e os 108 picos cromatográficos.....	86
5.2.3.3 ACP para a média das triplicatas e os 108 picos cromatográficos	89
5.2.3.4 ACP para a média das triplicatas e picos cromatográficos selecionados	94
6 CONCLUSÃO	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
GLOSSÁRIO	117
ANEXOS	118

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de grãos de café cru, além de despontar como o segundo maior consumidor da bebida (ICO, 2016a, 2016b, 2016c, 2017a, 2017b, 2017c), presente em 98% das residências brasileiras de acordo com uma pesquisa realizada em 2014 (BESSA; TADEU, 2015). A *commodity* café produziu, em 2017, US\$ 5,5 bilhões em divisas (BRASIL, 2018a), gerando mais de oito milhões de empregos em todas as regiões do país (BRASIL, 2017).

Mas enquanto o mercado brasileiro consumidor da *commodity* cresce 2% ao ano, o de cafés de especiais avança a uma taxa anual de 15%, impulsionando também o crescimento da produção nacional dos grãos especiais em 16% da safra brasileira total de café em 2015 (FERREIRA, 2014; SIMIÃO, 2017). Desse modo, o café tem deixado de ser um produto negociado apenas na bolsa de valores para ter venda realizada diretamente pelo próprio produtor ou pela associação de pequenos e médios produtores locais, por um valor mínimo entre 30 e 40% acima do correspondente da *commodity* (FERREIRA, 2014; SOARES, 2016). Contudo, para se tornar um café especial – que possui aromaticidade e sabor excepcionais –, além da dependência da espécie do grão e de fatores ambientais, são necessários procedimentos adequados na colheita e no tratamento pós-colheita (GIOMO, 2012), em especial no processo de torrefação (PRETE, 1992; YERETZIAN, 2017).

Apesar da crescente produção de cafés com qualidade superior, aproximando-se, inclusive, da liderança histórica colombiana (SIMIÃO, 2017), o Brasil ainda é, classicamente, um exportador dos grãos crus (ICO, 2016c). Torna-se imprescindível, então, a busca por estratégias tecnológicas e produtivas para a obtenção do café torrado, que possui maior valor agregado (GONZALEZ, 2004; VEGRO; GONÇALVES, 2006) e que tem nos Estados Unidos e na Alemanha os maiores desenvolvedores de equipamentos para torrefação (EGGERS; PIETSCH, 2001; SMITH, 1985a).

A região Sudeste brasileira concentra a produção (BRASIL, 2018b) e a torrefação dos grãos de café (“Relatório internacional de tendências do café”, 2017), além dos principais fabricantes nacionais de torrefadores, que são equipamentos fundamentais no processamento dos grãos, uma vez que as substâncias responsáveis pelo seu aroma e sabor, denominadas flavorizantes, são formadas durante a torra e conferem qualidade à bebida (YERETZIAN *et al.*, 2002). E, se as substâncias flavorizantes estão condicionadas à torrefação, é natural imaginar que a diversidade, a concentração e a proporção dos compostos formados no grão torrado reflitam o beneficiamento ao qual eles foram submetidos. Portanto, alterações no ajuste das variáveis de operação do torrefador poderão influenciar a formação dos flavorizantes no grão torrado (SCHENKER; ROTHGEB, 2017).

Os controles operacionais de muitos torrefadores são manuais e exercem influências mútuas (GARCIA, 2016). Além disso, uma torrefação mal executada pode comprometer a qualidade final do café, seja pela produção incompleta das substâncias desejadas, seja pelo aparecimento de compostos desagradáveis ao olfato e ao paladar (EGGERS; PIETSCH, 2001; SCHENKER; ROTHGEB, 2017). Isso demonstra a importância do estudo dos controles de torrefação para a correta avaliação da sua interferência no processo de obtenção do produto final, contribuindo, assim, para o aprimoramento dos equipamentos de torra e da qualidade do café torrado.

Desde 2013, o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) desenvolve parcerias com cafeicultores, cafeterias especializadas, fabricantes de torrefadores e centros de pesquisa visando o aperfeiçoamento da produção e a melhoria da qualidade do café na região do Parque Nacional do Caparaó, localizado a pouco mais de 400 km do município do Rio de Janeiro. Esse Parque está situado na divisa entre os Estados do Espírito Santo e de Minas Gerais e o seu entorno concentra cerca de 250 pequenas e médias propriedades produtoras de cafés especiais, favorecidas pelo solo e pelo clima locais e com a maior parte da safra destinada à exportação, principalmente para Europa, Estados Unidos e Japão (BORGES, 2017; IASI, 2017).

A pesquisa de campo associada a esta dissertação dispôs de suporte financeiro e logístico do Projeto Café e do Projeto Torrefação de Café, estabelecidos, respectivamente, através de recursos associados às Chamadas Públicas MEC/SETEC/CNPq Nº. 94/2013 e Nº. 17/2014 de apoio a projetos cooperativos de pesquisa aplicada e de extensão tecnológica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O CAFÉ

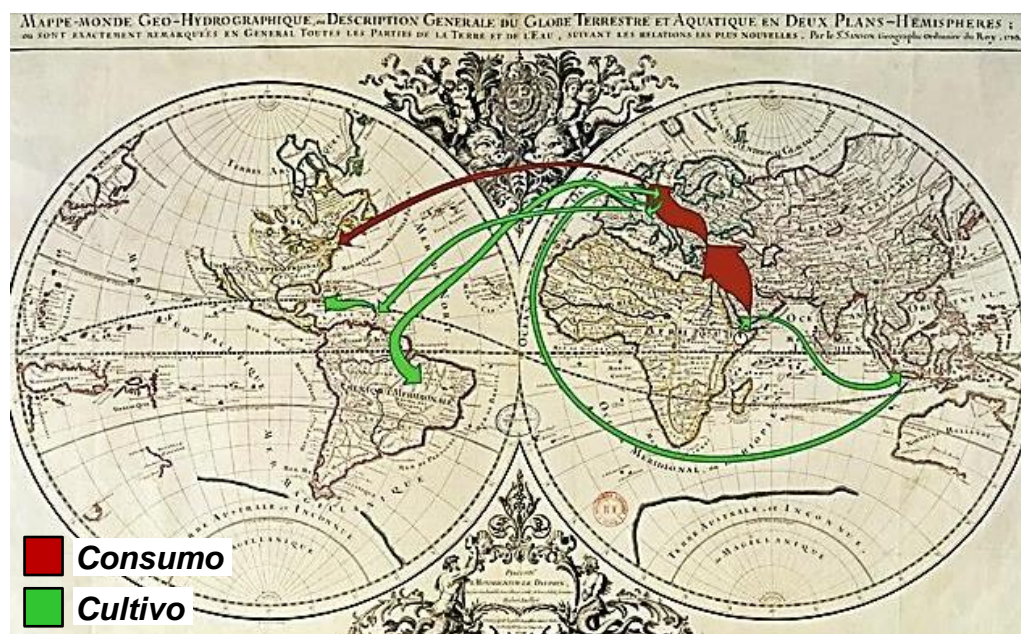
2.1.1 Das origens africanas ao Estado de Minas Gerais

O cafeeiro selvagem, ancestral das espécies cultivadas atualmente, é natural do continente africano, mas não há evidências quanto à época e as circunstâncias da sua descoberta ou início da sua utilização (MARTINS, 2012; VEGA, 2008). Os primeiros manuscritos sobre o consumo do fruto *in natura* são do século VI e apontam para a Etiópia, revelando o lêmên como região pioneira na obtenção de sementes do fruto a partir da origem etíope (MARTINS, 2012). Já o registro mais antigo da ingestão de uma bebida oriunda da infusão do fruto do cafeeiro relata o seu uso para fins medicinais e é datado entre o fim do século X e início do século XI (MARTINS, 2012; SMITH, 1985b; TAUNAY, 1939a).

O cultivo do café foi desenvolvido pelos árabes no lêmên do século VIII ao XIV, quando, enfim, alcançaram a produção em larga escala, monopolizaram a comercialização (HERRERA; LAMBOT, 2017) e elaboraram o processo de torrefação (MARTINS, 2012). No século XV, o consumo da bebida café se popularizou entre os praticantes do sufismo e, durante o século XVI, a partir do porto de Moca, o produto se propagou para outras regiões árabes, passando a ser consumido em grandes centros como Meca (Arábia Saudita), Cairo (Egito) e Damasco (Síria), chegando até Istambul (Turquia). Nesse período, surgiram as primeiras cafeterias, estabelecimentos sociais árabes similares às tabernas europeias da época, onde era possível degustar a desejada bebida negra (MARTINS, 2012; VEGA, 2008). No início do século XVII, o café chegou à Europa (MARTINS, 2012; SMITH, 1985b; TAUNAY, 1939a), enquanto que as cafeterias inaugurais foram instaladas em 1645, em Veneza (Itália) (VEGA, 2008), e em 1650, em Oxford (Inglaterra). Em 1689 e 1696, foram abertas as primeiras casas especializadas em café dos Estados Unidos, em Boston e Nova Iorque, respectivamente (TAUNAY, 1939a; VEGA, 2008).

Ainda no final do século XVII, a Companhia Holandesa das Índias Orientais, a partir de sementes obtidas no lêmên, iniciou o plantio experimental do café em Java (Indonésia), obtendo êxito e expandindo o cultivo para a ilha vizinha Sumatra. No início do século XVIII, mudas de Java seguiram para o Jardim Botânico de Amsterdã e, posteriormente, para o Jardim das Plantas de Paris. Em 1718, os holandeses promoveram a semeadura do café de Amsterdã no Suriname, que foi difundido para a Guiana Francesa, origem da espécie trazida para o cultivo no Brasil em 1727. Logo em seguida, os franceses, com uma muda oriunda de Paris, introduziram a cultura do café em Martinica, disseminando rapidamente as plantações

para outras ilhas caribenhas (SMITH, 1985b; TAUNAY, 1939a; VEGA, 2008). A Figura 1 ilustra o trajeto de disseminação do cultivo e do consumo da bebida desde a África até as Américas.



Fonte: Adaptado de VEGA, 2008.

Figura 1 Os trajetos percorridos pelo café da África até as Américas: consumo e cultivo.

No Brasil, o cultivo do café começou no Pará e, na busca por melhores condições climáticas, passou por Maranhão, Ceará, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Goiás, Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Paraná, Minas Gerais e Espírito Santo (MARTINS, 2012; TAUNAY, 1939b). E foi na primeira metade do século XIX, no eixo Rio-São Paulo, mais precisamente no vale do rio Paraíba do Sul, que a lavoura inicialmente se estabeleceu de modo comercial (MARTINS, 2012; TAUNAY, 1939b, 1939c). Porém, devido ao esgotamento do solo e à abolição da escravatura, a cultura migrou para o interior de São Paulo, na região de Campinas (MARTINS, 2012; TAUNAY, 1939d). Impulsionadas pela mão de obra imigrante, as lavouras estenderam-se para o norte e o oeste paulista (MARTINS, 2012; TAUNAY, 1939e) e o café transformou-se, então, no produto base da economia nacional (MARTINS, 2012; TAUNAY, 1939d), alcançando 70% da produção mundial no final do século XIX (MARTINS, 2012; TAUNAY, 1941).

A economia cafeeira só foi abalada no século XX, com a Crise de 1929 e a Segunda Guerra Mundial, derrubando o preço dos grãos, levando à queima de estoques no Brasil e à retração das plantações (MARTINS, 2012; TAUNAY, 1943). O fim da Segunda Guerra Mundial e a baixa oferta do produto no mercado internacional causaram forte alta no preço do café e, com isso, surgiu a necessidade de expansão das áreas de plantio. A alta

fertilidade da terra roxa do norte do Paraná fez com que o Estado se tornasse o maior produtor brasileiro, chegando a produzir, sozinho, quase 30% da produção mundial de café no início da década de 1960. Mas, o clima paranaense, suscetível a grandes geadas, como as de 1975 e 1977, forçou o deslocamento do eixo produtivo para Minas Gerais, com o cultivo descentralizado em propriedades de menor porte distribuídas pelo estado, mantendo-se até hoje como a principal unidade produtora nacional (ECCARDI; SANDALJ, 2003; MARTINS, 2012).

O café foi, por quase um século, a maior fonte brasileira de divisas, sendo responsável pela inserção do país nas relações de comércio internacional. O capital oriundo da sua exportação impulsionou o desenvolvimento da região Sudeste com surgimento de cidades, geração de um mercado consumidor interno, ampliação de portos, estradas e ferrovias, além de ter financiado sua industrialização (MARTINS, 2012; TAUNAY, 1939a, 1939c, 1939d, 1939e, 1939f, 1941).

2.1.2 Importância econômica e social atual

O Brasil é responsável por quase um terço do mercado global do café. Os grãos destacam-se como importante *commodity* na economia nacional, representando mais de 6% das exportações do agronegócio, o que posicionou o café como o terceiro produto agrícola no *ranking* brasileiro de receitas externas (BRASIL, 2018a).

O setor cafeeiro no Brasil é impulsionado por mais de 280 mil produtores, espalhados por, aproximadamente, 1.900 municípios (BRASIL, 2017) e distribuídos em 16 estados de todas as regiões brasileiras (BRASIL, 2017; BRASIL, 2018b; IBGE, 2016), gerando mais de oito milhões de empregos, incluindo plantio, processamento e distribuição (BRASIL, 2017). A região Sudeste é responsável por 85% da produção total nacional, com destaque para Minas Gerais, que alcança a marca de 54% dessa produção (BRASIL, 2018b), como exposto na Tabela 1.

Com a produção distribuída em uma extensão continental como o Brasil, é natural que as características dos grãos obtidos sejam variados, o que pode significar uma vantagem para a diversificação da oferta e para a composição de misturas (*blends*) (BRASIL, 2017). E com um mercado global cada vez mais acirrado, faz-se necessário investimentos e incentivos em inovação, qualidade e sustentabilidade para atender à demanda interna e tornar o produto nacional mais competitivo no exterior (BESSA; TADEU, 2015; BRASIL, 2017; NGUYEN; NGUYEN; BOSCH, 2017).

Tabela 1 Produção anual de café no Brasil por unidade federativa.

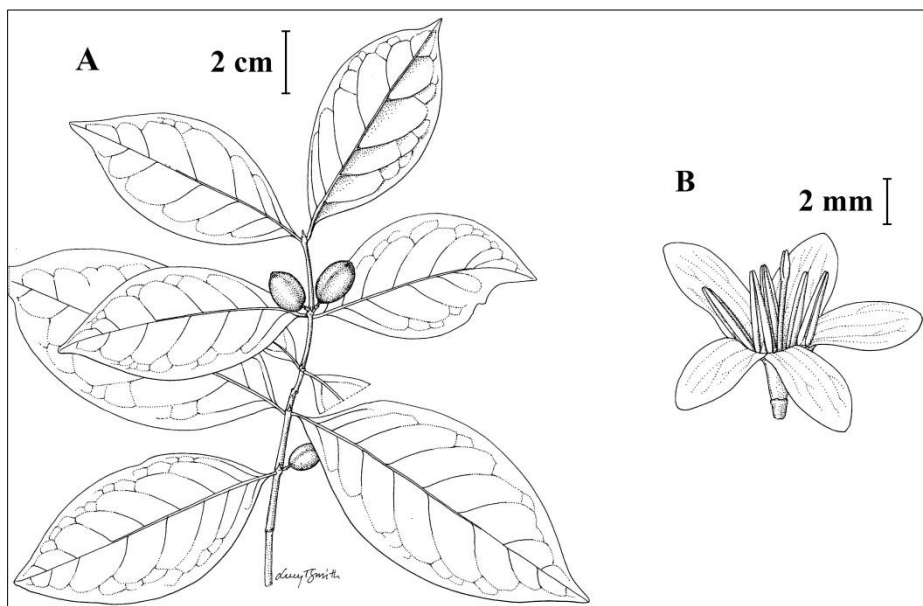
REGIÃO / UF	PRODUÇÃO ANUAL (EM MIL SACAS BENEFICIADAS)			
	2014	2015	2016	2017
NORTE	1.546	1.741	1.642	1.952
RO	1.477	1.724	1.627	1.938
AM	-	-	6	8
PA	69	17	9	6
NORDESTE	2.371	2.346	2.093	3.358
BA	2.371	2.346	2.093	3.358
Cerrado	435	338	346	288
Planalto	896	824	922	690
Atlântico	1.040	1.184	826	2.380
CENTRO-OESTE	402	354	352	282
MT	166	128	125	92
GO	237	226	227	190
SUDESTE	40.331	37.376	46.070	38.071
MG	22.644	22.303	30.724	24.445
Sul e Centro-Oeste	10.804	10.808	16.628	13.684
Triângulo, Alto Paranaíba e Noroeste	5.766	4.233	7.402	3.658
Zona da Mata, Rio Doce e Central	5.305	6.610	6.082	6.481
Norte, Jequitinhonha e Mucuri	770	652	613	622
ES	12.806	10.700	8.967	8.865
RJ	292	310	347	349
SP	4.589	4.064	6.031	4.412
SUL	559	1.290	1.047	1.210
PR	559	1.290	1.047	1.210
OUTROS ESTADOS (AC, CE, DF, MS, PE)	133	128	165	97
BRASIL	45.342	43.235	51.369	44.970

Fonte: Adaptado de BRASIL, 2018b.

2.1.3 A planta cafeeiro

Estudos recentes a respeito da classificação taxonômica do cafeeiro descrevem a planta como pertencente à família Rubiaceae, subfamília Ixoroideae, tribo Coffeae DC., gêneros *Coffea* L. e *Psilanthus* Hook.f. Já são conhecidas 124 espécies, que se distribuem naturalmente em diversas regiões da zona intertropical da África, Ásia e Oceania (DAVIS *et al.*, 2011). São árvores e arbustos de longevidade perene, mantidos entre 2 e 2,5 metros para facilitar a colheita, podendo alcançar doze metros de altura no estado selvagem, de madeira dura e densa, com ramos opostos horizontalmente ou em inclinação e com folhas crescendo em talo curto e em pares. As flores (Figura 2) são brancas ou raramente róseas, possuem odor adocicado e aparecem pela primeira vez na planta com 3 a 4 anos de idade, com colheita rentável dos frutos, porém, entre 5 e 6 anos (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; GABRIEL, 2017). Apenas três espécies possuem potencial para serem exploradas comercialmente: *Coffea arabica* L., *Coffea canephora* Pierre ex A.Froehner e *Coffea liberica* W.Bull. ex Hiern. Contudo, somente as duas primeiras têm relevância econômica, pois, entre os anos de 1950 e 1960, as plantações da espécie *Coffea liberica*

foram devastadas na África devido ao surto de uma doença fúngica, sendo substituída pela *C. canephora* (BERTHAUD; CHARRIER, 1988; DORÉ; VAROQUAUX, 2006).



Fonte: Adaptado de DAVIS *et al.*, 2006.

Figura 2 Cafeeiro (*Coffea* subg. *Coffea*) em escala: (A) *habitus* e (B) flor.

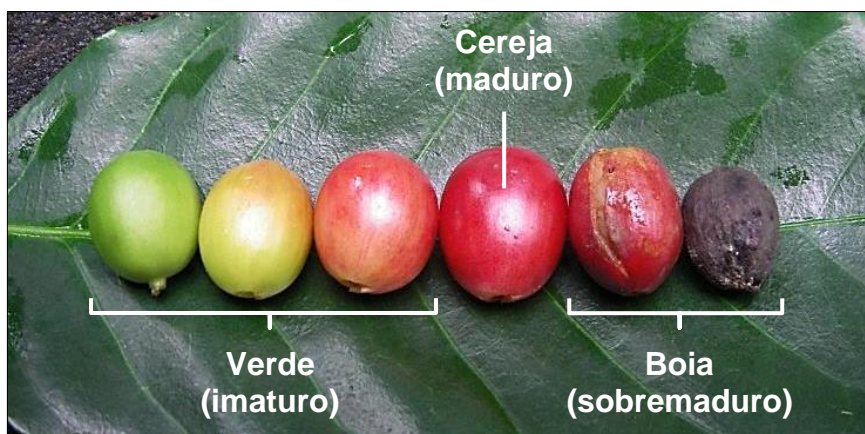
A espécie *Coffea canephora*, comercialmente conhecida como café Robusta, é originária das florestas baixas da África equatorial (HERRERA; LAMBOT, 2017; SOUZA *et al.*, 2004; VEGA, 2008) e as cultivares mais comuns são o *C. canephora* cv. Conilon e o *C. canephora* cv. Robusta (SOUZA *et al.*, 2004). São plantas cultivadas em altitudes que variam entre o nível do mar e 1000 metros (LAMBOT *et al.*, 2017), toleram temperaturas (24 a 30°C média anual) (WILLSON, 1985) e índices pluviométricos (1200 a 2500 mm anuais) (LAMBOT *et al.*, 2017) mais elevados e requerem solo com maior teor de húmus. Por ser uma planta diploide, a *C. canephora* depende da polinização cruzada para a fecundação, o que lhe confere maior variabilidade genética, sendo mais resistente a doenças (ALVES *et al.*, 2017; BERTHAUD; CHARRIER, 1988; SOUZA *et al.*, 2004; VEGA, 2008). Além disso, apresenta grãos com valores mais elevados para densidade, teor de cafeína e sólidos solúveis, além de melhor rendimento no processo de torrefação, sendo amplamente utilizado na composição de misturas (*blends*) com café Arábica e na produção de café solúvel. (IVOGLIO, 2007; SMITH, 1985b; SOUZA *et al.*, 2004). Em 2015, o café Robusta correspondeu a 37% da produção mundial (ICO, 2017a).

A espécie *Coffea arabica* é endêmica das regiões montanhosas que englobam o sudoeste da Etiópia, o sudeste do Sudão do Sul e o norte do Quênia (ECCARDI; SANDALJ, 2003; VEGA, 2008). É denominada café Arábica, pois foram os árabes os primeiros a cultivarem essa espécie e produzirem uma bebida do fruto (MARTINS, 2012; VEGA, 2008).

As principais cultivares no Brasil são originárias de *C. arabica* cv. Bourbon, *C. arabica* cv. Mundo Novo e *C. arabica* cv. Catuaí (CARVALHO, 2007; SOUZA *et al.*, 2015). São plantas autógamas, alotetraploides e, portanto, realizam autofecundação e possuem pequena variabilidade genética (BERTHAUD; CHARRIER, 1988; SOUZA *et al.*, 2004; VEGA, 2008). Desenvolvem-se melhor em altitudes entre 800 e 2000 metros (HERRERA; LAMBOT, 2017), em temperaturas médias anuais entre 15 e 24°C (WILLSON, 1985) e índices pluviométricos de 1100 a 2000 mm anuais (LAMBOT *et al.*, 2017). Produzem bebidas com melhor avaliação sensorial, sendo utilizadas na obtenção de cafés especiais de qualidade superior (ALVES *et al.*, 2017; CORRÊA *et al.*, 2015; ECCARDI; SANDALJ, 2003; SMITH, 1985a; SOUZA *et al.*, 2004). O café Arábica possui maior valor agregado (ICO, 2017d) e representou, entre dezembro de 2016 e maio de 2017, 62% do comércio mundial do produto (ICO, 2017c).

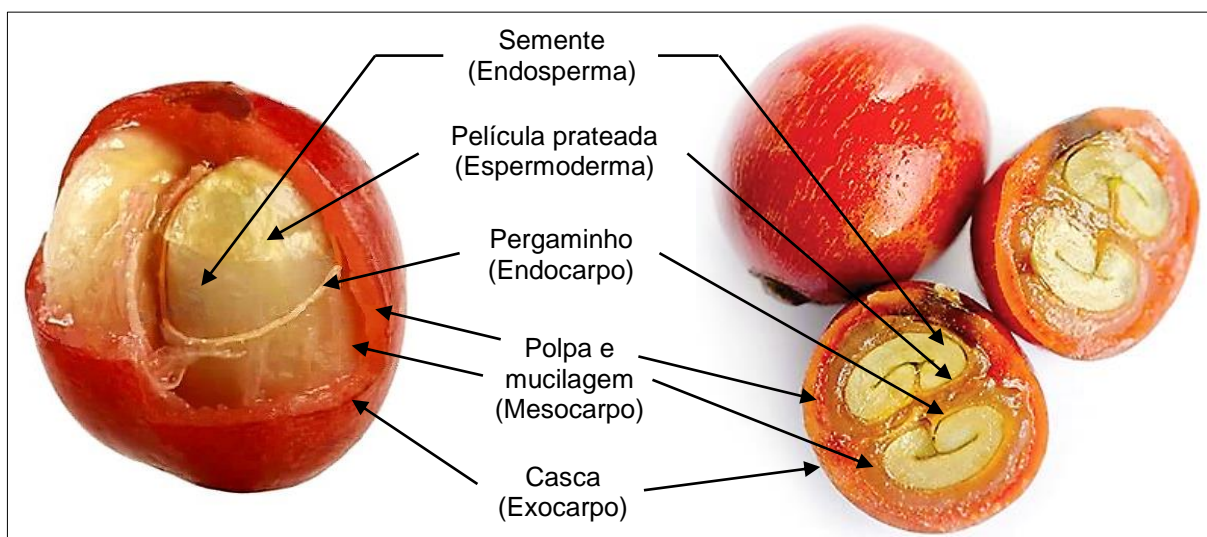
2.1.4 O fruto do cafeeiro

O fruto do cafeeiro se desenvolve a partir do ovário da flor seca, com formato oblongo, drupáceo, coloração inicial verde e, quando maduro, amarelo ou vermelho brilhante, daí a denominação “café cereja” (Figura 3). Nessa fase, está pronto para a colheita (ALVES, 2008; SMITH, 1985a), que ocorre de forma plena na planta a partir de 6 anos de idade (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009). O café cereja possui até 18 mm de comprimento e entre 10 e 15 mm de diâmetro (SMITH, 1985a) e contém, em sua maioria, duas sementes plano-convexas, pareadas por suas faces planas, que apresentam sulcos longitudinais (DAVIS *et al.*, 2006; PADILHA; CARVALHO; EIRA, 2008). A semente, quando seca, dá origem ao grão de café, chamados “grão cru”, “café beneficiado”, “café cru” ou “café em grão” (BRASIL, 1978, 2003). O Arábica fornece um grão em formato elipsoide, entre 5 e 13 mm, que vai da coloração verde pálido ao verde, enquanto que o grão de café Robusta é mais próximo da forma redonda, de 4 a 8 mm, e pode apresentar cor verde ou amarronzada (SCHMIDT; EFRAIM, 2015; SMITH, 1985a). A Figura 4 aponta as partes de um fruto de café cereja e a Figura 5 retrata grãos crus de cafés Arábica e Robusta.



Fonte: Adaptado de COFFEE..., 2010.

Figura 3 Fases de maturação do fruto de café, com a evolução da esquerda para a direita.



Fonte: Adaptado de CAFÉS..., 2017; DEL CASTILLO *et al.*, 2017.

Figura 4 Cortes de frutos maduros de café: (A) longitudinal e (B) transversal.



Fonte: COFFEE, 2018.

Figura 5 Grãos crus de café Arábica e café Robusta.

O grão cru possui entre 7 e 13% de umidade (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; CLARKE, 1985a, 1985b; PRETE, 1992; SANZ-URIBE *et al.*, 2017) e cerca de mil substâncias diferentes (SCHILTER *et al.*, 2001), muitas delas precursoras dos flavorizantes do grão torrado. Assim, a correta seleção dos grãos tem grande importância na produção de uma bebida de qualidade (ALVES; COSTA; SANTOS, 2015; PADILHA; CARVALHO; EIRA, 2008; PRETE, 1992). A Tabela 2 apresenta a composição química de grãos crus das duas principais espécies comerciais de café, Arábica e Robusta, com mais de 9 milhões de toneladas produzidas em 2016 (ICO, 2017a).

Tabela 2 Composição química do grão cru de espécies comerciais de cafés Arábica e Robusta.

Constituinte	Teor (% em peso seco)		Componentes
	Arábica	Robusta	
Carboidratos solúveis:	9,0 – 12,5	6,0 – 11,5	
Monossacarídeos	0,2 – 0,5	0,2 – 0,5	Frutose, glicose, galactose, arabinose (traço)
Oligossacarídeos	6,0 – 9,0	3,0 – 7,0	Sacarose (90%), rafinose (0–0,9%), estaquiose (0–0,1%)
Polissacarídeos	3,0 – 4,0	3,0 – 4,0	Heteropolímeros da galactose (55–60%), manose (10–20%), arabinose (20–35%) e glicose (0–2%)
Carboidratos insolúveis:	46,0 – 53,0	34,0 – 44,0	
Hemicelulose	5,0 – 10,0	3,0 – 4,0	Heteropolímeros da galactose (65–75%), arabinose (25–30%) e manose (0–10%)
Celulose, β (1–4) manana	41,0 – 43,0	32,0 – 40,0	
Ácidos e fenóis:			
Ácidos orgânicos	2,0 – 2,9	1,3 – 2,2	Ácidos cítrico, málico e quínico
Ácidos clorogênicos	6,7 – 9,2	7,1 – 12,1	Ácidos feruloilquínico, monocateoilquínico e dicafeoilquínico
Lignina	1,0 – 3,0	1,0 – 3,0	
Lipídeos:	15,0 – 18,0	8,0 – 12,0	
Óleos	15,0 – 17,7	8,0 – 11,7	Principais ácidos graxos: ácido palmítico (C _{16:0}) e ácido linoleico (C _{18:0})
Ceras	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3	
Compostos nitrogenados:	11,0–15,0	11,0–15,0	
Aminoácidos livres	0,2 – 0,8	0,2 – 0,8	Principais aminoácidos: ácidos glutâmico e aspártico e aspartagina
Proteínas	8,5 – 12,0	8,5 – 12,0	
Cafeína	0,8 – 1,4	1,7 – 4,0	Traços de teobromina e teofilina
Trigonelina	0,6 – 1,2	0,3 – 0,9	
Minerais:	3,0 – 5,4	3,0 – 5,4	

Fonte: Adaptado de POISSON *et al.*, 2017.

A composição do grão beneficiado é dependente não só da variedade do cafeeiro cultivado, mas também da região de plantio – em função da influência de variáveis como

altitude, solo, temperatura e índice pluviométrico –, além do período do ano e método utilizado na colheita e do tratamento pós-colheita, que são fatores que influenciam a qualidade do grão (ALVES; COSTA; SANTOS, 2015; BANKS; MCFADDEN; ATKINSON, 2015; PRETE, 1992; SMITH, 1985a).

2.1.5 A bebida café

A palavra café, utilizada primeiramente para expressar a bebida do fruto do cafeeiro, não advém do nome *Kaffa*, província etíope onde ainda são encontrados cafeeiros selvagens. Mas, sim, do termo *qahwah*, palavra árabe que possuía como significado o vinho. Em turco, o termo transformou-se em *kahveh*, *koffie* em holandês, *coffee* em inglês, *Kaffee* em alemão, *caffè* em italiano, e *café* em francês (SMITH, 1985b; TAUNAY, 1939a).

Primitivamente, o café foi utilizado pelos efeitos fisiológicos da cafeína no organismo, ingerida a partir da folha e do fruto (MARTINS, 2012; PETRACCO, 2001; TAUNAY, 1939a). A popularização, porém, se deu pela bebida, devido ao intenso efeito sensorial que ela causa nos consumidores (ECCARDI; SANDALJ, 2003; PETRACCO, 2001; TAUNAY, 1939a; YERETZIAN, 2017), o que a fez alcançar a segunda posição na lista das mais consumidas no mundo, ou a primeira, considerando apenas as bebidas preparadas (PETRACCO, 2001).

O produto comercial café é percebido, principalmente, pela marca, sabor e aroma, sendo ingerido diariamente por homens e mulheres em todas as faixas etárias, com a elevação do consumo acompanhando a idade (CARDOSO *et al.*, 2016), abrangendo 70 a 80% da população mundial (SCHILTER *et al.*, 2001). O sabor e o aroma únicos são decorrentes dos precursores presentes no grão cru e, principalmente, devido aos constituintes voláteis do grão torrado (BANKS; MCFADDEN; ATKINSON, 2015; PRETE, 1992).

A bebida é preparada a partir do grão torrado e moído, pela extração a quente dos compostos solúveis em água por meio de decocção, infusão ou pressão, seguida da separação da fase sólida. Diversos métodos foram desenvolvidos ao longo dos anos com base em tradições regionais, sendo influenciados por quatro variáveis principais: tamanho das partículas do café moído; razão sólido/água (g L^{-1}); temperatura da água e tempo de contato água-sólido (PETRACCO, 2001).

Os recipientes utilizados para decocção podem ser muito simples, como pote de cobre (café turco), panela ou jarro (café fervido), nos quais a mistura do pó finamente dividido com a água é levada diretamente ao fogo até a ebulição e a separação dos sólidos ocorre por sedimentação. Contudo, existem aparatos específicos onde a água ferve em um nível inferior e é impulsionada por diferença de pressão até o reservatório superior – que contém o granulado de café e o elemento filtrante –, retornando ao nível inferior por

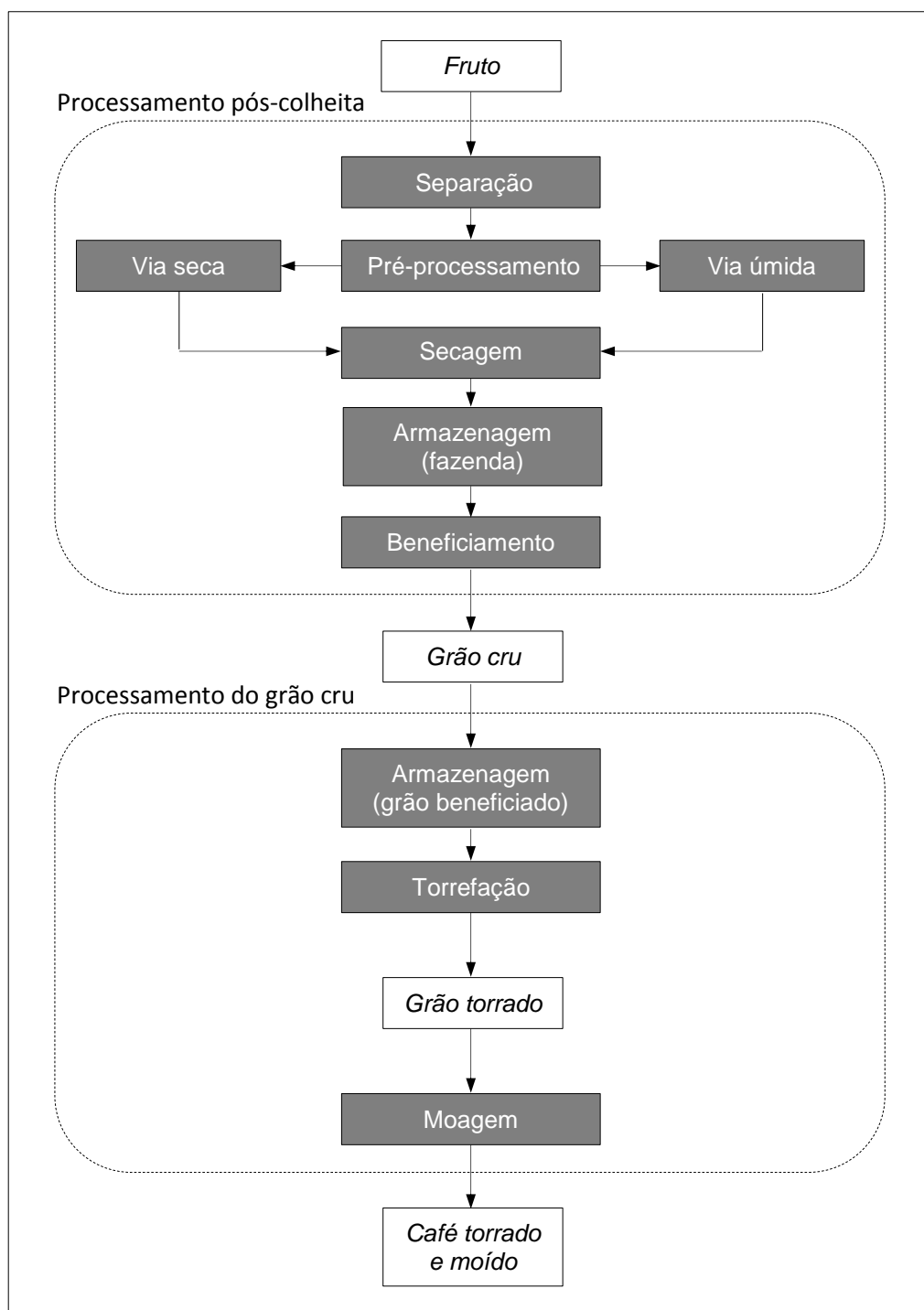
gravidade (café percolado) ou por vácuo (café globinho). Os métodos por infusão incluem o café de filtro e o café napolitano, nos quais a água quente é vertida sobre o leito de café em moagem média, depositado sobre o elemento filtrante, com a passagem do líquido condicionada à ação da gravidade (BANKS; MCFADDEN; ATKINSON, 2015; PETRACCO, 2001). A prensa francesa, a cafeteira italiana e as máquinas café de *espresso* são exemplos de equipamentos utilizados para o preparo da bebida sob pressão. O primeiro utiliza moagem mais grossa de café e um filtro na forma de um pistão, que é acionado manualmente, e os dois últimos utilizam vapor d'água para transpassar um leito comprimido de café em moagem média (BANKS; MCFADDEN; ATKINSON, 2015; MESTDAGH; GLABASNIA; GIULIANO, 2017; PETRACCO, 2001).

Em relação à saúde humana, estudos têm associado a ingestão continuada da bebida a diversas patologias, como câncer, hipertensão e doenças cardiovasculares (SCHILTER *et al.*, 2001). Entretanto, entre os consumidores do café, há uma parcela significativa que possui hábitos que são considerados fatores de risco, como má alimentação, tabagismo, alcoolismo e sedentarismo (FREEDMAN *et al.*, 2012; LEVITON *et al.*, 1994; SCHILTER *et al.*, 2001). Por outro lado, é crescente o número de pesquisas que procuram correlacionar o consumo moderado de café com efeitos positivos para a saúde, como: atividade antitumoral, antidiabética e anti-inflamatória, relacionada à presença de substâncias com forte ação antioxidante na bebida, principalmente ácidos clorogênicos (CHU *et al.*, 2009; LIMA, 2017; SCHILTER *et al.*, 2001; TAJIK *et al.*, 2017); e atividade psíquica da cafeína, com benefícios ao desempenho cognitivo e psicomotor. Apesar de não haver estudos conclusivos, a bebida é considerada segura para a saúde humana quando consumida, em média, no volume equivalente de três a cinco xícaras por dia (LIMA, 2017; SCHILTER *et al.*, 2001).

2.1.6 Processamento do café

Embora o grão cru de café seja uma *commodity*, seu valor comercial é influenciado pelas propriedades sensoriais da bebida, que estão intrinsecamente relacionadas à presença dos flavorizantes no grão torrado. As características do fruto, por sua vez, são determinadas pela espécie, condições ambientais e técnicas de cultivo e colheita. Outrossim, a composição química do grão cru é dependente também do tratamento pós-colheita, pois nessa etapa ocorrem significativas alterações fisiológicas, bioquímicas e físicas no grão. Desse modo, o pós-colheita é importante não só para a manutenção da qualidade do café colhido, mas também para ressaltar as propriedades sensoriais dos grãos torrados. As operações às quais o café é submetido desde a colheita até estar pronto para o consumo incluem separação, pré-processamento, secagem, armazenagem, beneficiamento,

torrefação e moagem (CORRÊA *et al.*, 2015; GIOMO, 2012; PADILHA; CARVALHO; EIRA, 2008; PRETE, 1992; YERETZIAN, 2017), diagramadas na Figura 6.



Fonte: Adaptado de SILVA; MORELI; SIQUEIRA, 2015.

Figura 6 Etapas do processamento do café.

2.1.6.1 Separação

A separação ocorre em lavadores-separadores, onde são retiradas impurezas e se obtém a uniformidade dos frutos em relação ao grau de maturação, com a segregação dos frutos em senescência, chamados de boia (Figura 3), selecionados pela massa específica. (GIOMO, 2012; SILVA; MORELI; SIQUEIRA, 2015; VINCENT, 1987).

2.1.6.2 Pré-processamento (preparo)

O café pode ser pré-processado por dois métodos distintos: via seca e via úmida. No tratamento por via seca, os frutos (cerejas e verdes) são conduzidos íntegros da separação para a secagem e dão origem ao chamado café natural ou café em coco. Com o pré-processamento por via úmida, a casca (exocarpo) (Figura 4) do fruto maduro é retirada em descascadores-separadores, segregando o fruto cereja descascado do café verde intacto. O fruto maduro descascado pode ser transportado diretamente à secagem, gerando o nominado café cereja descascado (café pergaminho), ou pode ser previamente conduzido para a retirada da polpa e mucilagem (mesocarpo) (Figura 4). Caso a técnica utilizada seja mecânica, em desmuciladores, tem-se o intitulado café desmucilado. Já a remoção por ação microbiológica resulta no denominado café despulpado (café lavado). A retirada da casca e do mesocarpo tem como objetivos reduzir o tempo de secagem e minimizar a fermentação, evitando alterações indesejáveis na composição do grão (CLARKE, 1985b; GIOMO, 2012; ISQUIERDO, 2008; SANZ-URIBE *et al.*, 2017; SILVA; MORELI; SIQUEIRA, 2015).

2.1.6.3 Secagem

A etapa de secagem ocorre em terreiro ao sol ou em secadores mecânicos e tem o propósito de reduzir a umidade dos grãos para valores entre 10 e 12% e, assim, permitir seu armazenamento em temperatura ambiente. É uma etapa indispensável, pois a redução da umidade desacelera o metabolismo da semente e inibe a atividade microbiológica, sem os quais poderia haver mudanças físicas e físico-químicas nos grãos, alterando sua qualidade (SANZ-URIBE *et al.*, 2017; VINCENT, 1987).

2.1.6.4 Armazenagem pré-beneficiamento

Após a secagem, os grãos devem ser armazenados, ao menos, por duas semanas, permitindo assim a homogeneização da umidade e a estabilidade da sua composição química (GIOMO, 2012; SILVA; MORELI; SIQUEIRA, 2015).

2.1.6.5 Beneficiamento

O beneficiamento objetiva a homogeneidade dos grãos através de operações para descascamento (café em coco e café pergaminho), eliminação de cascas e impurezas (folhas, gravetos e resíduos de terra) e a classificação dos grãos, obtendo-se o café beneficiado ou grão cru. A classificação pode ser efetuada pela presença de defeitos, tamanho e formato, massa específica ou cor, potencializando a qualidade do grão produzido e a sua diversificação (GIOMO, 2012; SILVA; MORELI; JOAQUIN, 2015).

2.1.6.6 Armazenagem do grão cru

O grão beneficiado pode ser armazenado em silos, tulhas ou sacaria, com temperatura ambiente entre 20 e 25°C e umidade relativa do ar próxima a 60%, evitando a reidratação dos grãos e o desenvolvimento microbiológico (SILVA; MORELI; JOAQUIN, 2015; SILVA; MORELI; SIQUEIRA, 2015).

2.1.6.7 Torrefação

Uma antiga lenda conta que o café foi descoberto por um pastor, que percebeu que seu rebanho ficava em agitação e especial regozijo sempre que comia os frutos do cafeeiro.

Seja como for essa velha história, apenas a metade da honra da descoberta caberia ao pastor observador; o restante pertence, incontestavelmente, àquele que, pela primeira vez, pensou em torrar o grão.

(BRILLAT-SAVARIN, 1864, p. 119, tradução nossa).

Definitivamente, o grão beneficiado não possui o sabor e o aroma característicos da bebida (FLAMENT, 2002; PRETE, 1992; VITZTHUM, 1999). Dos cerca de 1000 compostos orgânicos voláteis (COVs) já identificados no café (YERETZIAN, 2017), pouco mais de 230 podem estar presentes no grão cru de café Arábica (HOLSCHER; STEINHART, 1995), dentre os quais somente 22 contribuem para o seu odor. Onze dessas substâncias odorantes estão presentes também no grão torrado (CZERNY; GROSCH, 2000), mas apenas uma está efetivamente envolvida com a sua fragrância e a da bebida (CZERNY; GROSCH, 2000; YERETZIAN, 2017). Portanto, a bebida café está condicionada à torra, etapa onde ocorre um incontável número de reações responsáveis por alterações químicas e físicas nos grãos e, conseqüentemente, pela formação das substâncias flavorizantes

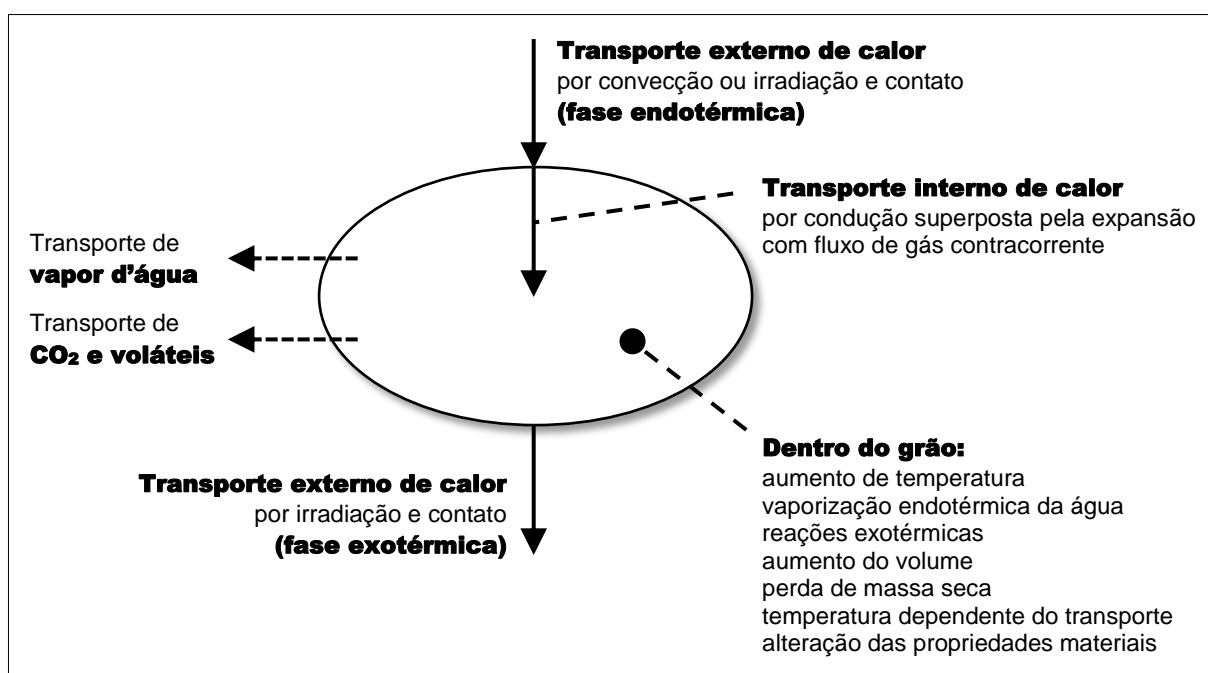
(CLARKE, 1987a; EGGERS; PIETSCH, 2001; FLAMENT, 2002; VITZTHUM, 1999; YERETZIAN *et al.*, 2002).

Primariamente, pode-se dizer que a etapa de torra é um processo no qual calor é fornecido ao grão cru durante um determinado tempo (BONNLÄNDER *et al.*, 2005; CLARKE, 1987a). Contudo, além do próprio grão gerar calor através de reações químicas exotérmicas, há a influência mútua entre as variações da matéria-prima e os parâmetros operacionais de torra, tornando a torrefação uma atividade complexa (BONNLÄNDER *et al.*, 2005; EGGERS; PIETSCH, 2001), que requer habilidade e experiência do operador para a obtenção do produto com as características desejadas (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009).

Nos torrefadores tradicionais, o processo transcorre entre 8 e 15 minutos, em batelada, no interior de um cilindro (tambor) horizontal rotativo, utilizando a queima de gás combustível para geração de energia térmica e um resfriador para rápida interrupção do procedimento (CLARKE, 1987a; EGGERS; PIETSCH, 2001; YERETZIAN *et al.*, 2002), como está detalhado posteriormente na subseção 2.2. A elevação da temperatura dos grãos se dá, primeiramente, pela troca de calor por condução, através do contato com a superfície aquecida do tambor, e, principalmente, por convecção, à medida que um fluxo de ar aquecido atravessa o leito de grãos. Dessa forma, as sementes beneficiadas recebem a energia necessária para a volatilização da água livre. Posteriormente, ultrapassada a energia de ativação necessária às transformações químicas, reações exotérmicas ocorrem no grão e geram calor, contribuindo para o aumento da sua temperatura (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; CLARKE, 1987a; EGGERS; PIETSCH, 2001; RAEMY; LAMBELET, 1982; SCHENKER; ROTHGEB, 2017; SILVA; MORELI; JOAQUIN, 2015). Assim, três fases podem ser individualizadas no processo de torra, sendo duas durante o aquecimento do grão (fase endotérmica e fase exotérmica), ilustradas na Figura 7, e a terceira fase, que é o seu resfriamento (EGGERS; PIETSCH, 2001; POISSON *et al.*, 2017; YERETZIAN *et al.*, 2002).

A fase de secagem (endotérmica) ocorre no tambor, onde a transferência de calor para o grão faz com que ele atinja a temperatura de 100°C (POISSON *et al.*, 2017; RAEMY; LAMBELET, 1982; YERETZIAN *et al.*, 2002), desnaturando proteínas (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009), induzindo reações endotérmicas (SCHENKER; ROTHGEB, 2017) e promovendo a evaporação de água livre e a conseqüente redução da umidade para cerca de 6%, com os grãos assumindo coloração amarelada (YERETZIAN *et al.*, 2002). A partir de 170°C, aproximadamente, iniciam-se as reações de pirólise (fase exotérmica) (POISSON *et al.*, 2017; RAEMY; LAMBELET, 1982; YERETZIAN *et al.*, 2002), gerando calor e uma grande quantidade de compostos voláteis, principalmente água, monóxido e dióxido de carbono. Esses gases elevam a pressão interna nos poros do grão, forçando a expansão do

seu volume entre 50 a 100% até o rompimento, chamado de primeiro estouro, *first pop* (*popping*) ou *first crack* (*cracking*) (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; EGGERS; PIETSCH, 2001; YERETZIAN *et al.*, 2002), com os grãos atingindo a cor marrom. Quando o ponto de torra pretendido é alcançado, os grãos são imediatamente resfriados para desaceleração das reações químicas, evitando, assim, alterações indesejáveis (EGGERS; PIETSCH, 2001; SCHENKER; ROTHGEB, 2017; SMITH, 1985a). Portanto, o intervalo de tempo entre o estouro dos grãos e o fim do processo por resfriamento (tempo pós-estouro ou *after first pop*) é de grande importância na obtenção de um produto com as características sensoriais almejadas.



Fonte: Adaptado de BONNLÄNDER *et al.*, 2005; EGGERS; PIETSCH, 2001.

Figura 7 Processos envolvidos na transferência de calor no grão de café durante a torra.

De forma simplificada, a torra pode ser graduada em clara, média e escura, refletindo não somente a cor dos grãos torrados (Figura 8), mas também a perda de massa seca e os flavorizantes desenvolvidos (CLARKE, 1987a; POISSON *et al.*, 2017). No grau de torra ideal, ajustado pela espécie e origem do grão, método a ser utilizado no preparo da bebida e expectativa sensorial do consumidor (POISSON *et al.*, 2017), o café apresenta um determinado estágio de desenvolvimento do aroma e um equilíbrio preciso entre corpo e acidez, que são atributos do café avaliados durante a chamada “prova da xícara” e que estão descritos posteriormente na subseção 2.3. A partir desse ponto, caso a torra avance, seja pela continuidade do processo no tambor ou pelo não resfriamento dos grãos torrados, a bebida preparada ganhará corpo, perderá acidez e o aroma estará alterado (SMITH, 1985a; YERETZIAN *et al.*, 2002).

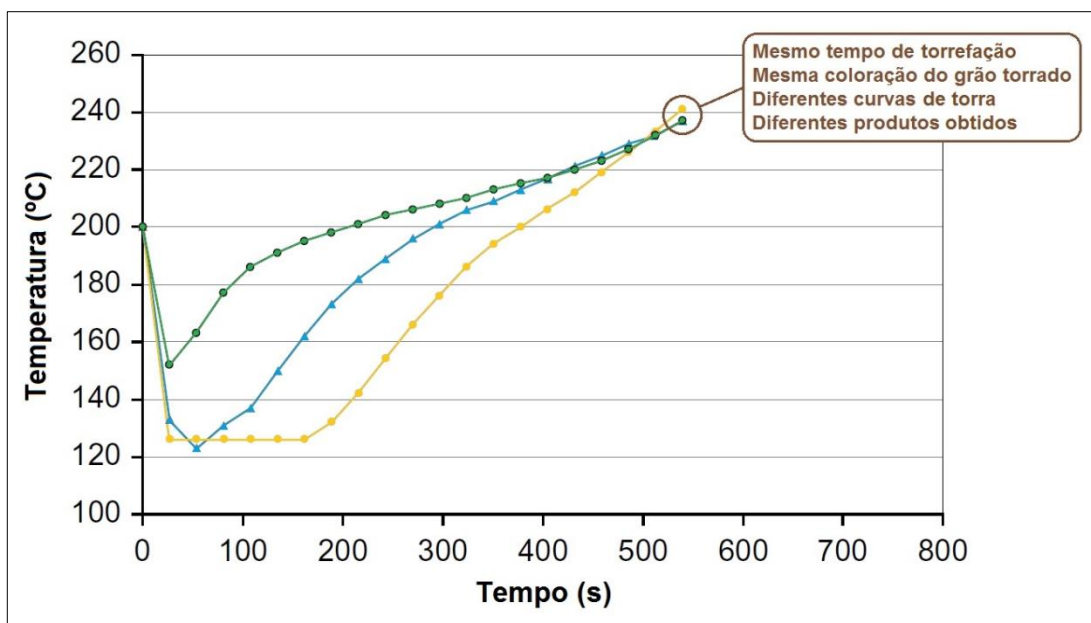


Fonte: Adaptado de HOME..., 2017.

Figura 8 Da esquerda para direita: grãos de café cru e em grau de torra clara, média e escura.

Um determinado grau de torra pode ser obtido por diferentes variações da temperatura em função do tempo, conhecidas como curvas ou perfis de torra, ainda que utilizado o mesmo tempo total de torrefação, como exemplificado na Figura 9. Mudanças na curva tempo *versus* temperatura resultam em alterações no produto final, expressas tanto na sua composição química, percebidos no aroma e no sabor, como também nas suas características físicas, com reflexos no volume e porosidade dos grãos, o que influencia a taxa de extração dos flavorizantes para a bebida (SCHENKER; ROTHGEB, 2017). Isso significa que os controles operacionais do torrador, responsáveis pelo ajuste da temperatura na câmara de torrefação e pela homogeneidade da transferência de calor para os grãos, devem ser precisamente monitorados, seja por automação (no caso do processo industrial) ou pela experiência do mestre de torra (no método artesanal), sob risco de se obter um produto final fora das características esperadas (GARCIA, 2016; POISSON *et al.*, 2017; SCHENKER; ROTHGEB, 2017).

Provavelmente, a torrefação é a etapa mais importante do tratamento pós-colheita, uma vez que pode ressaltar as qualidades do grão de café, conservadas nas etapas anteriores do processamento (BANKS; MCFADDEN; ATKINSON, 2015; POISSON *et al.*, 2017; PRETE, 1992; YERETZIAN, 2017), ou levar à perda das boas características da matéria-prima em uma operação mal conduzida (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; SMITH, 1985a; YERETZIAN, 2017). A Tabela 3 apresenta as principais mudanças na composição química média dos grãos de duas espécies comerciais de café, propiciadas pela etapa de torrefação.



Fonte: Adaptado de SCHENKER; ROTHGEB, 2017.

Figura 9 Três diferentes perfis de torra utilizados na obtenção de grãos de café com o mesmo grau de torrefação.

Tabela 3 Alterações na composição química média de grãos de cafés comerciais Arábica e Robusta devido à torra.

Constituinte	Teor (% em matéria seca)			
	Arábica		Robusta	
	Cru	Torrado	Cru	Torrado
Cafeína	1,2	1,3	2,2	2,4
Trigonelina	1,0	1,0	0,7	0,7
Produtos de caramelização e condensação (por diferença)	-	25,4	-	25,9
Aroma volátil	traços	0,1	traços	0,1
Lipídeos	16,2	17,0	10,0	11,0
Minerais	4,2	4,5	4,4	4,7
Água	8-12	0-5	8-12	0-5
Proteínas e aminoácidos:				
Proteínas	9,8	7,5	9,5	7,5
Aminoácidos	0,5	0,0	0,8	0,0
Açúcares:				
Sacarose	8,0	0,0	4,0	0,0
Açúcares redutores	0,1	0,3	0,4	0,3
Outros açúcares	1,0	-	2,0	-
Polissacarídeos	49,8	38,0	54,4	42,0
Ácidos:				
Alifáticos	1,1	1,6	1,2	1,6
Quínico	0,4	0,8	0,4	1,0
Clorogênico	6,5	2,5	10,0	3,8

Fonte: Adaptado de POISSON *et al.*, 2017.

O sabor e aroma desenvolvidos durante a torra se mantêm preservados no grão por cerca de uma semana (SMITH, 1985a), mas a exposição ao ambiente pode favorecer a volatilização de flavorizantes e o desenvolvimento ou adsorção de defeitos organolépticos (DART; NURSTEN, 1985; VITZTHUM, 1999). Para conservar a qualidade do produto por períodos superiores, é aconselhado o acondicionamento em embalagens que impeçam o contato com luz, umidade e ar, idealmente a vácuo e em temperatura reduzida, além de efetuar a moagem dos grãos apenas no momento do preparo da bebida (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; CLARKE, 1987b; SMITH, 1985a).

2.1.6.8 Moagem

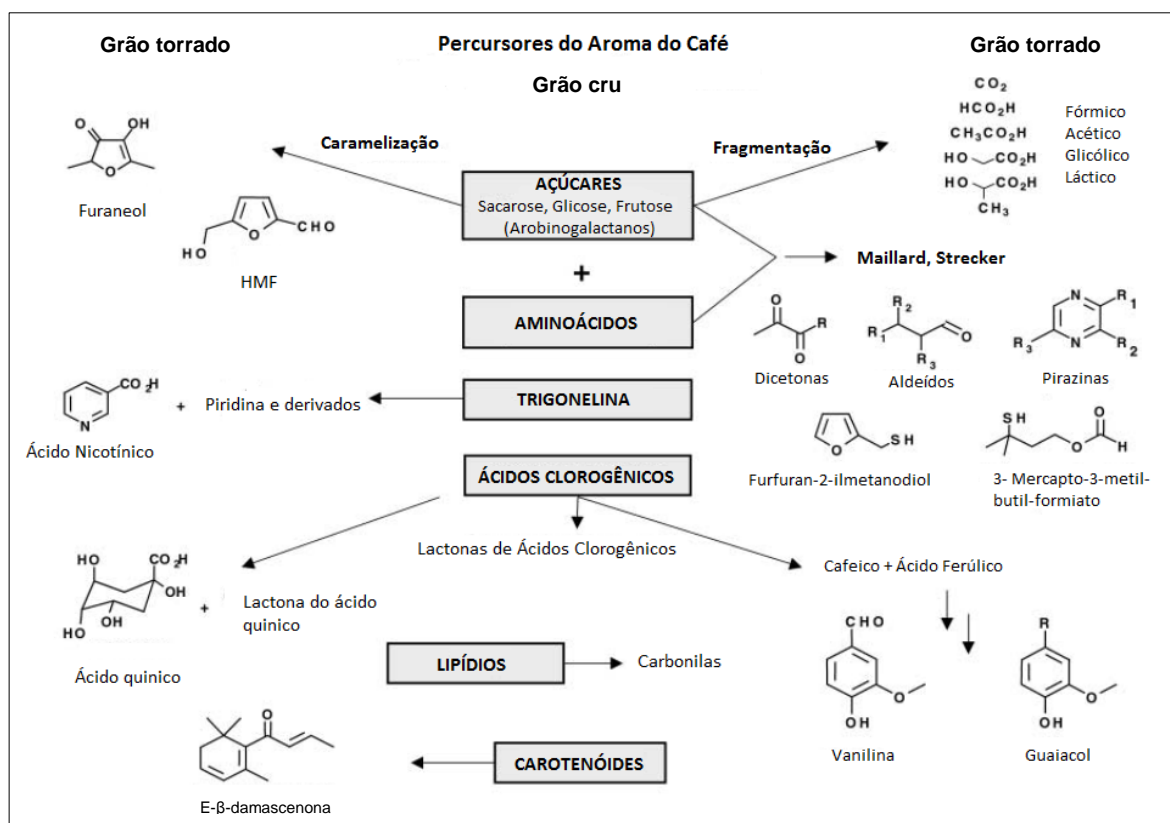
É a etapa responsável por romper os tecidos do grão torrado para liberar os flavorizantes retidos, além de aumentar a área superficial do sólido e diminuir os espaços intersticiais entre as partículas, favorecendo a extração de componentes solúveis em água e emulsificantes durante o preparo da bebida (ANDUEZA; DE PEÑA; CID, 2003; PETRACCO, 2001; VON BLITTERSDORFF; KLATT, 2017). Resumidamente, pode-se classificar a moagem dos grãos em grossa, média e fina, refletindo o diâmetro médio das partículas que compõem o pó do café (BAPTESTINI *et al.*, 2017; CLARKE, 1987a). A classificação do grão cru, o grau de torra, o teor de umidade e a temperatura do grão torrado interferem no processo de moagem (ANDUEZA; DE PEÑA; CID, 2003; UMAN *et al.*, 2016; VON BLITTERSDORFF; KLATT, 2017), ficando a granulometria do café dependente do método de preparo da bebida (ABIC, 2017a; ANDUEZA; DE PEÑA; CID, 2003; CLARKE, 1987a; PETRACCO, 2001; SMITH, 1985a; VON BLITTERSDORFF; KLATT, 2017).

2.1.7 Compostos orgânicos voláteis

A Figura 10 apresenta as principais classes de COVs formados durante a torrefação do café. Nessa etapa, numerosas e complexas reações químicas ocorrem com os precursores não voláteis do grão cru para produzir as variadas moléculas que fazem parte da fração volátil (*headspace*) do grão torrado. A quantidade e diversidade dos COVs extraídos do café torrado e moído para a bebida são dependentes da constituição do grão beneficiado, do grau e perfil de torra e da conservação do grão torrado (DART; NURSTEN, 1985; POISSON *et al.*, 2017; YERETZIAN *et al.*, 2002).

Durante a torrefação, a hidrólise da sacarose eleva as concentrações dos açúcares redutores glicose e frutose no grão, que, em temperaturas intermediárias, reagem com aminoácidos livres e peptídeos de baixo peso molecular através da reação de *Maillard*. Os produtos voláteis formados são aldeídos e dicetonas, além de furanos e compostos

nitrogenados e sulfurados heterocíclicos insaturados, que podem polimerizar com aminoácidos livres para formar melanoidinas, proporcionando a cor amarelada do grão. Em temperaturas mais elevadas, os carboidratos sofrem pirólise, formando intermediários voláteis furanos, que se polimerizam, originando moléculas complexas responsáveis pela coloração marrom do grão torrado. Compostos carbonílicos também reagem com α -aminoácidos pela degradação de *Strecker*, resultando em aldeídos e cetonas contendo um átomo de carbono a menos, pirazinas, tiocompostos e oxazóis. Os carboidratos se decompõem ainda em ácido acético e outros ácidos voláteis. As substâncias originadas a partir dos açúcares influenciam na cor, aroma, amargor e acidez do café torrado (BEMILLER; HUBER, 2008; DART; NURSTEN, 1985; FLAMENT, 2002; POISSON *et al.*, 2017).



Fonte: Adaptado de YERETZIAN *et al.*, 2002.

Figura 10 Principais classes de COVs do café no grão torrado e os seus precursores no grão cru.

A degradação da trigonelina gera ácido nicotínico, derivados da piridina e a própria piridina, que atribui a sabor indesejável à bebida (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; FLAMENT, 2002; MACRAE, 1985). A hidrólise dos ácidos clorogênicos forma, principalmente, ácidos quínico, cafeico e ferúlico, além de lactonas e fenóis de baixo peso molecular (CLIFFORD, 1985), exercendo contribuição no corpo e na adstringência (FLAMENT, 2002). A maior parte dos lipídeos se mantém estável durante a torra (BELITZ;

GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; DART; NURSTEN, 1985), sendo responsáveis pela preservação de compostos do aroma nas altas temperaturas do processo. A autooxidação de uma pequena fração dos lipídeos gera aldeídos e cetonas voláteis e a quebra de terpenoides dá origem às suas unidades constituintes, como o linalol (DART; NURSTEN, 1985). Já a degradação de carotenoides leva à formação de compostos com baixo limite de percepção olfativa (LPO), como a β -damascenona (HOLSCHER; STEINHART, 1995).

2.1.8 Flavorizantes

O aroma é um dos principais parâmetros de avaliação da qualidade do café (DART; NURSTEN, 1985; VITZTHUM, 1999; YERETZIAN, 2017). Porém, de todas as substâncias orgânicas identificadas em diferentes grãos de Arábica em torra média, somente pouco mais de 70 contribuem para o seu odor. Ademais, alguns flavorizantes do grão torrado começam a se degradar logo após a sua formação (YERETZIAN, 2017).

Para um COV ser considerado flavorizante (*key odorant*) do café, precisa estar presente no grão torrado e na bebida em concentração igual ou superior ao seu LPO (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; ELMORE, 2015) e com seu odor identificado de forma individual na mistura (ROMAGNY; COUREAUD; THOMAS-DANGUIN, 2018). Menos de 30 COVs (YERETZIAN, 2017) possuem valor de atividade odorífica (VAO) – definido como a razão entre a concentração da substância na matriz e o seu LPO – suficientemente elevado para serem classificados como odorantes potentes (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; ELMORE, 2015; PLOTTO; BAI; BALDWIN, 2017). Além disso, apenas 12 desses potentes odorantes podem ser percebidos quando omitidos no modelo de aroma do café, possuindo, portanto, especial relevância na fragrância do grão torrado e da bebida (YERETZIAN, 2017).

Contudo, a análise isolada dos compostos com maiores VAOs pode não refletir a complexidade do aroma do café, pois não são avaliadas as interações sinérgicas e antagônicas das substâncias flavorizantes entre si e com os demais COVs (DART; NURSTEN, 1985).

2.1.9 Cafés especiais

Os cafés especiais são, em sua maioria, grãos de Arábica, pois geralmente resultam em bebidas de qualidade superior, com aromaticidade e sabor excepcionais (CORRÊA *et al.*, 2015; ECCARDI; SANDALJ, 2003; BRASIL, 2017; SMITH, 1985a; SOUZA *et al.*, 2004). As substâncias responsáveis pelas características tão exaltadas na bebida são desenvolvidas através de uma torrefação bem executada do grão cru (BELITZ; GROSCH;

SCHIEBERLE, 2009; DART; NURSTEN, 1985; FLAMENT, 2002; YERETZIAN *et al.*, 2002), que possui composição dependente da região e método de cultivo, da colheita e do tratamento pós-colheita (GIOMO, 2012; PADILHA; CARVALHO; EIRA, 2008; PRETE, 1992; YERETZIAN, 2017). A concepção da qualidade no produto final, entretanto, pende para uma avaliação subjetiva, uma vez que está condicionada à percepção organoléptica e de mercado por comerciantes e consumidores, dependente ainda de aspectos fisiológicos, culturais e econômicos (LEME, 2017; THE COFFEE GUIDE, 2017a, 2017b, 2017c). Assim, os cafés podem ser diferenciados não só pelas características da bebida, mas também pela denominação geográfica ou pelo sistema de produção associado, como sustentável, comércio justo, orgânico e certificado (LEME, 2017; THE COFFEE GUIDE, 2017d, 2017e, 2017f, 2017g).

O termo café especial (*specialty coffee*) foi introduzido em 1974 pela comerciante norte-americana de grãos Erna Knutsen em entrevista ao *Tea & Coffee Trade Journal* a fim de designar os grãos de café com excelentes sabores, produzidos em certos microclimas da Etiópia, Iêmen e Indonésia (LEME, 2017; PENDERGRAST, 2010; PINNELL, 2014). Em 1982, o termo foi adotado na criação da *Specialty Coffee Association of America* (SCAA) (BROWN, 2015; LEME, 2017; SCAA, 2017a), uma organização com sede nos Estados Unidos e que possui como objetivos o desenvolvimento e a promoção de cafés especiais (SCAA, 2017a, 2017b, 2017c).

A SCAA instituiu protocolos para avaliação do grão cru (SCAA, 2009), torrado, moído e da bebida (SCAA, 2015), de forma a padronizar a classificação do café. Assim, se uma amostra de 350 g de um lote de grãos beneficiados possuir, em inspeção visual, número de defeitos menor que o especificado, ela segue para a análise sensorial. Na avaliação das características organolépticas, dez atributos são pontuados positivamente, com seu somatório subtraído dos defeitos e o resultado final expresso em escala centesimal como apresentado posteriormente na subseção 2.3. Cafés com nota 80,00 ou superior são qualificados como especiais, havendo ainda as subdivisões “muito bom” (80,00 a 84,99), “excelente” (85,00 a 89,99) e “excepcional” (90,00 a 100,00) (SCAA, 2009, 2015).

A Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), criada em 1973 (ABIC, 2017b), além de gerir um selo de pureza para o café *commodity* no Brasil (ABIC, 2017c), desenvolve um programa para a qualidade de cafés diferenciados, que atribui notas em escala decimal através da análise sensorial, além da avaliação das Boas Práticas de Fabricação, classificando o café como tradicional ou extraforte (4,5 a 5,0), superior (6,0 a 7,2) e *gourmet* (7,3 a 10,0) (ABIC, 2017d, 2017e).

Assim como em outras regiões ou países, produtores ou consumidores (AFCA, 2017; ASCA, 2017; SCACR, 2017; SCAE, 2017; SCAI, 2017; SCAJ, 2017; SCAP, 2017; SCASA, 2017), o Brasil também dispõe de uma organização voltada exclusivamente para a

parametrização de cafés especiais, que é a Associação Brasileira de Cafés Especiais ou *Brazil Specialty Coffee Association (BSCA)* (BSCA, 2017). A BSCA realiza anualmente, em parceria com a estadunidense *Alliance for Coffee Excellence (ACE)*, o evento *Cup of Excellence* (ACE, 2017; BSCA, 2017; CAFÉ..., 2016), principal concurso de grãos de qualidade em países produtores. Na edição de 2016, o valor médio dos lotes comercializados de café foi 6,5 vezes maior que preço da *commodity* e o café premiado alcançou 2.900% desse valor (CUP..., 2016; CAFÉ..., 2016; SOARES, 2016; SACA..., 2016).

Em 2017, foi criada a *Specialty Coffee Association (SCA)*, uma associação mundial para cafés especiais, fruto da unificação da SCAA e da *Specialty Coffee Association of Europe (SCAE)* e que adota os protocolos originais da SCAA (SCA, 2017).

2.2 TORREFADORES

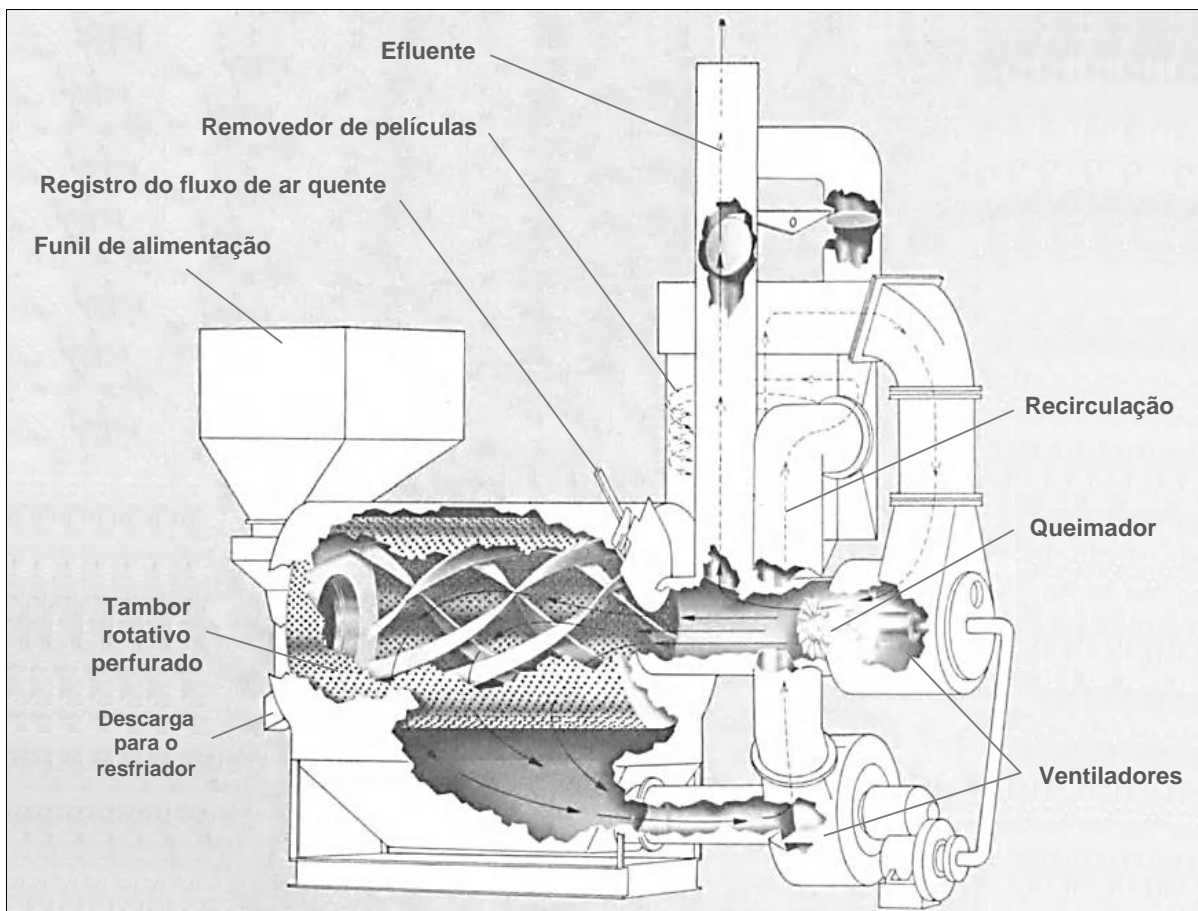
Os torrefadores mecanizados de café estão disponíveis desde o século XIX (SMITH, 1985a), mas seu patamar tecnológico atual foi desenvolvido por fabricantes norte-americanos e alemães (EGGERS; PIETSCH, 2001; SMITH, 1985a). Essa evolução foi propiciada, principalmente, pelo reposicionamento e aprimoramento (controle mais preciso) dos queimadores a gás e pela implementação de sistemas recirculatórios para o fluxo de ar quente (com temperaturas menos elevadas), permitindo maior proporção do mecanismo de convecção (razão convecção/condução) na transferência de calor para os grãos (CLARKE, 1987a). Apesar do alto investimento em torrefadores, Estados Unidos e Alemanha não figuram na lista de nações produtoras de grão cru (ICO, 2017a) e a justificativa pode estar no comércio realizado por esses dois países, pois são, historicamente e nessa ordem, os maiores importadores de grãos beneficiados (ICO, 2016a). Enquanto os norte-americanos possuem um amplo mercado interno e se destacam como os maiores consumidores do produto (ICO, 2017b), os alemães reexportam quase 60% do importado, ou seja, compram grão cru e vendem grão torrado (ICO, 2016a, 2016b).

Em termos industriais, os torrefadores possuem arquitetura desenvolvida tanto para processos contínuos como para batelada (CLARKE, 1987a; EGGERS; PIETSCH, 2001; SCHENKER; ROTHGEB, 2017; SMITH, 1985a), além de disporem de variadas capacidades produtivas (ATILLA, 2017a; CARMOMAQ, 2017a; EGGERS; PIETSCH, 2001; LILLA, 2017; PROBAT LEOGAP, 2017a). A torrefação transcorre, na maioria dos equipamentos, sob condições atmosféricas (CLARKE, 1987a; EGGERS; PIETSCH, 2001), utilizando queimadores a gás ou óleo combustível para o aquecimento (i) do recipiente que contém os grãos e (ii) do ar que atravessa o seu leito (CLARKE, 1987a; EGGERS; PIETSCH, 2001; SCHENKER; ROTHGEB, 2017; SMITH, 1985a). Há, ainda, equipamentos que operam sob

pressão de nitrogênio (CLARKE, 1987a) ou que promovem o aquecimento dos grãos por radiação infravermelha, micro-ondas ou vapor superaquecido (EGGERS; PIETSCH, 2001; SCHENKER; ROTHGEB, 2017). O processo de torra propriamente dito se desenvolve no tambor (horizontal rotativo e vertical com pás), na bacia rotativa (vertical) ou em leito fluidizado (horizontal e vertical) (CLARKE, 1987a; EGGERS; PIETSCH, 2001; SCHENKER; ROTHGEB, 2017). A finalização do processo é realizada com o rápido resfriamento dos grãos, seja por dispensação de água pulverizada ou pelo fluxo transversal forçado de ar ambiente (CLARKE, 1987a; EGGERS; PIETSCH, 2001; SCHENKER; ROTHGEB, 2017; SMITH, 1985a).

Um exemplo de torrefador que trabalha em sistema de batelada com tambor horizontal é o Burns Thermal, esquematizado na Figura 11. Na sua operação, antes do início da torra, o equipamento é pré-aquecido. A carga de grãos beneficiados é, então, adicionada ao funil de alimentação e inserida no tambor rotativo perfurado. O ar quente, proveniente da queima de gás combustível no setor posterior do equipamento, é continuamente compelido para o interior do tambor, com o fluxo controlado pela velocidade do ventilador e pelo registro. Desse modo, os grãos recebem calor tanto do ar circulante quanto do tambor, o qual possui defletores para a homogeneização dos grãos e a transferência uniforme de calor. O ar que atravessa os furos do tambor é ventilado para recirculação, passando pelo removedor de películas por ciclonamento e retornando pela região do queimador. Uma fração do ar circulante é descartada como efluente para evitar acúmulo de gases com potencial explosivo. Por fim, quando o ponto de torra desejado é atingido, os grãos são descarregados pela porta frontal em uma bandeja de fundo perfurado. Pás giratórias são utilizadas para homogeneização dos grãos durante o seu resfriamento, realizado por ventilação com fluxo de ar descendente (CLARKE, 1987a; SCHENKER; ROTHGEB, 2017).

A torrefação de café é um procedimento altamente dependente das variáveis tempo e temperatura (BONNLÄNDER *et al.*, 2005; CLARKE, 1987a; SCHENKER; ROTHGEB, 2017; SMITH, 1985a), que, ao serem plotadas, dão origem à chamada curva de torra ou perfil de torra, largamente utilizada para o monitoramento da torrefação (SCHENKER; ROTHGEB, 2017). A pressão do gás combustível no queimador, o fluxo de ar circulante, a velocidade de rotação do tambor, a temperatura inicial de trabalho e o tempo de torrefação são fatores que interferem diretamente na transferência de calor para os grãos no interior do tambor de um torrefador tradicional (CLARKE, 1987a; EGGERS; PIETSCH, 2001; GARCIA, 2016; SCHENKER; ROTHGEB, 2017). Por essa razão, controles operacionais manuais ou automatizados estão presentes nos torrefadores para permitir que os parâmetros de torra sejam executados com melhor precisão, assegurando a obtenção de grãos com as características desejadas (EGGERS; PIETSCH, 2001; SCHENKER; ROTHGEB, 2017).



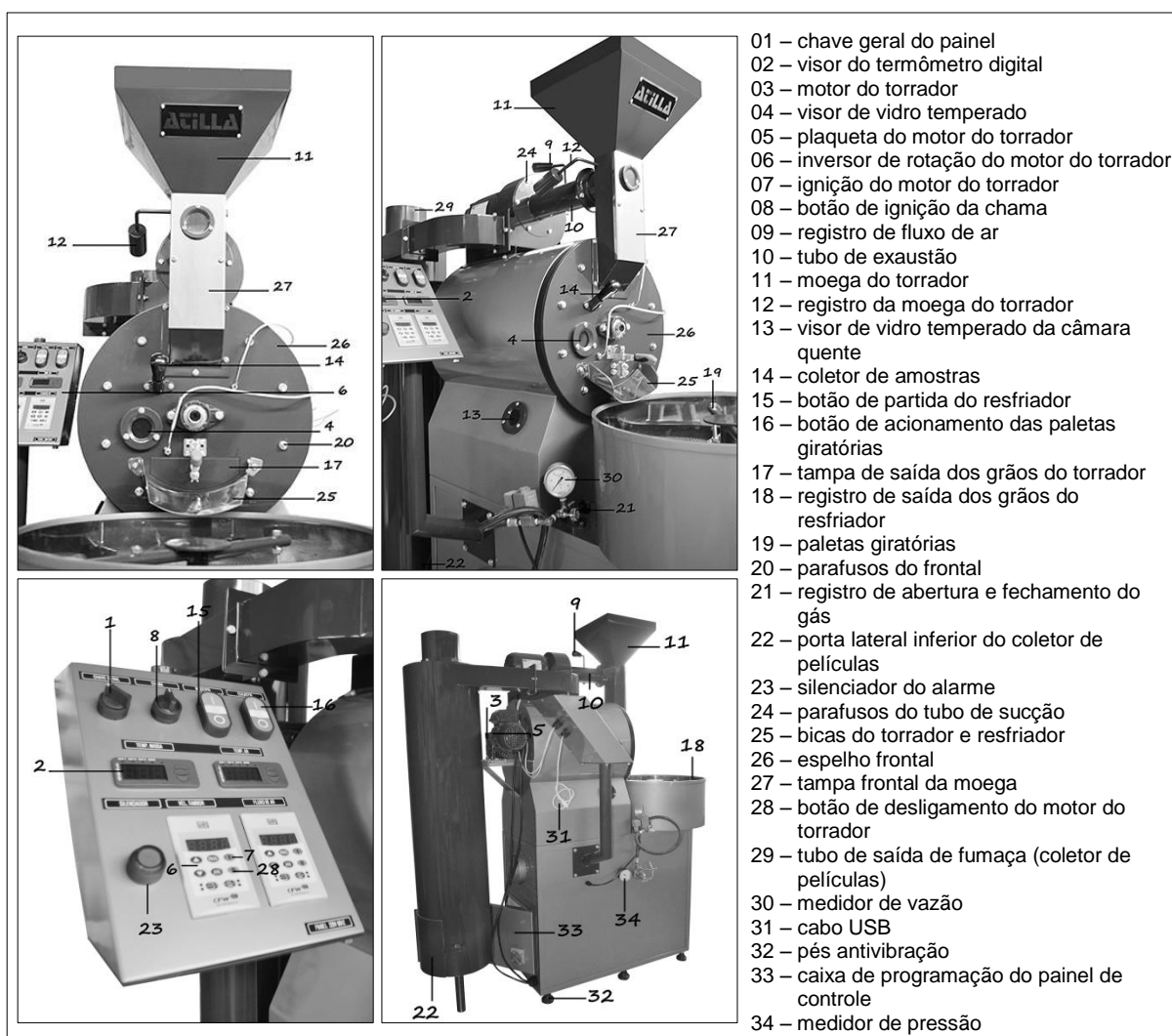
Fonte: Adaptado de CLARKE, 1987a.

Figura 11 Esquema do torrefador Burns Thermal.

No decorrer desse processo, o tempo de torra é seguramente a variável mais difícil de ser determinada, pois é dependente da eficiência nas transferências de calor. Na indústria de café *commodity*, o término da operação pode ser definido pelas características físicas do grão torrado, como coloração, volume e perda de massa em relação ao grão cru, que são medições facilmente automatizadas (EGGERS; PIETSCH, 2001; SMITH, 1985a; WILSON, 2014). O fim do processo pode ser determinado ainda pela temperatura do grão ou do ar na saída do leito de grãos (EGGERS; PIETSCH, 2001), composição do ar exaurido (WILSON, 2014) ou pela detecção contínua de marcadores químicos, como o furfural (furano-2-carbaldeído), o 5-metil furfural (5-metil-2-furaldeído) e a razão de metilpirazinas relacionadas (EGGERS; PIETSCH, 2001; RUOSI *et al.*, 2012; YERETZIAN, 2017). Contudo, na torrefação de cafés especiais, em que normalmente se utiliza torreadores tradicionais de pequeno porte, ou seja, de baixa capacidade de carga (ATILLA, 2017a; CARMOMAQ, 2017b; LILLA, 2017; PROBAT LEOGAP, 2017b), o som do estouro dos grãos ainda é a referência para o fim do processo (PROVA..., 2014; WILSON, 2014), pois a automação é dificultada pela não simultaneidade dos estouros (EGGERS; PIETSCH, 2001; WILSON, 2014).

2.2.1 Torrefador Atila 2kg Gold Plus

A linha comercial Gold Plus (Figura 12), da marca Atila, possui torrefadores com a capacidade máxima variando entre 2 e 60 kg (ATILLA, 2017b). O modelo de 2 kg permite carga mínima de 500 g e é, segundo o fabricante, ideal para torrefação de cafés especiais (ATILLA, 2017b; GARCIA, 2016). Foi o modelo de torrefador utilizado por Garcia (2016) em um trabalho de otimização do processo de torra, cujos grãos torrados foram disponibilizados



Fonte: ATILLA (2017c, p. 1 e 7).

Figura 12 Principais componentes dos torrefadores Atila (linhas Gold e Gold Plus).

para caracterização por análise química no presente estudo.

O Atila 2kg Gold Plus trabalha em sistema de batelada e emprega a queima de gás combustível para aquecimento do tambor horizontal rotativo e do ar que atravessa o leito de grãos, além de possuir controle digital para ajuste da rotação do tambor e do fluxo de ar. O resfriador está localizado à frente da descarga e opera com o ar ambiente forçado em fluxo

transversal descendente. Os principais componentes do equipamento estão indicados na Figura 12 (ATILLA, 2017c) e as especificações técnicas relevantes estão destacadas no Quadro 1 (ATILLA, 2017b).

Quadro 1 Especificações técnicas do torrefador Atilla 2kg Gold Plus.

Altura	1,8 m
Largura	0,7 m
Comprimento	1,4 m
Peso	180 kg
Capacidade máxima por torra	2 kg
Tempo de torra médio	15 minutos
Tipo de combustível	GLP
Válvula de gás	Sim
Número de motores elétricos	4
Voltagem/Frequência/Fase	220 V / 60 Hz / 2 fases
Potência (BTU):	11.000 mín / 200.000 máx
Potência (kWh):	0,75

Fonte: ATILLA, 2017b.

2.3 ANÁLISE SENSORIAL

A legislação brasileira que estabelece normas e padrões para a qualidade do café é a Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) Nº 12, de 1978, parcialmente alterada pela Portaria da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) Nº 377, de 1999. Essa resolução instituiu parâmetros físicos, químicos, organolépticos, microbiológicos e de rotulagem para os grãos crus e torrados de café, além do café solúvel, designando, ainda, a classificação da bebida através da “prova da xícara”, apesar de não definir a metodologia correspondente (BRASIL, 1978, 1999). Há ainda a Instrução Normativa do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) Nº 8, de 2003, que define as características de identidade e qualidade para a classificação do café beneficiado, utilizando também a “Prova da Xícara” para qualificar sensorialmente a bebida (BRASIL, 2003).

As legislações nacionais citadas, apesar de compulsórias, atendem apenas às demandas da qualidade do café *commodity* e não são suficientes para promover a diferenciação de grãos de café de qualidade superior. Para a caracterização de cafés especiais, existe uma parametrização internacional implementada pela SCAA (LEME, 2017) e regulada, desde 2017, pela SCA (SCA, 2018). A SCA estabelece um robusto sistema para avaliação de cafés beneficiados, denominado *Q Coffee System*, que é gerenciado pelo *Coffee Quality Institute (CQI)*. Nesse sistema, o julgamento do grão é realizado por profissionais certificados, reconhecidos como *Q Graders* (CQI, 2017; LEME, 2017; LINGLE; MENON, 2017; RAPOSEIRAS, 2010; SCAA, 2017d), Classificadores de Café (SANTOS,

2016) ou Juízes de Qualidade (ACADEMIA DO CAFÉ, 2017), seguindo dois protocolos simples e bem definidos. O primeiro deles, *Grading Green Coffee*, avalia o grão cru por inspeção visual em busca de defeitos físicos. Já o segundo, *Cupping Specialty Coffee*, exige a torra padronizada dos grãos para que um número mínimo de cinco replicatas do café torrado e moído e da bebida preparada sejam avaliadas em relação aos atributos listados no Quadro 2. No protocolo sensorial, cada um desses onze atributos é quantificado em pontuação de 6,00 a 10,00, com incrementos de 0,25. O somatório dos dez primeiros atributos, subtraído do atributo defeitos, gera a nota final do lote de café avaliado (ACADEMIA DO CAFÉ, 2017; PROVA..., 2014; LINGLE; MENON, 2017; SCAA, 2009, 2015), determinando, assim, o seu valor comercial (CUP..., 2016; CAFÉ..., 2016; SANTOS, 2016; SOARES, 2016; SACA..., 2016).

Quadro 2 Descrição resumida dos atributos avaliados na prova da xícara.

N.º	Atributo	Detalhe
1	Fragrância/Aroma	A fragrância é definida como o cheiro do café moído quando ainda seco e o aroma como o cheiro do café quando em infusão com água quente.
2	Sabor	É a impressão combinada de todas as sensações do paladar e aromas retro-nasais que vão da boca ao nariz. A pontuação dada para o sabor deve considerar a intensidade, qualidade e complexidade de sabor e aroma combinados.
3	Retrogosto	É uma medida das qualidades positivas de sabor e aroma que emanam da parte de trás do palato e permanecem após o café ser expectorado ou engolido.
4	Acidez	A acidez contribui para a intensidade, doçura e frescor do café e é quase imediatamente percebida e avaliada assim que o café é experimentado.
5	Corpo	Baseia-se no sentimento tátil do líquido na boca, especialmente quando percebido entre a língua e o céu da boca.
6	Equilíbrio	O equilíbrio é como todos os vários atributos (sabor, retrogosto, acidez e corpo) da amostra trabalham juntos e se complementam ou contrastam.
7	Doçura	Doçura se refere a uma plenitude agradável de sabor, resultado da presença de certos carboidratos.
8	Xícara limpa	Refere-se a uma falta de impressões negativas interferentes desde a primeira ingestão até o sabor residual.
9	Uniformidade	A uniformidade se refere e à consistência do sabor das diferentes xícaras provadas.
10	Global	O atributo global deve refletir a classificação do café como um todo. É a impressão pessoal do avaliador.
11	Defeitos	Os defeitos são sabores negativos ou pobres que prejudicam a qualidade do café.

Fonte: Adaptado de SCAA, 2015.

2.4 MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Quinteiro e colaboradores (2003, p. 2) descrevem a microextração em fase sólida (MEFS) “como microtécnica de extração e de pré-concentração de analitos, pois esses processos são realizados em escala muito pequena”. A MEFS é aplicada, por exemplo, em amostras ambientais, botânicas, forenses e de alimentos para a posterior separação, identificação e quantificação dos analitos por cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (Clae) (BARIÉ *et al.*, 2015; MERKLE; KLEEBERG; FRITSCHÉ, 2015; QUINTEIRO *et al.*, 2003; RODOARTE, 2008). Dentre as vantagens da MEFS, pode-se elencar: (i) dispensa a utilização de solventes orgânicos; (ii) redução do tempo de preparo de amostras; (iii) viabilidade de automação; (iv) possibilidade de concentração simultânea dos analitos de interesse; e (v) baixo nível de detecção (BARIÉ *et al.*, 2015; MERKLE; KLEEBERG; FRITSCHÉ, 2015; RISTICÉVIC; CARASEK; PAWLISZYN, 2008).

O dispositivo utilizado na MEFS consiste em uma seringa de vidro acoplada a um microtubo de aço inoxidável, que funciona como agulha. O interior desse microtubo contém uma pequena haste com a porção terminal constituída de fibra de sílica fundida, que é recoberta por materiais adsorventes com polaridades variadas, responsáveis pela extração dos analitos. A extração pode ocorrer de forma direta, com a imersão da fibra em amostras líquidas e gasosas, ou indireta, através da fração volátil (*headspace*) de amostras sólidas e líquidas, sendo dependente do equilíbrio entre as fases envolvidas no processo (BARIÉ *et al.*, 2015; MERKLE; KLEEBERG; FRITSCHÉ, 2015).

A Figura 13 ilustra a sequência operacional em 8 etapas (de A até H) da MEFS da fração volátil de grãos de café para análise dos COVs por CG. (A) A amostra é inserida em frasco próprio para cromatografia (*vial*), que é lacrado e (B) submetido a agitação e aquecimento para liberação das substâncias voláteis. (C) Ao ser estabelecido o equilíbrio entre a fase sólida e a fase gasosa, (D) a agulha perfura o septo e (E) a fibra é exposta à fração volátil para a adsorção dos analitos (equilíbrio entre a fração volátil e a fibra). Ultrapassado o tempo pré-determinado, (F) a fibra é recolhida, (G) a agulha é retirada do *vial* e levada ao cromatógrafo a gás. (H) No injetor do cromatógrafo, a operação de inserção da agulha e exposição da fibra é repetida para a dessorção dos analitos pelo equilíbrio fibra-fase móvel.

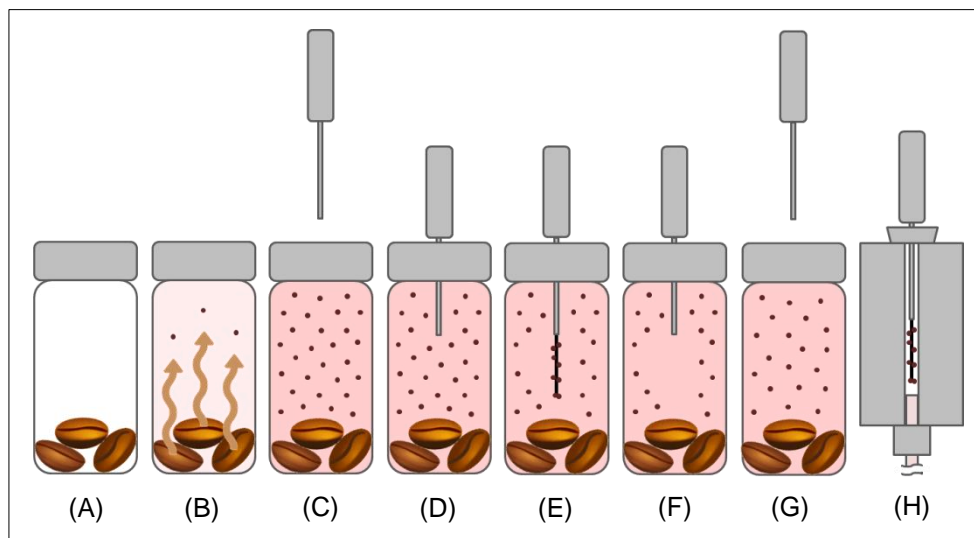
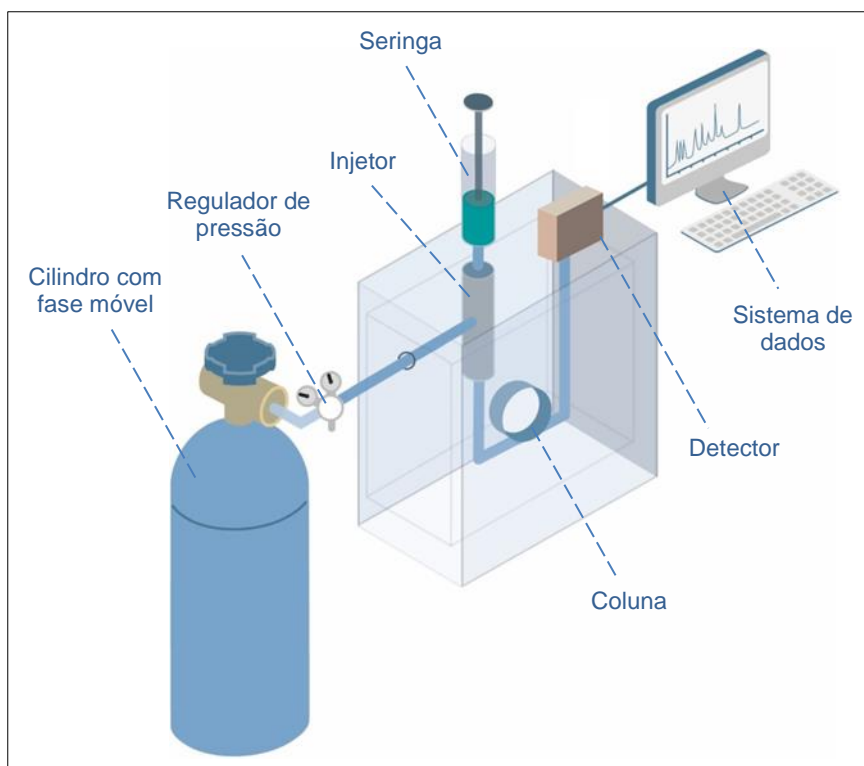


Figura 13 Etapas da MEFS da fração volátil de grãos de café: (A) amostragem; (B) agitação e aquecimento; (C) equilíbrio fase sólida-fração volátil; (D) perfuração do septo; (E) exposição da fibra e equilíbrio fração volátil-fibra; (F) recolhimento da fibra; (G) retirada da agulha; e (H) dessorção no injetor com o equilíbrio fibra-fase móvel.

2.5 CROMATOGRAFIA GASOSA

Cromatografia é um conjunto de métodos analíticos baseados na migração diferencial de compostos químicos por duas fases imiscíveis (GIDDINGS, 1991; GUIOCHON; GUILLEMIN, 1990). É aplicada em diversos ramos da ciência para a separação de substâncias com características físicas ou físico-químicas semelhantes e presentes em misturas complexas, isolando o analito de interferentes e permitindo sua identificação e quantificação (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).

A cromatografia gasosa (CG) utiliza como fase estacionária um sólido ou um líquido com elevado ponto de ebulição, suportado ou quimicamente ligado às paredes internas de uma coluna capilar, e um gás inerte como fase móvel. Como esquematizado na Figura 14, a amostra, líquida ou gasosa, é inserida no instrumento (cromatógrafo a gás) pelo injetor através de uma seringa, que pode ser acionada de forma manual ou automatizada. As substâncias constituintes da amostra são, então, carregadas pela fase móvel através da coluna e separadas devido às suas diferentes interações com a fase estacionária. Ao transporem a coluna, são sinalizadas no detector e os dados adquiridos são armazenados em microcomputador, visualizados através de gráficos chamados cromatogramas, que são representados como picos cromatográficos ordenados pelos seus respectivos tempos de retenção (t_R) (RODOARTE, 2008; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).



Fonte: Adaptado de LINDE GAS, 2018a.

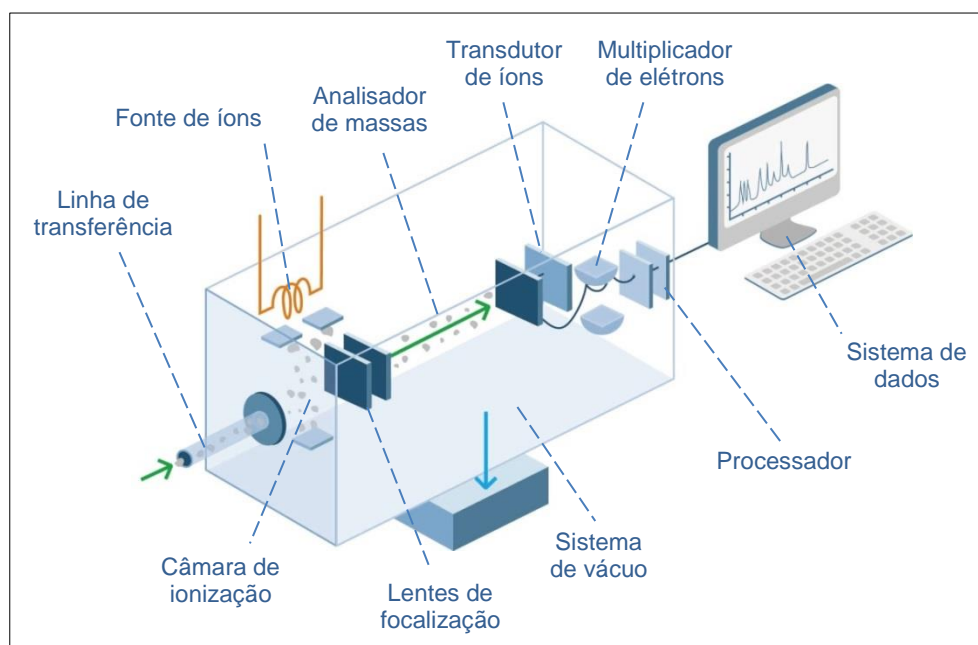
Figura 14 Esquema simplificado de um cromatógrafo a gás.

2.6 ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A espectrometria de massas (EM) é uma poderosa ferramenta analítica com emprego diversificado, incluindo: (i) determinação da composição elementar de amostras, além de identificação e quantificação de substâncias em misturas complexas; (ii) informações acerca da estrutura molecular e da estrutura e composição de superfícies sólidas; e (iii) determinação das razões isotópicas de átomos na amostra. Acoplado ao cromatógrafo a gás, o espectrômetro de massas funciona como um detector capaz de fornecer, com o suporte de um banco de dados, a identificação de milhares de substâncias em matrizes naturais, tais como metabólitos em fluidos corporais, poluentes em água e ar, e flavorizantes nos alimentos (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).

A interface entre os dois instrumentos é uma linha de transferência aquecida, através da qual a porção terminal da coluna capilar alcança a câmara de ionização (Figura 15). Os íons, produzidos a partir do analito, são focalizados para o analisador de massas, onde são separados por suas razões massa/carga (m/z). No analisador do tipo quadrupolo, alcançam o transdutor apenas os íons com valores de m/z pré-definidos, que têm os sinais gerados, multiplicados e processados antes de serem armazenados em microcomputador. A visualização gráfica se dá na forma de espectros de massas, uma representação das intensidades dos sinais ordenados por suas razões m/z . Já a identificação das substâncias é

realizada pela similaridade entre os espectros produzidos na análise (questionados) e os espectros de padrões contidos em biblioteca (RODOARTE, 2008; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).



Fonte: Adaptado de LINDE GAS, 2018b.

Figura 15 Esquema simplificado de um espectrômetro de massas.

2.7 QUIMIOMETRIA

Quimiometria é a disciplina química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para (a) planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada; e (b) para fornecer o máximo de informação química pela análise dos dados químicos. (FRANK; KOWALSKI, 1982, p. 232).

A tecnologia computacional está incorporada ao ambiente de trabalho, propiciando a ampla utilização da Quimiometria na indústria e na pesquisa, particularmente na Química, Engenharia Química, Engenharia de Alimentos e Biotecnologia (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006). As técnicas quimiométricas permitem a redução de número, tempo e custo de análises experimentais, além de permitir melhor interpretação de dados multivariados (CALADO; MONTGOMERY, 2003; SILVA, 2010). A Quimiometria é utilizada, principalmente, no planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e calibração multivariada, com grande tendência para o emprego em análises químicas por

instrumentação acoplada, como cromatografia a gás com espectrometria de massas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006).

2.7.1 Planejamento experimental

Segundo Barros Neto e colaboradores (2010, p. 99), “no planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa que devemos fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse”. Ou seja, se pretendemos estudar um sistema, é condição prévia a compreensão suficiente do seu funcionamento, assim como a especificação de todos os seus controles (fatores) e as respostas que ele fornece e que são passíveis de serem verificadas ou medidas (PINTO; SCHWAAB, 2011). Com essas informações, o próximo passo, sim, é escolher quais variáveis de controles (fatores) serão investigadas, a faixa de variação relevante e o número de níveis dentro dessa faixa, e, obviamente, indicar quais variáveis de resposta serão monitoradas. Já a definição do tipo de planejamento experimental fica dependente do objetivo da investigação e pode ser dificultada pelo número de variáveis, uma vez que podem sofrer interações ou demandar medições simultâneas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; CALADO; MONTGOMERY, 2003; PINTO; SCHWAAB, 2011).

2.7.1.1 Planejamento fatorial completo

O planejamento fatorial completo é um experimento de varredura, pois abrange todas as possibilidades de combinação entre os níveis de todos os fatores do estudo e é recomendado apenas para sistemas que apresentam pelo menos duas variáveis de controle (CALADO; MONTGOMERY, 2003). O experimento de varredura com apenas dois níveis em cada variável de controle é importante para investigações preliminares, pois, com poucos ensaios, é possível estabelecer a interação entre os fatores e a influência destes sobre as respostas, com a desvantagem, porém, de não permitir sua modelagem (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). O número de ensaios é determinado por r^k , onde k é o número de variáveis de controle selecionadas para o experimento e r , o número de níveis para cada variável. Uma matriz do planejamento deve ser elaborada para que o analista possa efetuar cada ensaio do estudo (SILVA, 2010). O exemplo de uma matriz 2^3 (estudo com três fatores em dois níveis) está ilustrado no Quadro 3, onde os sinais (-) ou (+) representam os níveis de valor mais baixo e mais alto, respectivamente.

Quadro 3 Matriz de planejamento para um experimento de varredura do tipo 2³.

Ensaio	Variáveis		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Fonte: Adaptado de SILVA, 2010.

2.7.2 Análise multivariada de dados

A análise estatística multivariada pode ser definida, sumariamente, como uma análise simultânea de mais de duas variáveis, utilizando métodos estatísticos para investigar, concomitantemente, múltiplas medidas de um sistema em estudo (VIALI, 2017). Já Hair e colaboradores (2009, p. 23) consideram que para uma análise “ser considerada verdadeiramente multivariada, todas as variáveis devem ser aleatórias e inter-relacionadas de tal maneira que seus diferentes efeitos não podem ser significativamente interpretados em separado”. Entretanto, praticamente tudo na natureza e nos sistemas tecnológicos é multivariado, pois, dificilmente, uma variável de resposta depende exclusivamente de apenas uma variável de controle (ESBENSEN, 2012). Destarte, a análise multivariada pode ser uma análise exploratória ou confirmatória, utilizada para medir, explicar e prever as relações entre as variáveis (HAIR *et al.*, 2009). Dentre os muitos métodos disponíveis, a escolha será sempre dependente da hipótese que se almeja obter (VICINI, 2005).

2.7.2.1 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (ACP), considerada a técnica mais simples de análise multivariada de dados (ESBENSEN, 2012), é um tipo de análise fatorial utilizada com eficiência para investigar as inter-relações de um número elevado de variáveis, indicando, inclusive, as respostas responsáveis pelas maiores variações nos resultados (HAIR *et al.*, 2009; VICINI, 2005). Com auxílio de programas computacionais estatísticos, as variáveis que geraram o conjunto original de dados são reduzidas aos seus componentes principais (CPs), que, por possuírem dimensões equivalentes, geram pouca perda de informação em relação ao conjunto completo dos dados analisados (ESBENSEN, 2012; VICINI, 2005).

2.8 ACP DO PERFIL DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Desde a década de 1960, a análise multivariada é utilizada para a discriminação de cafés através da avaliação estatística dos dados do seu perfil cromatográfico, devido: (i) à complexidade da matriz biológica; e (ii) à capacidade dos métodos analíticos instrumentais em oferecer elevada quantidade de dados na detecção, simultânea ou não, das mais diversas substâncias (BIGGERS; HILTON; GIANTURCO, 1969; POWERS; KEITH, 1968).

Wada e colaboradores (1989) utilizaram ACP para caracterizar o perfil aromático e distinguir 31 amostras de café de diferentes origens, que foram classificadas em seis grupos por similaridade. Bicchi e colaboradores (1993) conseguiram diferenciar misturas de café torrado de diferentes origens e colheitas, utilizando o resultado da análise da fração volátil por CG e da análise da bebida por Clae, ambas associadas à ACP. Bicchi e colaboradores (1997) também utilizaram ACP para tipificar amostras de café torrado de diferentes variedades (e proporções de mistura), cultivos e regiões, empregando CG com amostragem por MEFS tanto para a fração volátil do pó quanto para a fase líquida da bebida preparada.

Um sistema totalmente automatizado para a análise da fração volátil de café torrado por MEFS-CG acoplada à EM foi aplicado por Mondello e colaboradores (2005), utilizando uma biblioteca de espectros construída para a identificação de flavorizantes e ACP para estudar a relação entre amostras de diferentes espécies, origens geográficas, tratamento pós-colheita e grau de torra.

Desde então, sistemas automatizados de MEFS-CG-EM para análise de COVs na fração volátil, com resultados avaliados estatisticamente por ACP, já foram empregados para diversas discriminações de amostras de café torrado, seja pela origem geográfica (PAGE; ARRUDA; FREITAS, 2017; RISTICEVIC; CARASEK; PAWLISZYN, 2008), espécie (KORHOŇOVÁ *et al.*, 2009), espécie e origem geográfica (BRESSANELLO *et al.*, 2017), tratamento pós-colheita (ARRUDA *et al.*, 2012; DE OLIVEIRA *et al.*, 2015; GONZALEZ-RIOS *et al.*, 2007), estágio de maturação e tratamento pós-colheita (ARRUDA *et al.*, 2011), cultura iniciadora para fermentação (EVANGELISTA *et al.*, 2014a, 2014b), defeitos (MANCHA AGRESTI *et al.*, 2008), tratamento de defeitos por pressão de vapor (KALSCHNE *et al.*, 2018), monitoramento do processo de torra (RUOSI *et al.*, 2012), grau de torra (RODRIGUES; HANSON; NOGUEIRA, 2012; YANG *et al.*, 2016), fermentação e grau de torra (LEE *et al.*, 2017), temperatura de torrefação e grau de torra (FRANCA *et al.*, 2009), atributos sensoriais (RIBEIRO *et al.*, 2010; RODOARTE, 2008) e adulteração (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Determinar, a partir da microextração em fase sólida, da cromatografia gasosa e da espectrometria de massas, o perfil dos compostos orgânicos voláteis presentes em grãos torrados de uma safra de café classificado como especial e avaliar a sua relação com as variáveis (i) de operação de um torrefador profissional e (ii) de avaliação sensorial profissional, utilizando abordagem quimiométrica na interpretação dos resultados.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Adequar o método cromatográfico a ser utilizado para a análise dos compostos orgânicos voláteis;
- Comparar as análises dos perfis dos compostos orgânicos voláteis obtidos neste estudo com os resultados da análise sensorial realizada em trabalho anterior (GARCIA, 2016), a fim de avaliar seu poder discriminatório de torras;
- Com base nos resultados obtidos, oferecer subsídios para o aperfeiçoamento do processo de torrefação profissional de cafés especiais.

4 METODOLOGIA

As amostras de café torrado e as respectivas caracterizações por análise sensorial, utilizadas no presente estudo, fizeram parte de uma pesquisa anterior de otimização do processo de torra realizado por Garcia (2016), do qual este autor também fez parte. O trabalho de Garcia (2016) teve como objetivo estudar a torrefação de café do ponto de vista físico-químico e sensorial, ao avaliando a interação entre variáveis de controle e de resposta de um torrefador comercial e sua influência nos atributos sensoriais.

Os grãos beneficiados empregados no experimento de Garcia (2016) foram gentilmente cedidos pelo Sítio Bela Vista, com produção situada no município de Alto Jequitibá, serra do Caparaó, Minas Gerais. Foram utilizados grãos de café Arábica obtidos na mesma colheita, preparados por via úmida (cereja descascado), com defeitos macroscópicos eliminados manualmente e seleção realizada em peneira número 16, acondicionados em embalagens plásticas transparentes contendo cerca de 500 g cada.

4.1 TORREFAÇÃO DO CAFÉ

Em março de 2016, como descrito por Garcia (2016, p. 35), grãos crus recebidos do Sítio Bela Vista foram torrados em um torrefador profissional de pequeno porte, da marca Atila, modelo 2kg Gold Plus, nas instalações da empresa fabricante do equipamento. Antes dessa etapa, em dezembro de 2015, a equipe de pesquisa do Projeto Torrefação de Café do IFRJ realizou uma visita técnica à sede da companhia, localizada no bairro Pouso Alegre, município de Manhuaçu, Minas Gerais. Na ocasião, os funcionários da empresa demonstraram todos os comandos do equipamento e suas respectivas faixas de trabalho, além da operação geral durante a torra. Assim, foram selecionadas cinco variáveis de controle para o estudo de Garcia (2016, p. 36), a saber: (i) temperatura inicial no tambor; (ii) variação da abertura do fluxo de ar na saída no tambor; (iii) velocidade de rotação do tambor; (iv) variação do fluxo (pressão) de gás combustível nos queimadores; e (v) tempo de torrefação pós-estouro dos grãos.

Segundo Garcia (2016), com base no número de variáveis selecionadas, foi então idealizado um experimento de varredura em dois níveis, perfazendo 32 ensaios de torra diferentes (torras teste), produzidos em duplicata. E devido ao tempo exigido para a execução de todo o experimento, a condução dos ensaios foi segmentada simetricamente em dois dias subsequentes. Por isso, para verificar a robustez do equipamento, do operador (mestre de torra) e das condições climáticas, foram realizadas 6 torras utilizando os mesmos ajustes operacionais (torras de controle), independente das torras teste. Dessa forma, foram

produzidas 3 torras de controle em cada um dos dois dias de trabalho, produzidas a cada oito torras teste. Nas torras de controle, o tempo pós-estouro foi registrado apenas como variável de resposta. Cada torra, controle ou teste, consumiu 500 g de grãos crus, que é a menor carga por lote (batelada) recomendada pelo fabricante (GARCIA, 2016).

Tabela 4 Matriz do experimento de Garcia (2016) com os ensaios ordenados: torras teste (1 a 32) e torras de controle (A a F).

Dia	Ensaio	Variáveis				
		Temperatura inicial (°C)	Abertura do fluxo de ar (%)	Rotação do tambor (rpm)	Rampa de gás (mbar min ⁻¹)	Tempo pós-estouro (min)
1	A	185	100	65	1	1,75
	1	160	25-50-100	40-65	1	1,00
	2	200	25-50-100	40-65	1	1,00
	3	160	25-75-100	40-65	1	1,00
	4	200	25-75-100	40-65	1	1,00
	5	160	25-50-100	65	1	1,00
	6	200	25-50-100	65	1	1,00
	7	160	25-75-100	65	1	1,00
	8	200	25-75-100	65	1	1,00
	B	185	100	65	1	1,68
	9	160	25-50-100	40-65	0,5	1,00
	10	200	25-50-100	40-65	0,5	1,00
	11	160	25-75-100	40-65	0,5	1,00
	12	200	25-75-100	40-65	0,5	1,00
	13	160	25-50-100	65	0,5	1,00
	14	200	25-50-100	65	0,5	1,00
15	160	25-75-100	65	0,5	1,00	
16	200	25-75-100	65	0,5	1,00	
C	185	100	65	1	1,50	
2	D	185	100	65	1	1,50
	17	160	25-50-100	40-65	1	2,00
	18	200	25-50-100	40-65	1	2,00
	19	160	25-75-100	40-65	1	2,00
	20	200	25-75-100	40-65	1	2,00
	21	160	25-50-100	65	1	2,00
	22	200	25-50-100	65	1	2,00
	23	160	25-75-100	65	1	2,00
	24	200	25-75-100	65	1	2,00
	E	185	100	65	1	1,45
	25	160	25-50-100	40-65	0,5	2,00
	26	200	25-50-100	40-65	0,5	2,00
	27	160	25-75-100	40-65	0,5	2,00
	28	200	25-75-100	40-65	0,5	2,00
	29	160	25-50-100	65	0,5	2,00
	30	200	25-50-100	65	0,5	2,00
31	160	25-75-100	65	0,5	2,00	
32	200	25-75-100	65	0,5	2,00	
F	185	100	65	1	1,60	

Fonte: Adaptado de GARCIA, 2016.

Os grãos torrados da primeira replicata foram acondicionados em duas embalagens metalizadas e termicamente seladas, sendo uma delas destinada à análise sensorial no trabalho de Garcia (2016) e a segunda, reservada para análise dos COVs no presente estudo. A segunda replicata, armazenada no mesmo tipo de embalagem, foi preservada como contraprova. A Tabela 4 ordena e detalha todos os ensaios realizados no experimento de Garcia (2016), com as torras teste enumeradas de 1 a 32 e as torras de controle codificadas como A, B, C, D, E e F.

4.2 ANÁLISE SENSORIAL

Tabela 5 Resultados da análise sensorial no estudo de Garcia (2016).

Amostra	Nota por atributo (média)											Nota final (média)
	Fragrância e aroma	Sabor	Retrogosto	Acidez	Corpo	Equilíbrio	Doçura	Xícara limpa	Uniformidade	Global	Defeitos	
A	7,25	7,25	7,00	7,13	7,13	7,13	10,00	10,00	10,00	7,00	0,00	79,88
B	7,13	6,88	6,75	7,00	7,13	7,00	10,00	10,00	10,00	6,88	0,00	78,75
C	7,00	7,00	6,88	7,13	7,00	6,88	10,00	10,00	10,00	7,00	0,00	78,88
D	7,13	7,13	6,88	7,25	7,00	6,88	10,00	10,00	10,00	7,13	0,00	79,38
E	7,13	7,25	7,13	7,25	7,13	7,25	10,00	10,00	10,00	7,13	0,00	80,25
F	7,13	7,13	6,88	7,13	7,13	7,25	10,00	10,00	10,00	7,13	0,00	79,75
1	7,00	7,25	7,25	7,25	7,13	7,38	10,00	10,00	10,00	7,25	0,00	80,50
2	7,25	7,25	7,13	7,25	7,25	7,38	10,00	10,00	10,00	7,13	0,00	80,63
3	7,13	7,13	7,13	7,25	7,13	7,13	10,00	10,00	10,00	7,13	0,00	80,00
4	7,00	7,00	7,00	7,13	7,00	7,00	10,00	10,00	10,00	7,00	0,00	79,13
5	7,00	7,00	7,00	7,13	7,00	7,13	10,00	10,00	10,00	7,00	0,00	79,25
6	7,13	7,13	7,13	7,25	7,13	7,25	10,00	10,00	10,00	7,13	0,00	80,13
7	7,25	7,25	7,13	7,25	7,13	7,25	10,00	10,00	10,00	7,00	0,00	80,25
8	7,25	7,13	7,13	7,25	7,00	7,13	10,00	10,00	10,00	7,13	0,00	80,00
9	6,88	7,00	6,88	7,00	6,88	7,00	10,00	10,00	10,00	6,75	0,00	78,38
10	7,25	6,75	7,13	7,13	7,00	7,25	10,00	10,00	10,00	7,13	0,00	79,63
11	7,25	7,25	7,13	7,25	7,13	7,25	10,00	10,00	10,00	7,13	0,00	80,38
12	7,25	7,13	7,00	7,13	7,13	7,25	10,00	10,00	10,00	7,13	0,00	80,00
13	7,13	7,00	6,88	7,25	7,00	6,88	10,00	10,00	10,00	7,00	0,00	79,13
14	7,13	7,00	7,13	7,13	6,88	7,00	10,00	10,00	10,00	7,00	0,00	79,25
15	7,13	7,00	7,00	7,13	7,00	7,13	10,00	10,00	10,00	7,00	0,00	79,38
16	7,25	7,25	7,00	7,25	7,13	7,25	10,00	10,00	10,00	7,13	0,00	80,25
17	6,63	6,75	6,75	6,75	7,13	6,75	10,00	10,00	10,00	6,63	0,00	77,38
18	6,25	6,13	6,00	6,13	7,13	6,13	10,00	10,00	10,00	6,00	0,00	73,75
19	6,63	6,75	6,75	6,75	7,25	6,75	10,00	10,00	10,00	6,75	0,00	77,63
20	6,75	6,63	6,25	6,50	7,13	6,38	10,00	10,00	10,00	6,50	0,00	76,13
21	6,63	6,50	6,38	6,50	7,25	6,50	10,00	10,00	10,00	6,50	0,00	76,25
22	6,75	6,88	6,88	6,88	7,13	6,88	10,00	10,00	10,00	6,75	0,00	78,13
23	6,75	6,50	6,38	6,50	7,25	6,38	10,00	10,00	10,00	6,38	0,00	76,13
24	6,63	6,63	6,25	6,25	7,13	6,25	10,00	10,00	10,00	6,25	0,00	75,38
25	6,88	6,88	6,88	6,88	7,00	6,88	10,00	10,00	10,00	6,75	0,00	78,13
26	6,63	6,63	6,63	6,63	7,25	6,63	10,00	10,00	10,00	6,38	0,00	76,75
27	6,88	6,88	6,75	6,75	7,13	6,88	10,00	10,00	10,00	6,75	0,00	78,00
28	6,88	7,00	6,88	7,00	7,25	7,00	10,00	10,00	10,00	6,75	0,00	78,75
29	6,75	6,75	6,63	6,63	7,13	6,75	10,00	10,00	10,00	6,38	0,00	77,00
30	6,88	7,00	6,88	6,88	7,13	7,00	10,00	10,00	10,00	6,75	0,00	78,50
31	7,00	7,13	7,13	7,00	7,13	7,25	10,00	10,00	10,00	7,00	0,00	79,63
32	7,00	7,13	7,00	7,00	7,00	7,13	10,00	10,00	10,00	6,88	0,00	79,13

Fonte: Adaptado de GARCIA, 2016.

Os grãos oriundos de cada ensaio de torra foram qualificados sensorialmente por dois avaliadores (*Q-Graders*), seguindo a metodologia de julgamento contida no protocolo *Cupping Specialty Coffee* da SCAA, obtendo-se, assim, notas individuais para os atributos fragrância/aroma, sabor, retrogosto, acidez, corpo, equilíbrio, doçura, xícara limpa, uniformidade, global e defeitos. As médias das notas dos dois julgadores estão apresentadas na Tabela 5 (GARCIA, 2016).

4.3 ANÁLISE QUÍMICA

No presente estudo, a fração volátil de cada amostra de café obtida nos ensaios de torra de Garcia (2016) foi analisada em triplicata por MEFS-CG-EM, com instrumentação dotada de coletor automático de amostras.

Antes, o método analítico (RISTICEVIC; CARASEK; PAWLISZYN, 2008) foi ajustado para as torras de controle, pois foram aquelas que apresentaram valor intermediário para o tempo de torra pós-estouro dos grãos, variável que, segundo Garcia (2016, p. 54), exerce maior influência nos atributos quantificados na análise sensorial. Para tal, foram efetuadas avaliações para os seguintes parâmetros analíticos e nesta ordem: coluna cromatográfica; temperatura de extração dos COVs; proporção da divisão de fluxo no injetor; formato da amostra (grão inteiro e grão moído); e massa de amostra.

4.3.1 Adequação do método cromatográfico

4.3.1.1 Coluna capilar cromatográfica

Uma vez que o café torrado possui substâncias com ampla variação de polaridade, foram testadas duas colunas disponíveis no Laboratório de Análise Instrumental do IFRJ e com fases estacionárias diferentes: uma polar (polietilenoglicol, DB-WAX) (BRESSANELLO *et al.*, 2017; DE OLIVEIRA *et al.*, 2015; PAGE; ARRUDA; FREITAS, 2017) e outra apolar (5% fenil e 95% metilpolisiloxano, HP-5ms) (FRANCA *et al.*, 2009; MANCHA AGRESTI *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2009; PETISCA *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2010; RISTICEVIC; CARASEK; PAWLISZYN, 2008; RODOARTE, 2008; RODRIGUES; HANSON; NOGUEIRA, 2012), com a seleção dependente da resolução cromatográfica.

4.3.1.2 Temperatura de extração dos COVs

Foram avaliadas as temperaturas de 40°C (DE OLIVEIRA *et al.*, 2015) e 60°C (CAPRIOLI *et al.*, 2012; EVANGELISTA *et al.*, 2014a, 2014b; PAGE; ARRUDA; FREITAS,

2017; RISTICEVIC; CARASEK; PAWLISZYN, 2008) para optar por aquela capaz de gerar a maior quantidade de COVs, mensurada, principalmente, pela altura dos picos cromatográficos.

4.3.1.3 Divisão de fluxo no injetor

As proporções 1:50 e 1:10 (RUOSI *et al.*, 2012) foram experimentadas para eleger a divisão de fluxo que, em avaliação visual do perfil cromatográfico, apresentasse maior número e altura dos picos cromatográficos, sem extrapolação do limite detectável máximo do espectrômetro de massas ou prejuízo à resolução cromatográfica.

4.3.1.4 Formato da amostra

Foram injetadas as extrações da fração volátil oriunda dos grãos inteiros (LÓPEZ-DARIAS *et al.*, 2011) e também do pó (café moído) (CAPRIOLI *et al.*, 2012; MANCHA AGRESTI *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2009, 2009; PAGE; ARRUDA; FREITAS, 2017), sendo escolhida a forma de apresentação que liberou maior quantidade de COVs.

4.3.1.5 Massa de amostra

Para avaliar a massa de amostra necessária para se obter a maior quantidade de COVs extraídos, medida pela área dos picos, sem a indesejada saturação dos sítios de interação da fibra da MEFS, foi planejada uma curva de massa para 100, 200, 300, 400 e 500 mg.

4.3.2 Análise dos COVs

4.3.2.1 Amostragem

Dois gramas dos grãos oriundos de cada ensaio de torra foram moídos durante um minuto (moagem fina) em moedor próprio para café, marca Cuisinart, modelo DCG20 (China). A amostragem de 200 mg do pó para análise da fração volátil foi realizada em triplicata para *vials* de vidro transparente, base plana, capacidade de 20 mL, selo em politetrafluoretileno (PTFE) e silicone, e tampa lacre em alumínio prateado, marca Agilent, modelo 5182-0840 (Alemanha). O Quadro 4 traz a codificação de todas as replicatas de amostras preparadas para a análise química.

Quadro 4 Codificação das triplicatas das amostras para a análise química.

Torras de controle	Torras teste			
CA1	T1 1	T9 1	T17 1	T25 1
CA2	T1 2	T9 2	T17 2	T25 2
CA3	T1 3	T9 3	T17 3	T25 3
CB1	T2 1	T10 1	T18 1	T26 1
CB2	T2 2	T10 2	T18 2	T26 2
CB3	T2 3	T10 3	T18 3	T26 3
CC1	T3 1	T11 1	T19 1	T27 1
CC2	T3 2	T11 2	T19 2	T27 2
CC3	T3 3	T11 3	T19 3	T27 3
CD1	T4 1	T12 1	T20 1	T28 1
CD2	T4 2	T12 2	T20 2	T28 2
CD3	T4 3	T12 3	T20 3	T28 3
CE1	T5 1	T13 1	T21 1	T29 1
CE2	T5 2	T13 2	T21 2	T29 2
CE3	T5 3	T13 3	T21 3	T29 3
CF1	T6 1	T14 1	T22 1	T30 1
CF2	T6 2	T14 2	T22 2	T30 2
CF3	T6 3	T14 3	T22 3	T30 3
-	T7 1	T15 1	T23 1	T31 1
-	T7 2	T15 2	T23 2	T31 2
-	T7 3	T15 3	T23 3	T31 3
-	T8 1	T16 1	T24 1	T32 1
-	T8 2	T16 2	T24 2	T32 2
-	T8 3	T16 3	T24 3	T32 3

4.3.2.2 Extração dos voláteis

O frasco, selado e lacrado, foi aquecido a 60°C com agitação a 500 rpm (sentido único) (RISTICEVIC; CARASEK; PAWLISZYN, 2008) durante 20 minutos (CAPRIOLI *et al.*, 2012; PAGE; ARRUDA; FREITAS, 2017) em coletor automático, marca CTC, modelo CombiPAL RSI 85 (Zwingen, Suíça), para liberação dos voláteis da matriz e seu equilíbrio com a fase gasosa. A microextração dos COVs foi realizada através de fibra própria para coletor automático, marca Supelco (Pensilvânia, EUA), com constituição trifásica de divinilbenzeno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), espessura do filme de 50/30 µm, recomendada para extração simultânea de compostos com diferentes funções químicas, polaridades e volatilidades, como aqueles presentes no café (ARRUDA *et al.*, 2011; FIGUEROA; VARGAS, 2016; FRANCA *et al.*, 2009; MONDELLO *et al.*, 2004; RISTICEVIC; CARASEK; PAWLISZYN, 2008). A exposição da fibra à fração volátil se deu por 30 minutos a 60°C (CAPRIOLI *et al.*, 2012; EVANGELISTA *et al.*, 2014a, 2014b).

4.3.2.3 Condições cromatográficas

Foi utilizado um cromatógrafo marca Agilent, modelo 7890A (China). A dessorção dos COVs no injetor foi realizada a 250°C por 10 minutos (FRANCA *et al.*, 2009; MANCHA AGRESTI *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2009): 5 minutos com divisão de fluxo em proporção 1:10 e 5 minutos sem divisão de fluxo (recondicionamento da fibra). A coluna utilizada foi a HP-5ms, marca Agilent (Alemanha), com 30 m de comprimento, 0,250 mm de diâmetro interno e filme com espessura de 0,25 µm. A temperatura da eluição foi iniciada em 50°C por 5 minutos, seguida de rampa de aquecimento com taxa de 5°C min⁻¹ até atingir 250°C (FRANCA *et al.*, 2009; MANCHA AGRESTI *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2009), permanecendo nessa temperatura por 20 minutos, perfazendo o total de 65 minutos de eluição cromatográfica. O gás carreador utilizado foi hélio com 99,995% de pureza (4.5) em fluxo de 1 mL min⁻¹ (FRANCA *et al.*, 2009; MANCHA AGRESTI *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2009).

4.3.2.4 Detecção e identificação dos COVs

Foi utilizado um detector espectrométrico de massas marca Agilent, modelo 5977B (EUA), com ionização por elétrons ajustada para 70 eV (FRANCA *et al.*, 2009; MANCHA AGRESTI *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2009) e analisador quadrupolo com razão massa/carga selecionada para a faixa entre 50 e 550 Th (MANCHA AGRESTI *et al.*, 2008; RIBEIRO *et al.*, 2010; RISTICEVIC; CARASEK; PAWLISZYN, 2008; RODRIGUES; HANSON; NOGUEIRA, 2012). As temperaturas da interface CG-EM, da fonte de íons e do analisador foram estabelecidas, respectivamente, em 230, 230 e 150°C.

Os COVs foram identificados por concordância maior que 75% com os espectros de massas presentes na biblioteca do *National Institute of Standards and Technology (NIST)*, versão 08 (NIST, 2008), e pelo índice de retenção linear (IRL) correspondente, utilizando-se uma curva de calibração de uma série homóloga de *n*-alcanos (C6-C32) (RIBEIRO *et al.*, 2010; RODRIGUES; HANSON; NOGUEIRA, 2012) e comparando com valores tabelados no *NIST Chemistry WebBook, SRD 69* (NIST, 2017).

4.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Para testar o poder discriminatório da análise dos COVs em relação às variáveis de controle do torrefador e permitir a sua comparação com a análise sensorial, os dados obtidos pelas respectivas análises (química e sensorial) foram avaliados por ACP, com os

gráficos correspondentes gerados em escalas de ajuste automático com o apoio do programa The Unscrambler X, versão 10.5 (CAMO, 2017).

Para simplificação da grafia, adota-se no texto desta dissertação a expressão “ACP da análise sensorial” para designar a ACP com os dados gerados pela análise sensorial do estudo de Garcia (2016). De forma análoga, utiliza-se “ACP da análise química” para expressar a ACP com os resultados obtidos na análise química do presente estudo.

4.4.1 Análise de dados atípicos

Os dados atípicos (*outliers*) da análise sensorial ou da análise química foram identificados através: (i) do gráfico de influência (*influence plot*), com intervalo de confiança de 95%, quando percebido o afastamento demasiado da replicata (ou amostra) no sentido dos dois quadrantes situados na porção direita, em especial o superior; (ii) do gráfico de escores (*scores plot*), quando percebido o afastamento demasiado da replicata (ou amostra) em relação ao agrupamento de replicatas ou do conjunto total de amostras analisadas. Toda suspeita de atipicidade de dados foi confirmada pela realização e avaliação de nova ACP da qual os respectivos dados atípicos foram previamente excluídos.

4.4.2 ACP da análise sensorial

As médias das notas dos dois avaliadores para as torras de interesse na análise sensorial do estudo de Garcia (2016) (Tabela 5), excluída a nota final, foram inseridas em uma única planilha, que foi, então, utilizada para a ACP. Os agrupamentos de amostras foram visualmente identificados no gráfico de escores. Já o gráfico de pesos (*loading plot*), quando comparado diretamente com o gráfico de escores correspondente, foi utilizado para avaliar a influência relativa dos atributos para a segregação das amostras.

4.4.3 ACP da análise química

Todos os cromatogramas gerados na análise dos COVs tiveram seus picos cromatográficos alinhados entre si pelo tempo de retenção. As áreas correspondentes a cada pico de COV nas torras de interesse foram inseridas em planilha única, a partir da qual foi realizada a ACP com normalização das áreas. Os grupos de replicatas foram segregados por avaliação visual do gráfico de escores. Já o gráfico de pesos, quando comparado ao gráfico de escores correspondente, foi utilizado para avaliar a influência relativa dos COVs para a segregação das amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE QUÍMICA

5.1.1 Adequação do método cromatográfico

A Figura 16 traz a sequência de testes realizados na avaliação dos parâmetros cromatográficos para o ajuste do método analítico.

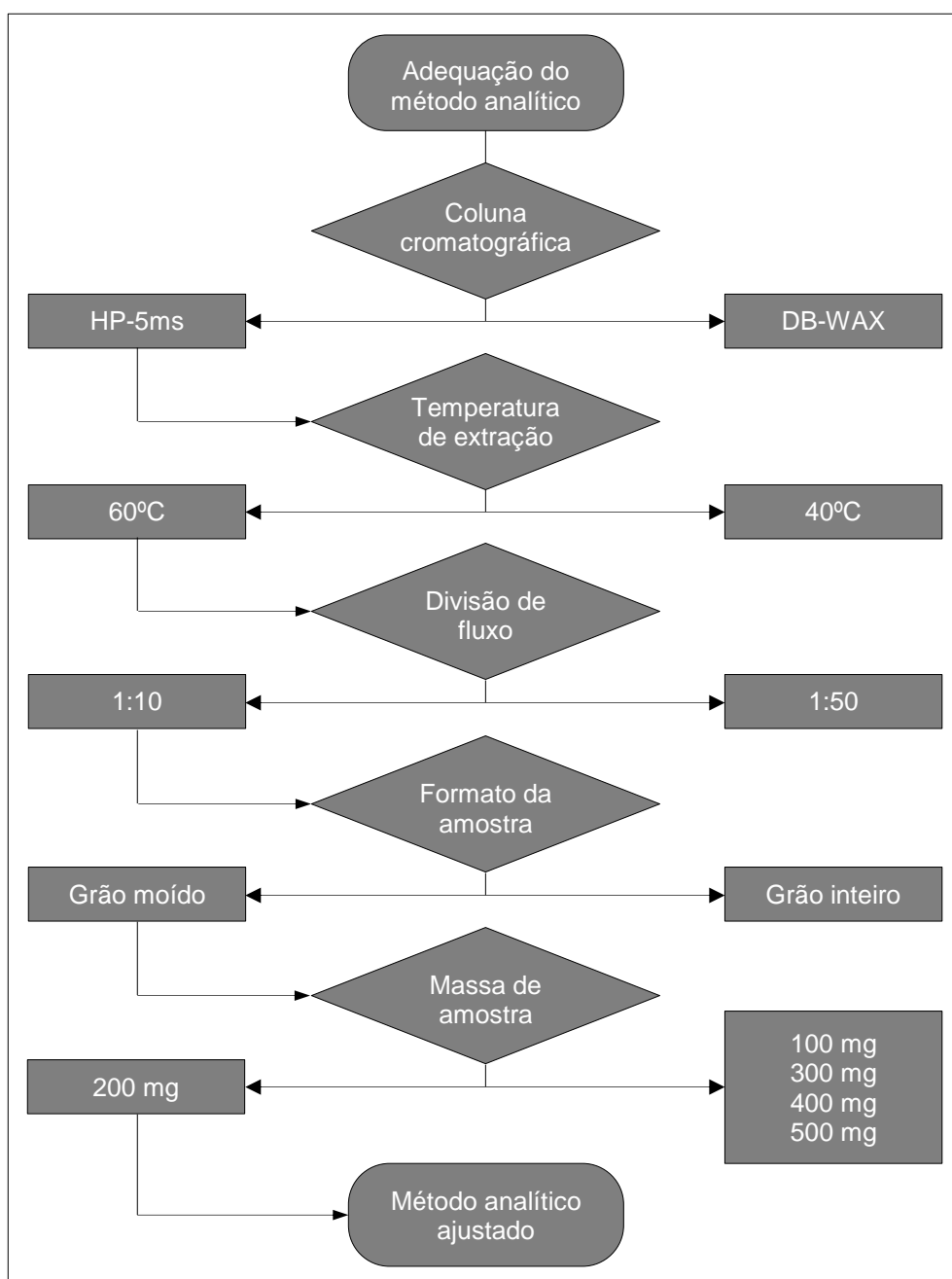


Figura 16 Sequência de testes realizados para adequação do método analítico.

Os cromatogramas incluídos na Figura 17 representam as eluições testadas para as colunas DB-WAX (Figura 17.A), com separação de 58 picos, e HP-5ms (Figura 17.B), que apresentou 54 picos cromatográficos. A pequena diferença de resolução entre as colunas disponíveis e o considerável sangramento na DB-WAX a partir dos 37 minutos (168°C) de eluição – estágio terminal da sua vida útil –, levaram à escolha da HP-5ms para o método de separação dos COVs.

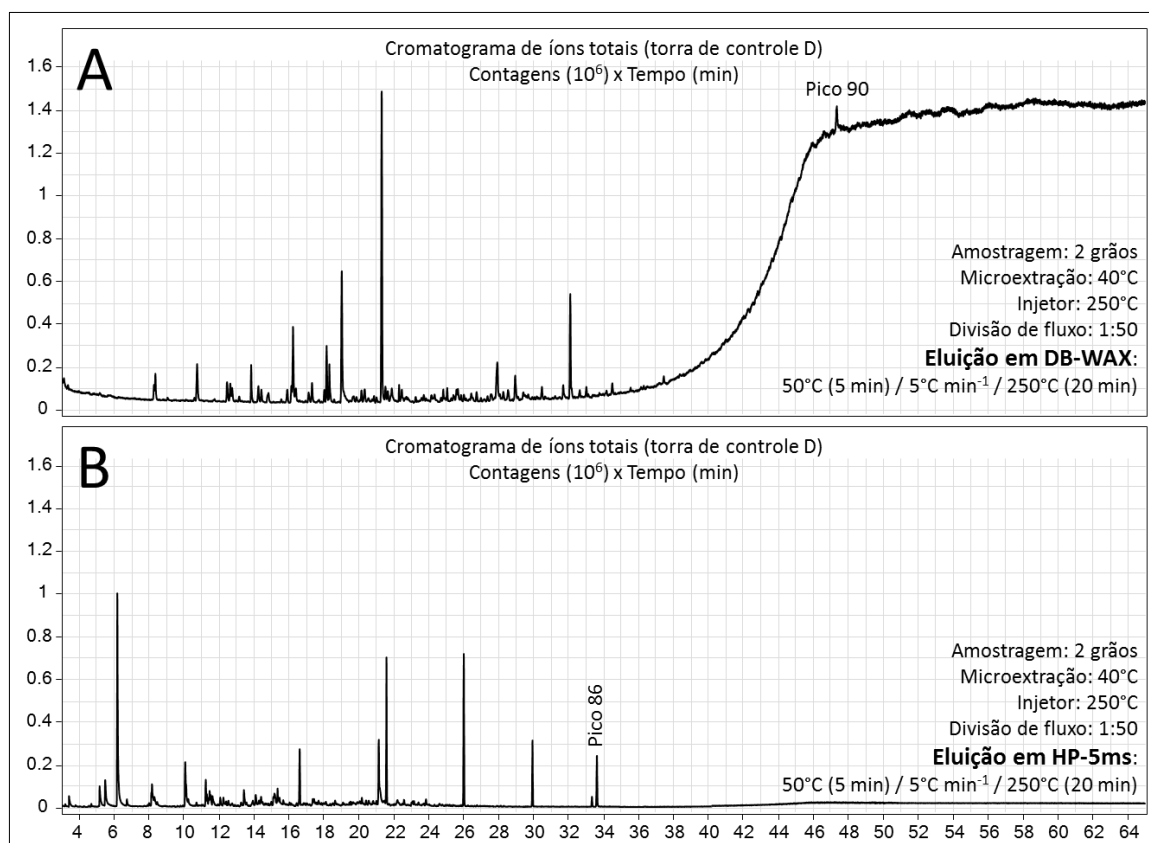


Figura 17 Cromatogramas do teste das colunas (A) DB-WAX e (B) HP-5ms.

As diferentes temperaturas de microextração dos COVs, 40 e 60°C, apesar de não alterarem, significativamente, a quantidade de substâncias detectadas (54 x 56), produziram relevante diferença nas suas concentrações, uma vez que a elevação da temperatura altera o equilíbrio dos compostos voláteis entre as duas fases: sólida e gasosa. Esse contraste pode ser visualizado nos dois cromatogramas, Figura 18.A e Figura 18.B, onde os picos contidos no cromatograma obtido pela extração a 60°C possuem, comparativamente, alturas mais elevadas, definindo, assim, a temperatura para microextração dos COVs.

Os resultados das proporções experimentadas para a divisão de fluxo, 1:50 e 1:10, estão ilustrados, respectivamente, nos cromatogramas da Figura 19.A e da Figura 19.B. A seleção da proporção 1:10 encontra fundamento na maior quantidade (70 contra 54) e altura dos picos cromatográficos, resolvidos sem extrapolação do limite superior de detecção.

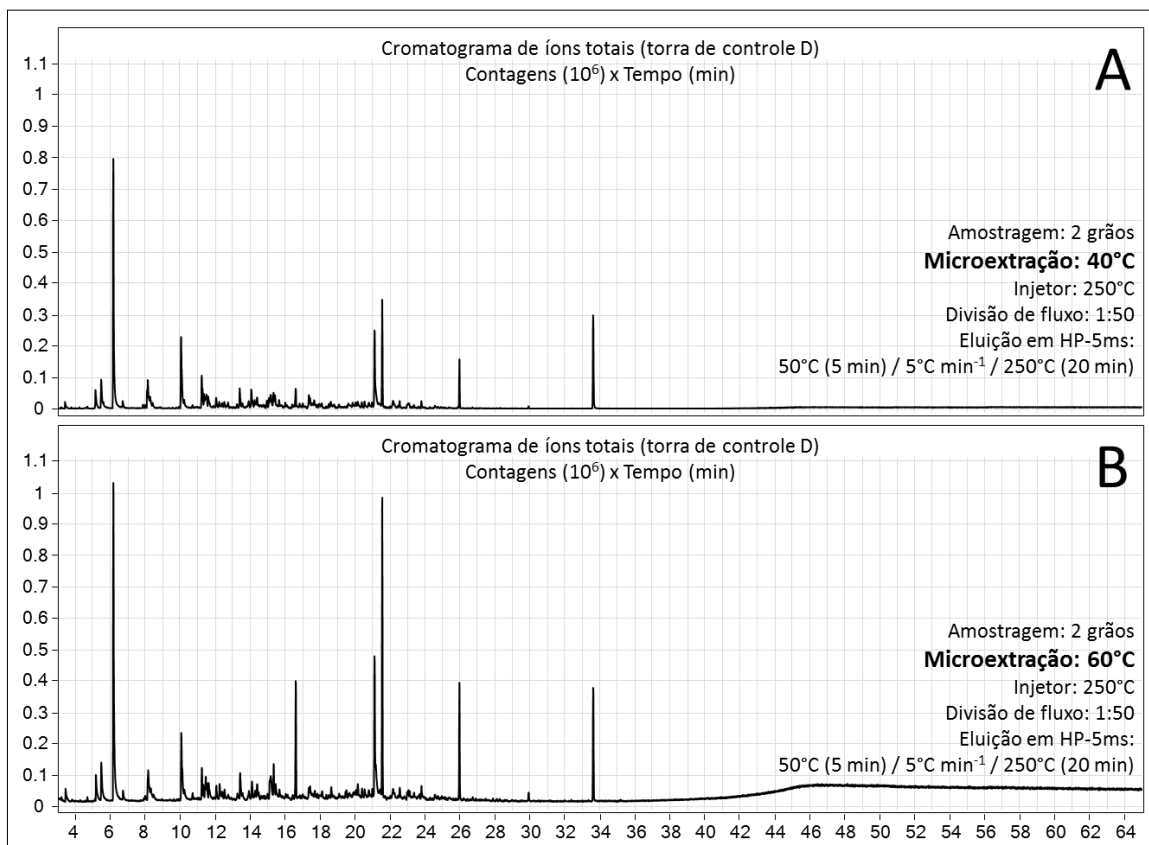


Figura 18 Cromatogramas do teste das temperaturas de (A) 40°C e (B) 60°C para a microextração.

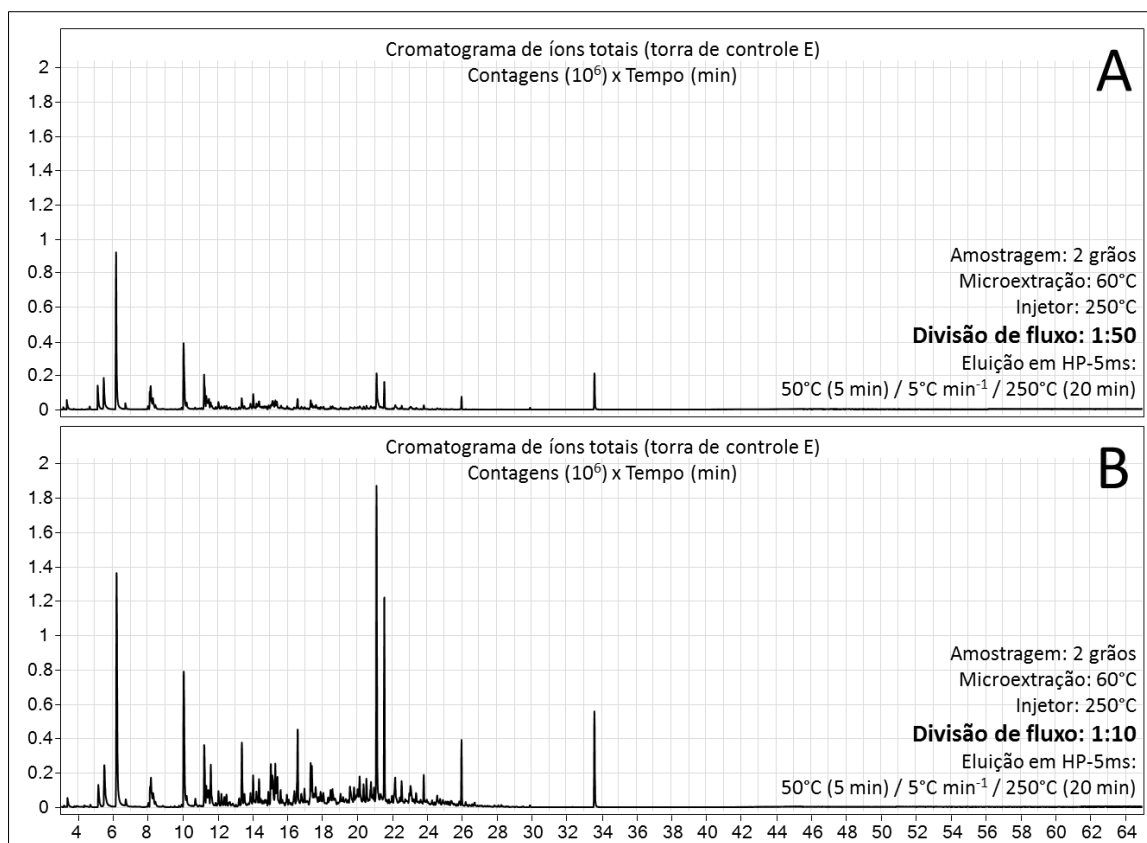


Figura 19 Cromatogramas do teste das divisões de fluxo (A) 1:50 e (B) 1:10.

Os cromatogramas apresentados na Figura 20 são resultantes das microextrações realizadas a partir da fração volátil oriunda diretamente dos grãos de café – que apresentou 50 picos (Figura 20.A) – e dos grãos de café moídos por um minuto – que chegou a 65 picos (Figura 20.B) –, demonstrando que a moagem é de suma importância para maior e mais uniforme liberação dos COVs e a sua subsequente extração para a análise cromatográfica. A explicação está na quebra dos interstícios da estrutura do grão durante a moagem, que favorece a liberação das substâncias de menor temperatura de ebulição para a fração volátil.

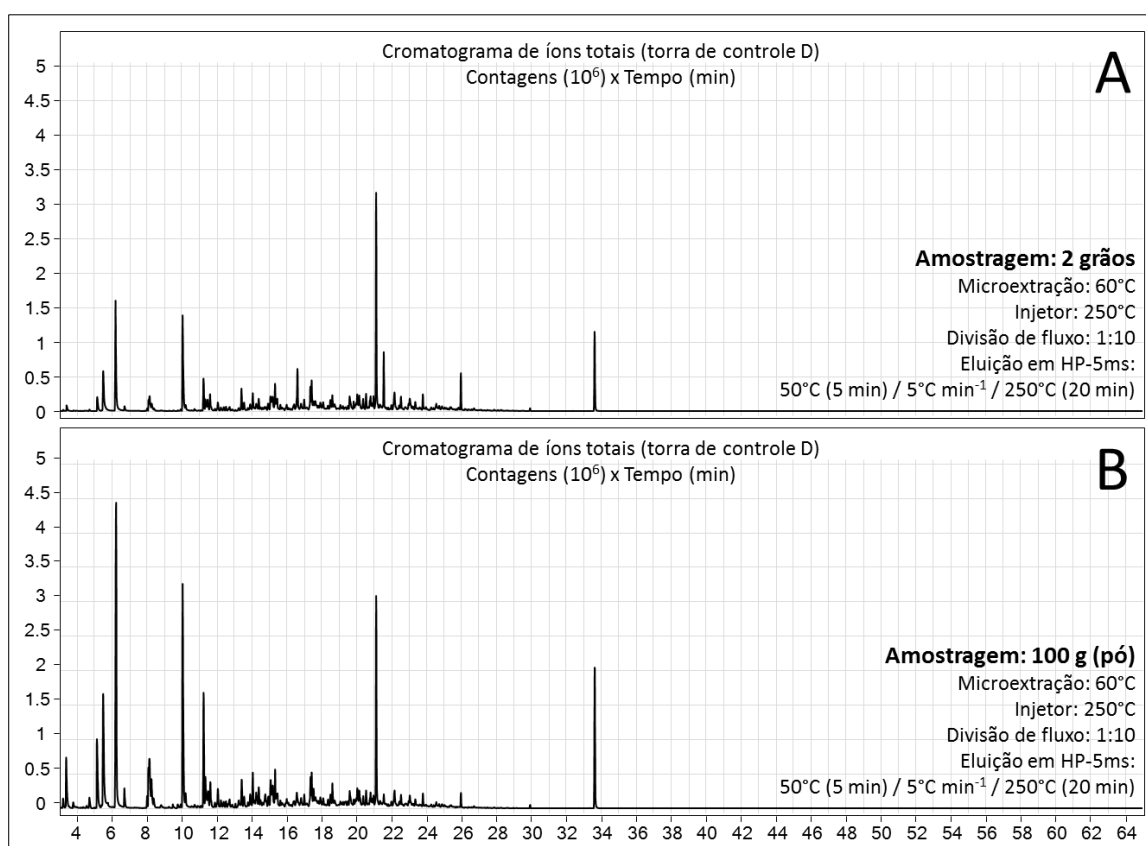


Figura 20 Cromatogramas do teste das apresentações da amostra em (A) grãos inteiros e (B) grãos moídos.

A análise da distribuição granulométrica do café moído foi realizada por via seca, através de um analisador de partículas por difração de laser, marca Beckman Coulter, modelo LS 200 (EUA). O gráfico da Figura 21 ilustra o resultado dessa análise com a distribuição de tamanho dos grãos torrados e moídos, que apresentou diâmetro médio de $403,5 \pm 3,6 \mu\text{m}$ e mediana (d_{50}) em $657,4 \mu\text{m}$. Além disso, 10% (v/v) das partículas exibiu diâmetro menor que $48,7 \mu\text{m}$, enquanto que 90% não alcançou o máximo de $884,0 \mu\text{m}$. Tais resultados indicam que a moagem realizada pode ser classificada como fina (ANDUEZA; DE PEÑA; CID, 2003; BAPTESTINI *et al.*, 2017; VON BLITTERSDORFF; KLATT, 2017).

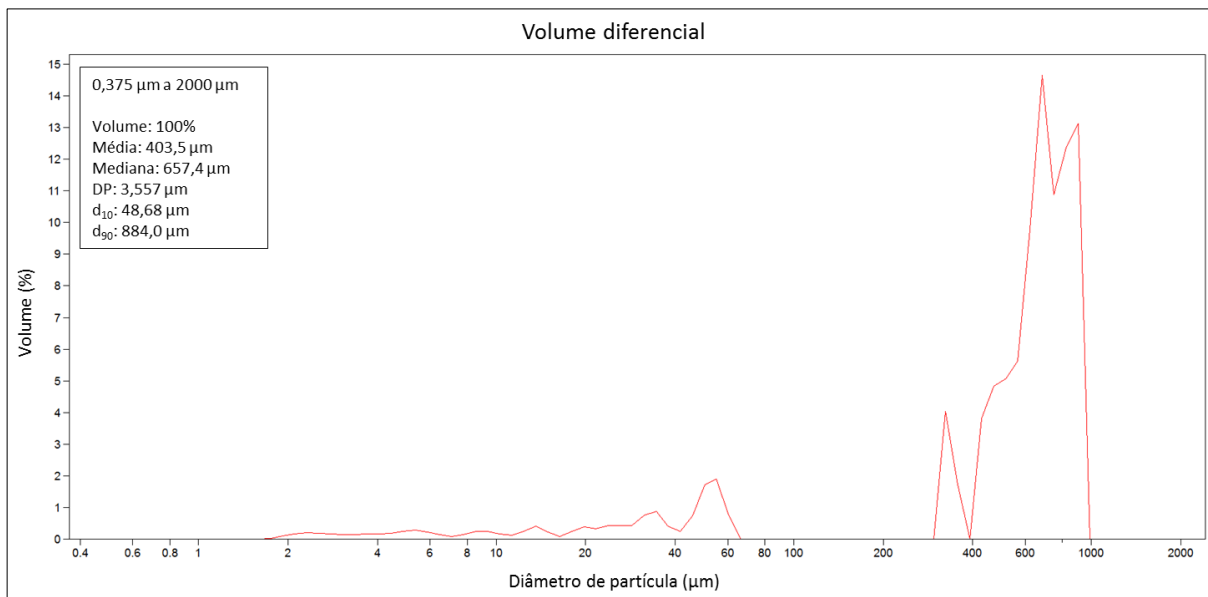


Figura 21 Granulometria do café torrado e moído.

A Figura 22 exibe a curva produzida para a determinação da massa de pó de café utilizada na obtenção dos perfis cromatográficos. A curva contém os dez perfis de massa correspondentes aos picos com as maiores áreas e é possível visualizar a elevação das concentrações das substâncias, representadas pelas áreas correspondentes, quando a massa de 100 g passa para 200 g. A partir de então, as áreas dos picos da maioria das substâncias decaem de forma desproporcional em decorrência da ocupação de todos os sítios de interação da fibra e a consequente competição dos COVs por esses sítios. Optou-se, então, pela massa de 200 g de pó de café, que foi utilizada como matriz para a formação da fração volátil.

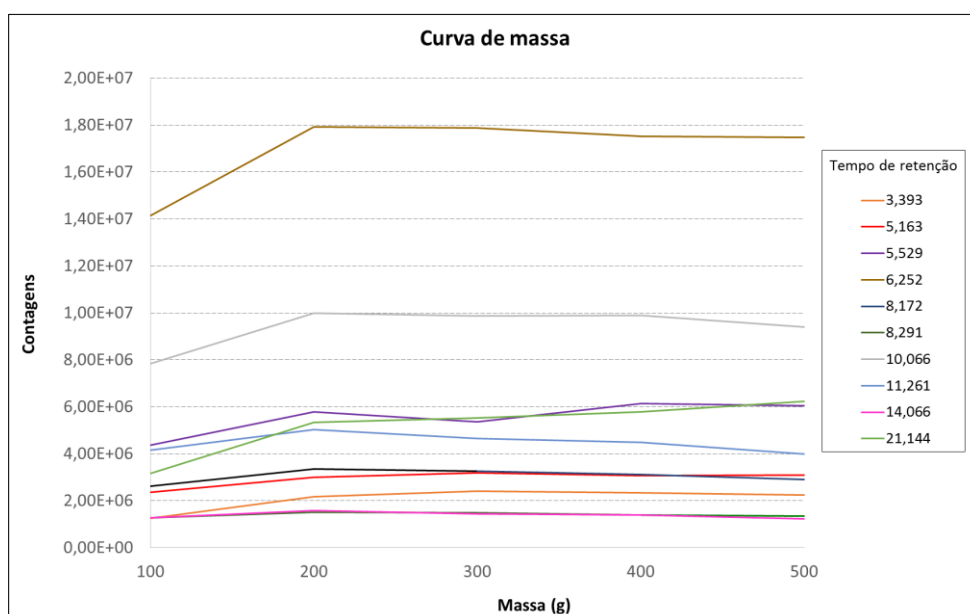


Figura 22 Curva do teste de massa de amostra utilizada para a formação da fração volátil.

A adequação do método cromatográfico mostrou-se importante por elevar o número de COVs detectados nas amostras, maximizando suas respostas e, conseqüentemente, reduzindo suas variabilidades, o que é corroborado pelo descarte reduzido de replicatas nas ACPs realizadas neste estudo e com a manutenção de todas as amostras, o que será discutido posteriormente na subseção 5.2.1.

5.1.2 Análise dos COVs

Foram detectados 108 diferentes COVs considerando a fração volátil de todas as amostras analisadas de grãos de café torrado e moído. Os cálculos das áreas percentuais médias dos respectivos picos cromatográficos, resultantes por triplicata de amostra, estão registrados no ANEXO A. A tentativa de identificação desses COVs está consignada no ANEXO B, realizada pela concordância com a biblioteca *NIST 08*, avaliada pelos índices de similaridade estrutural (*Match* e *R. Match*), e em consonância com o IRL tabelado para colunas apolares no *NIST Chemistry WebBook*.

Os 20 COVs com maior contribuição para a diferenciação das amostras (ver subseção 5.2.3.4) distribuíram-se ao longo de toda a corrida cromatográfica, com 9 substâncias entre os 10 picos com as maiores áreas percentuais do cromatograma médio, equivalendo a 55% da sua área total (ver ANEXO A). A Tabela 6 apresenta a lista desses 20 COVs e seus respectivos t_R (min), dentre os quais foram identificados nove furanos, duas pirazinas, dois fenóis, duas piridinas, um pirrol, além de maltol e cafeína. Dez dessas substâncias são reconhecidas como flavorizantes do café e cinco delas estão entre seus odorantes mais potentes (AMANPOUR; SELLI, 2015; BRESSANELLO *et al.*, 2017; CAPRIOLI *et al.*, 2012; PICCINO *et al.*, 2014; SUNARHARUM; WILLIAMS; SMYTH, 2014; YERETZIAN, 2017; YANG *et al.*, 2016).

Pirazinas, furanos, pirróis, piridinas, e fenóis estão entre os grupos de COVs encontrados em maior número na fração volátil de grãos de café Arábica torrados (LEE *et al.*, 2017). Os furanos são formados, principalmente, pela pirólise dos carboidratos (POISSON *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2009), sendo responsáveis pela cor e sabor de açúcar e malte torrados (caramelo) (PICCINO *et al.*, 2014; YERETZIAN, 2017). Já as pirazinas são geradas, em sua maioria, por aminoácidos e compostos carbonílicos através da reação de *Maillard* e da degradação de *Strecker* (POISSON *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2009), proporcionando aromas de nozes, terra, verde e assado à bebida (FLAMENT, 2002; SUNARHARUM; WILLIAMS; SMYTH, 2014).

.Os fenóis têm origem na hidrólise dos ácidos clorogênicos (CLIFFORD, 1985; POISSON *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2009) e estão associados ao aroma defumado (fenólico) (AKIYAMA *et al.*, 2007; YERETZIAN, 2017). As piridinas advêm, em grande parte,

da termodegradação da trigonelina (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; POISSON *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2009) e estão relacionadas ao sabor indesejável de fumaça e queimado (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; FLAMENT, 2002). As cetonas são provenientes da autoxidação dos lipídeos (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; POISSON *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2009) e resultam em aroma frutado, oleoso, amanteigado, de mofo e de nozes (AMANPOUR; SELLI, 2015; SUNARHARUM; WILLIAMS; SMYTH, 2014; YANG *et al.*, 2016; YERETZIAN, 2017).

Tabela 6 Vinte COVs com maior contribuição para a diferenciação das amostras de café.

Ordem	t _R (min)	COV	Característica sensorial no café	Notas sensoriais
1	6,252	Álcool furfurílico	Odorante potente	Doce, pão assado, caramelo
2	10,066	5-Metil furfural	Flavorizante	Caramelo, amêndoa torrada
3	5,529	Furfural	Flavorizante	Doce, amadeirado, pão assado, caramelo, amêndoa
4	33,633	Cafeína	-	-
5	21,144	4-Vinil guaiacol	Odorante potente	Picante, madeira seca, amendoim torrado, cravo, floral
6	11,685	2-Propanoil furano	-	-
7	11,638	2-Formil pirrol	-	-
8	3,393	Piridina	Odorante potente	Amargo, adstringente, assado, queimado, peixe
9	5,163	2-Metil pirazina	Flavorizante	Noz, torrado, chocolate
10	20,998	5-Acetoximetil-2-furaldeído	-	-
11	18,632	5-Hidroximetil furfural	-	-
12	20,178	4-Etil guaiacol	Odorante potente	Picante, fumado, bacon, fenólico, cravo
13	8,172	2-Acetil furano	Flavorizante	Noz, doce, frito
14	15,088	Maltol	-	-
15	12,074	1-Acetil-1,4-diidropiridina	-	-
16	14,845	(Desconhecido)	-	-
17	15,343	2-Acetil-3-metil pirazina	-	-
18	19,961	(Desconhecido)	-	-
19	20,827	Éter difurfurílico	Flavorizante	Noz, terra, torrado
20	11,261	Acetato de furfurila	Odorante potente	Frutado

Pirróis e maltol são também originados na reação de *Maillard* (POISSON *et al.*, 2017; YERETZIAN, 2017), propiciando os aromas amadeirado, nozes, torrado e fumaça para os pirróis (PICCINO *et al.*, 2014; YERETZIAN, 2017) e caramelo para o maltol (FLAMENT, 2002). A cafeína não sofre alteração química durante a torrefação, mas sublima em 178°C (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; PIETSCH, 2017).

Álcool furfurílico é um odorante potente do café (AMANPOUR; SELLI, 2015; PICCINO *et al.*, 2014). Destaca-se como um dos COVs de maior concentração nos grãos de café Arábica em diversos graus de torrefação (AKIYAMA *et al.*, 2007, 2008; AMANPOUR; SELLI, 2015; CHEONG *et al.*, 2013; KORHOŇOVÁ *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2017; LÓPEZ-

GALILEA *et al.*, 2006; MOON; SHIBAMOTO, 2009; NASCIMENTO; MORAIS; ROCHA, 2003; PICCINO *et al.*, 2014), principalmente em torra média, e com a variação da concentração nas demais graduações de torra dependente da origem do grão (LEE *et al.*, 2017; MOON; SHIBAMOTO, 2009; NASCIMENTO; MORAIS; ROCHA, 2003). Foi o COV que apresentou a maior área percentual em todas as amostras analisadas, com valores mais elevados (média de 20,0%) para as torras de controle – obtidas com tempo médio de 1,6 minuto para o pós-estouro –, seguidas das torras teste com 2 minutos pós-estouro (média de 19,0%).

Furfural e 5-metil furfural também são flavorizantes (SUNARHARUM; WILLIAMS; SMYTH, 2014; YERETZIAN, 2017) encontrados em grande quantidade nos grãos torrados de café e na bebida preparada (AKIYAMA *et al.*, 2007, 2008; AMANPOUR; SELLI, 2015; CHEONG *et al.*, 2013; KORHOŇOVÁ *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2017; LÓPEZ-GALILEA *et al.*, 2006; MOON; SHIBAMOTO, 2009; NASCIMENTO; MORAIS; ROCHA, 2003; PICCINO *et al.*, 2014). 5-Metil furfural foi o segundo COV mais abundante na fração volátil das amostras analisadas, com 12,0% da área total do cromatograma médio das torras de controle e 10,1% nas torras com 1 minuto pós-estouro. Furfural foi a substância com o terceiro maior poder discriminatório no presente estudo, apresentando valor médio de área percentual mais elevado para as torras de controle (6,4%) e para as torras com 1 minuto pós-estouro (6,2%).

2-Acetil furano é outro COV do café (AKIYAMA *et al.*, 2007; AMANPOUR; SELLI, 2015; CHEONG *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2017; VIEGAS; BASSOLI, 2007) destacado como flavorizante (LÓPEZ-GALILEA *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2016), que representa entre 0,5 a 2,8% da sua fração volátil (LÓPEZ-GALILEA *et al.*, 2006; MOON; SHIBAMOTO, 2009). Neste estudo, 2-acetil furano alcançou 3,7% do cromatograma médio das torras de controle e 3,2% nas torras com 1 minuto pós-estouro.

Acetato de furfurila é mais um odorante potente do café (AMANPOUR; SELLI, 2015) e se apresenta nas mais diversas concentrações (AKIYAMA *et al.*, 2007, 2008; CAPRIOLI *et al.*, 2012; CHEONG *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2017; LÓPEZ-GALILEA *et al.*, 2006; MOON; SHIBAMOTO, 2009; NASCIMENTO; MORAIS; ROCHA, 2003). Para as amostras investigadas neste estudo, representou 4,5% da fração volátil tanto das torras de controle, quanto das torras com 1 minuto pós-estouro, além de 4,8% nas torras com 2 minutos pós-estouro.

2-Propanoil furano é um COV encontrado em menor proporção nos grãos de café (LEE *et al.*, 2017). Apesar de ter sido detectado apenas nas amostras de torras teste, com média de 1,2% para as torras com 2 minutos pós-estouro e 0,2% para as torras com 1 minuto, foi o sexto COV mais importante para a diferenciação das amostras. 5-Hidroximetil furfural (HMF), por sua vez, está presente no café em diversas concentrações (AMANPOUR; SELLI, 2015; CHEONG *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2017; MOON; SHIBAMOTO,

2009) e alcançou, na fração volátil dos grãos de café analisados, 1,0% da área do cromatograma médio das torras teste com 1 minuto pós-estouro e 0,6% das torras de controle. 5-Acetoximetil-2-furaldeído já foi isolado em extratos de café (MARKES INTERNATIONAL, 2016) e apresentou, neste estudo, média de 0,9% das áreas nas torras de controle e 0,3% nas torras com 1 minuto pós-estouro.

Éter difurfurílico e 2-metil pirazina são dois flavorizantes do café (YANG *et al.*, 2016), observados na sua fração volátil com concentrações entre 0,1 e 1,0% para éter difurfurílico e 3,5 a 5,9% para 2-metil pirazina (LÓPEZ-GALILEA *et al.*, 2006; NASCIMENTO; MORAIS; ROCHA, 2003). Nas amostras testadas, o teor médio de 2-metil pirazina foi maior nas torras de controle (3,8%) do que nas torras teste – 3,1% para 1 minuto pós-estouro 2,9 para 2 minutos pós-estouro –, enquanto que éter difurfurílico apresentou, respectivamente, 0,7%, 0,7% e 1,2%.

2-Acetil-3-metil pirazina foi encontrada por Cheong e colaboradores (2013) em pequenas quantidades em um estudo com três diferentes cultivares de café Arábica de quatro origens asiáticas. Já nas amostras de café do Sítio Bela Vista, analisadas neste estudo, a substância equivaleu a 1,8% em área no cromatograma médio das torras com 1 minuto pós-estouro e 1,5% nas torras de controle.

4-Vinil guaiacol e 4-etil guaiacol são dois odorantes potentes do café (AMANPOUR; SELLI, 2015; PICCINO *et al.*, 2014; YERETZIAN, 2017) presentes em concentrações intermediárias no perfil dos COVs, com maior destaque para o primeiro (AKIYAMA *et al.*, 2007, 2008; AMANPOUR; SELLI, 2015; CHEONG *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2017; LÓPEZ-GALILEA *et al.*, 2006; MOON; SHIBAMOTO, 2009; PICCINO *et al.*, 2014). 4-Vinil guaiacol foi a quinta mais importante substância discriminatória neste estudo e apresentou áreas percentuais médias maiores para as torras teste, com 7,0% (1 minuto pós-estouro) e 6,2% (2 minutos pós-estouro), enquanto 4-etil guaiacol alcançou 1,2% nas torras com 2 minutos pós-estouro e 0,7%, tanto para as torras com 1 minuto como para as torras de controle.

Piridina é outro odorante potente do café (AMANPOUR; SELLI, 2015; SUNARHARUM; WILLIAMS; SMYTH, 2014), presente nos grãos em concentrações variadas (AKIYAMA *et al.*, 2007, 2008; AMANPOUR; SELLI, 2015; CHEONG *et al.*, 2013; LÓPEZ-GALILEA *et al.*, 2006; NASCIMENTO; MORAIS; ROCHA, 2003; PICCINO *et al.*, 2014), mas diretamente proporcionais ao tempo de torra (LEE *et al.*, 2017; MOON; SHIBAMOTO, 2009). Representou 1,3% do cromatograma médio das torras com 1 minuto pós-estouro e, respectivamente, 2,9% e 2,4% para as torras de controle e as torras com 2 minutos pós-estouro. Já a substância 1-Acetil-1,4-diidropiridina, formada no café a partir de temperaturas próximas a 225°C (ARKADAŞ, 2018), chegou a 1,0% dos COVs no cromatograma médio das torras com 1 minuto pós-estouro e 0,9% nas torras de controle.

A cafeína teve grande importância na diferenciação das amostras, apresentando as maiores áreas nos perfis das torras testes, 4,4% para 1 minuto pós-estouro e 2,3% para 2 minutos pós-estouro, e apenas 0,5% nas torras de controle.

2-Formil pirrol está presente no perfil de COVs do café (AMANPOUR; SELLI, 2015; CHEONG *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2017; LÓPEZ-GALILEA *et al.*, 2006; MOON; SHIBAMOTO, 2009; PICCINO *et al.*, 2014), com maior expressão em torras médias e claras (LEE *et al.*, 2017; MOON; SHIBAMOTO, 2009). Neste estudo, as torras de controle e as torras com 1 minuto pós-estouro obtiveram as maiores áreas percentuais, com médias de 2,0% e 1,2% respectivamente.

Maltol é também encontrado na fração volátil do café (AMANPOUR; SELLI, 2015; CHEONG *et al.*, 2013; PICCINO *et al.*, 2014), em concentrações que variam entre 1,0 e 6,8% (MOON; SHIBAMOTO, 2009). Apresentou, nesta pesquisa, pequena diferença entre as torras de controles, com média de 1,5%, e as torras teste com 1 e 2 minutos pós-estouro, com médias de 1,2% e 1,9% respectivamente.

5.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Apesar de não haver consenso na literatura, o critério de Kaiser (1960) é um dos métodos mais utilizados para a determinação do número de componentes principais na avaliação da ACP, que considera todos os CPs consecutivos com autovalores superiores a 1 (HAIR *et al.*, 2009). A variância explicada acumulada desses CPs assume valores acima de 70% (VICINI, 2005). Porém, o critério de Kaiser é eficiente apenas para análises com número de variáveis entre 20 e 50 (TABACHNICK, 2012).

A análise sensorial do café possui somente 11 variáveis (atributos, ver Quadro 2), que estão associadas ao total de 418 dados (média das notas dos dois avaliadores) para as 38 amostras de café no estudo de Garcia (2016). Já a análise química para as mesmas amostras, realizadas no presente estudo, envolve um total de 108 variáveis (picos cromatográficos) presentes em 114 replicatas investigadas, totalizando 12.312 dados (área ou ausência dos picos cromatográficos). Ou seja, o número total de variáveis das análises exploradas neste estudo é inferior ao limite mínimo de 20 (análise sensorial) ou bastante superior ao limite máximo de 50 (análise química) para os quais o critério de Kaiser é indicado. Sendo assim, optou-se pela inclusão apenas dos dois primeiros componentes principais (CP-1 e CP-2) de cada ACP, uma vez que demonstraram ser suficientes para distinguir agrupamentos e sintetizar mais de 60% da variabilidade dos dados válidos da análise química – que possui maior número de variáveis –, e mais de 80% dos dados da análise sensorial do estudo de Garcia (2016) – que possui poucas variáveis avaliadas.

5.2.1 Análise de dados atípicos

As Figuras 23 e 24 apresentam, respectivamente, o gráfico de escores e o gráfico de influência para a ACP com todos os dados gerados na análise química.

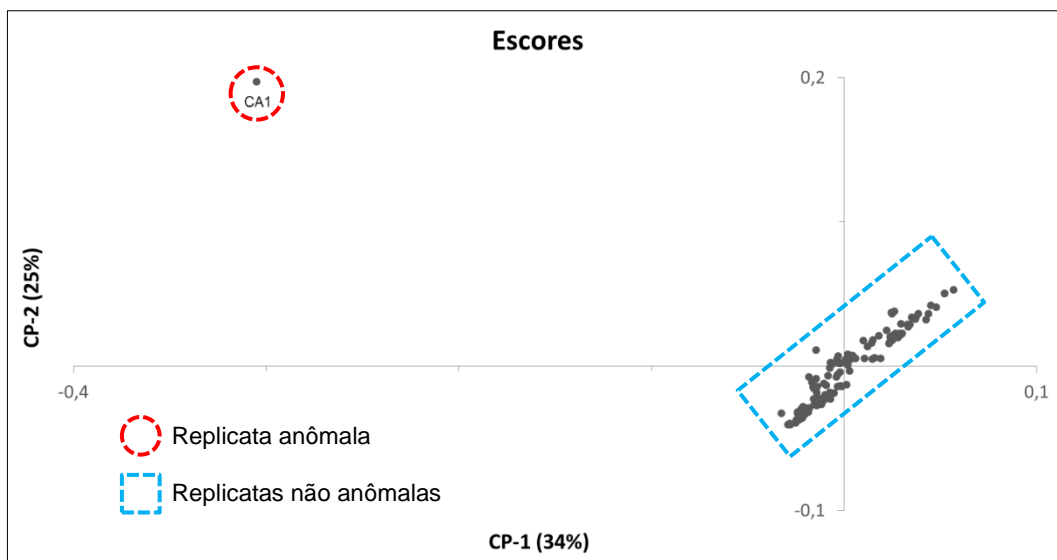


Figura 23 Gráfico de escores da ACP da análise química para as 114 replicatas e os 108 picos cromatográficos.

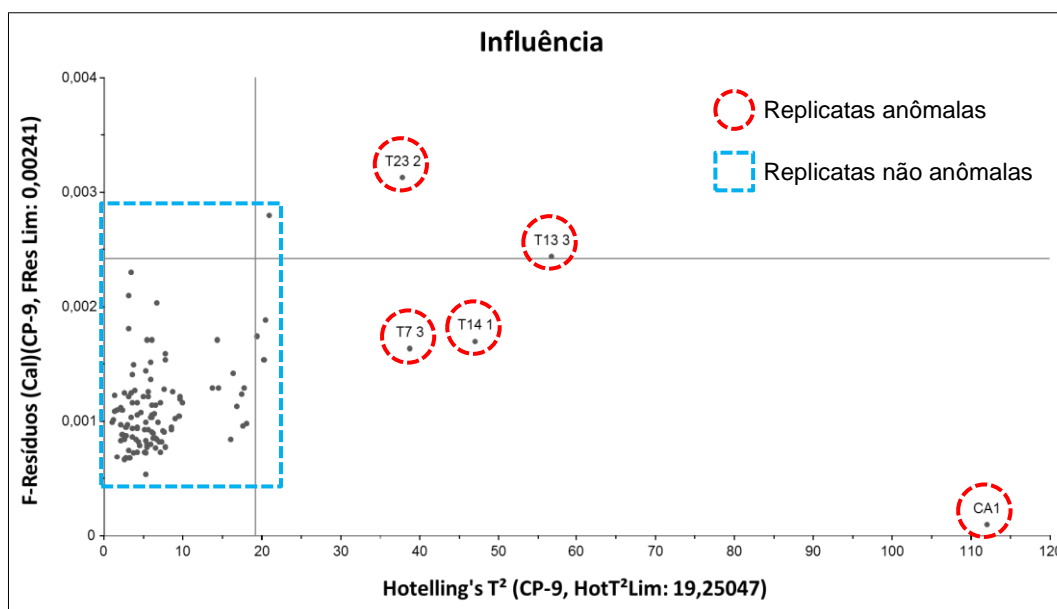


Figura 24 Gráfico de influência da ACP da análise química para as 114 replicatas e os 108 picos cromatográficos.

Estão destacadas com círculos na cor vermelha as replicatas consideradas anômalas, determinadas assim pelo seu demasiado afastamento em relação às demais replicatas analisadas, que são os conjuntos realçados com retângulos na cor azul. A identificação das replicatas anômalas levou à exclusão dos seus respectivos

cromatogramas, ou seja, das áreas percentuais dos picos cromatográficos (dados atípicos). Portanto, foram suprimidas deste estudo uma replicata de uma amostra das torras de controle (CA1) e quatro replicatas de quatro diferentes amostras das torras teste (T7 3, T13 3, T14 1 e T23 2) (conforme codificação apresentada no Quadro 4), que juntas representam pouco mais de 4% do total de replicatas analisadas.

Não foram encontrados dados atípicos na ACP com todos os dados gerados na análise sensorial, uma vez que não há afastamento demasiado de amostras em relação aos maiores agrupamentos, o que pode ser verificado no gráfico de escores da Figura 25 e no gráfico de influência da Figura 26. Por consequência, foram mantidas para este estudo todas as notas individuais de avaliação sensorial geradas no trabalho de Garcia (2016).

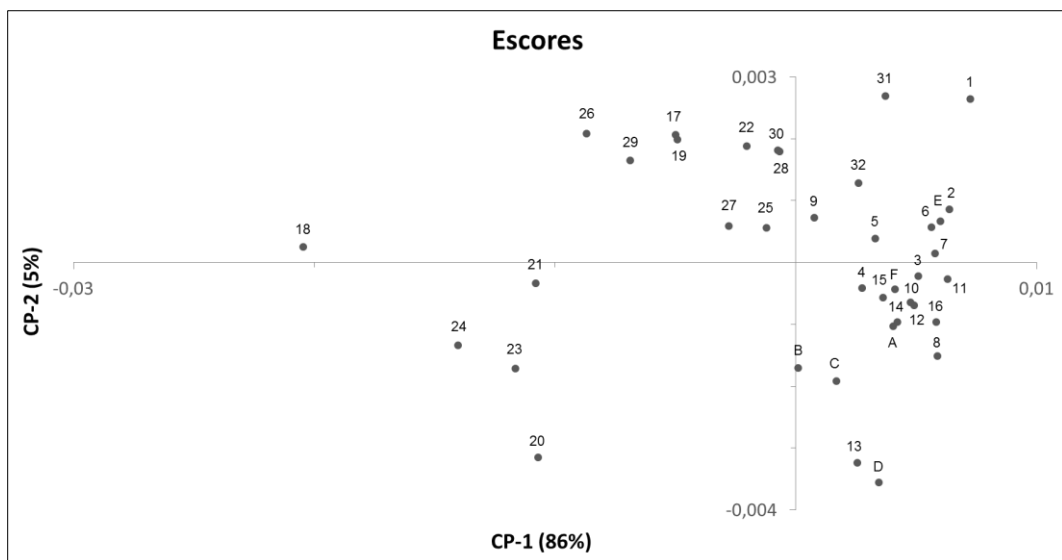


Figura 25 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 11 atributos.

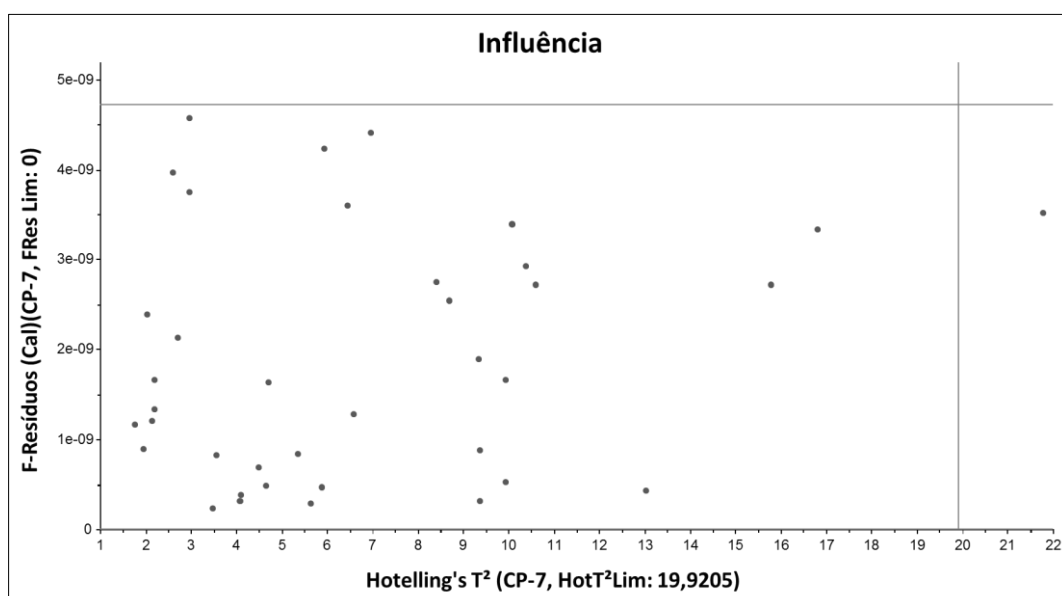


Figura 26 Gráfico de influência da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 11 atributos.

5.2.2 ACP da análise sensorial

5.2.2.1 ACP para as 38 amostras e os 11 atributos

A Figura 27 traz novamente o gráfico de escores resultante da ACP para as 38 torras e os 11 atributos avaliados na análise sensorial, mas com destaque das amostras pelo tempo de torra pós-estouro dos grãos. Assim como já sinalizado na Figura 25, 91% da variância dos dados foi explicada pelo subespaço CP-1 (86%) *versus* CP-2 (5%), sendo possível distinguir dois grandes grupos de cafés, segregados pelo maior ou menor tempo pós-estouro. As torras teste do primeiro dia (ver Tabela 4), com pós-estouro de 1 minuto e destacadas em cor laranja no gráfico (Figura 27), encontram-se no lado positivo (direito) do eixo CP-1, enquanto que quase a totalidade das torras teste com 2 minutos pós-estouro (segundo dia, cor verde) encontram-se do lado negativo (esquerdo) desse mesmo eixo. Já as torras de controle, destacadas na cor azul e que apresentam valores intermediários para o tempo pós-estouro (média de 1,6 minuto), estão apensadas às torras teste do primeiro dia.

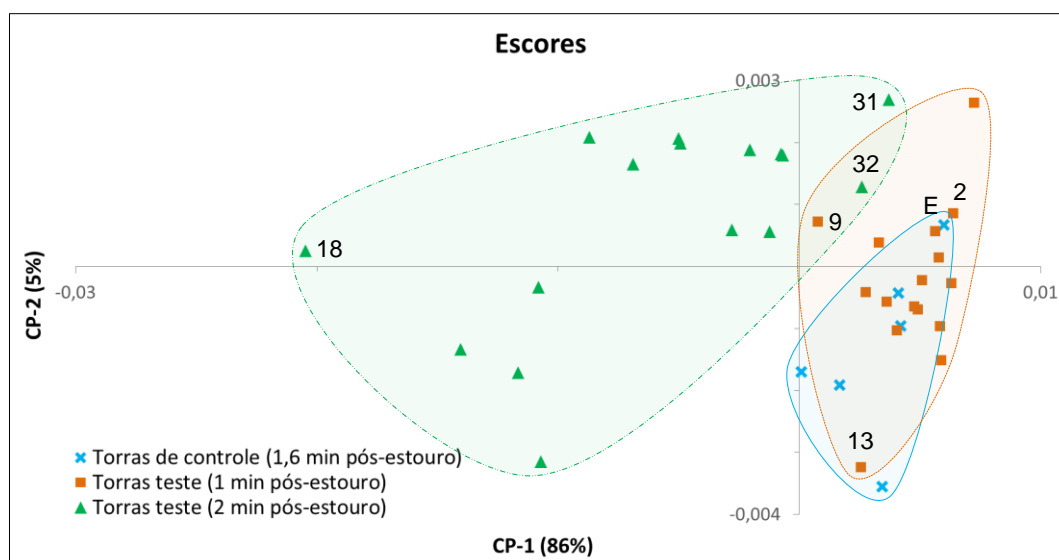


Figura 27 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 11 atributos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

Essas observações demonstram que a ACP da análise sensorial foi capaz de diferenciar (agrupamentos em separado) as torras com tempos extremos de pós-estouro (1 e 2 minutos), mas ineficaz na distinção entre as torras com tempos intermediários (média de 1,6 minuto) e as torras com 1 minuto pós-estouro. Além disso, a ACP da análise sensorial confirmou o resultado encontrado anteriormente por Garcia (2016, p. 54), que concluiu que “a variável tempo após o ‘pop’ exerce a maior influência nos parâmetros avaliados na análise sensorial [...]” do café em estudo.

Como 86% da variabilidade dos dados está associada ao componente CP-1, é natural que também sejam encontrados, ao longo deste eixo, agrupamentos de amostras por nota final, que é a congregação das notas individuais dos 11 atributos da análise sensorial (ver Tabela 5). O gráfico de escores na Figura 28 destaca as amostras pela nota final, demonstrando que seus valores diminuem, sistematicamente, da direita para a esquerda. Esse resultado, comparado ao gráfico da Figura 27, evidencia que as torras com os maiores valores para a variável tempo pós-estouro obtiveram as menores notas finais da análise sensorial, como já observado por Garcia (2016, p. 50), que destacou nas conclusões de seu estudo que o tempo pós-estouro “[...] é uma influência negativa [sobre a qualidade do café], ou seja, quanto maior o tempo após o “pop” menor a nota final [da análise sensorial]”.

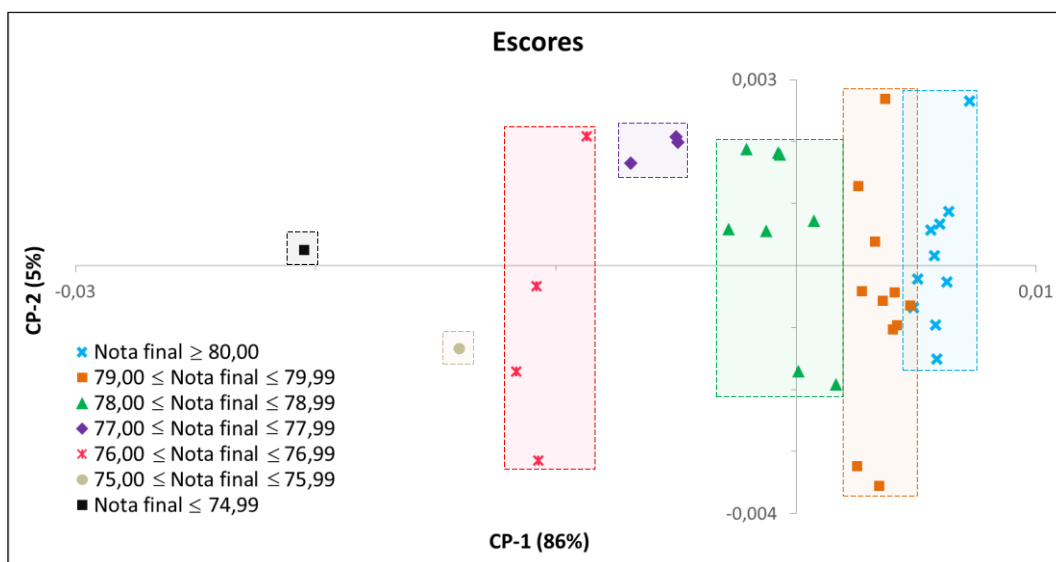


Figura 28 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 11 atributos: agrupamentos para a nota final.

O gráfico de pesos (Figura 29) explora a influência relativa de cada atributo nos dois componentes principais: CP-1, com 86% da variabilidade; e CP-2, com apenas 5%. Ao compará-lo com o gráfico da Figura 27, pode-se inferir que os atributos xícara limpa, uniformidade, doçura, e corpo – na porção negativa do eixo CP-1 – seriam aqueles com maior contribuição para a avaliação sensorial das torras teste com 2 minutos pós-estouro, enquanto que equilíbrio, retrogosto, acidez, global, sabor e fragrância/aroma – na porção positiva do eixo CP-1 – seriam os atributos com o maior peso sobre a qualidade das torras teste com 1 minuto pós-estouro e das torras de controle.

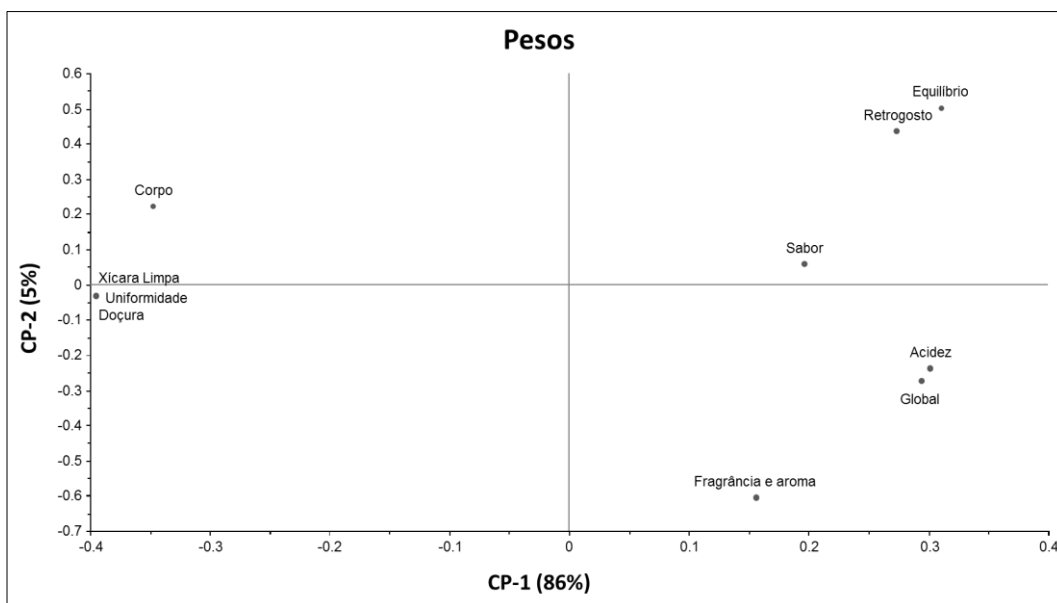


Figura 29 Gráfico de pesos da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 11 atributos.

Contudo, como exposto na Tabela 5, todas as torras analisadas sensorialmente no estudo de Garcia (2016) apresentaram a nota máxima 10,00 para os atributos doçura, xícara limpa e uniformidade, assim como a nota mínima 0,00 para o atributo defeitos. Tais resultados estão relacionados não só com a qualidade do grão cru utilizado, condicionada a espécie, colheita e pós-colheita, mas também com os perfis e graus de torra selecionados para o estudo, demonstrando que tais atributos não foram influenciados pelos intervalos empregados para as variáveis de controle estudadas no torrefador. Por esse motivo, as notas referentes a doçura, xícara limpa e uniformidade foram retiradas da base de dados da análise sensorial. O atributo defeitos já havia sido excluído automaticamente pelo programa computacional devido ao seu valor nulo. Dessa forma, uma nova ACP da análise sensorial foi realizada utilizando apenas os sete atributos não homogêneos: fragrância/aroma; sabor; retrogosto; acidez; corpo; equilíbrio; e global.

5.2.2.2 ACP para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos

O resultado da ACP da análise sensorial para as 38 torras e os 7 atributos não homogêneos está representado no gráfico de escores da Figura 30, que possui 84% da variância dos dados explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP-1, 73% e CP-2, 11%).

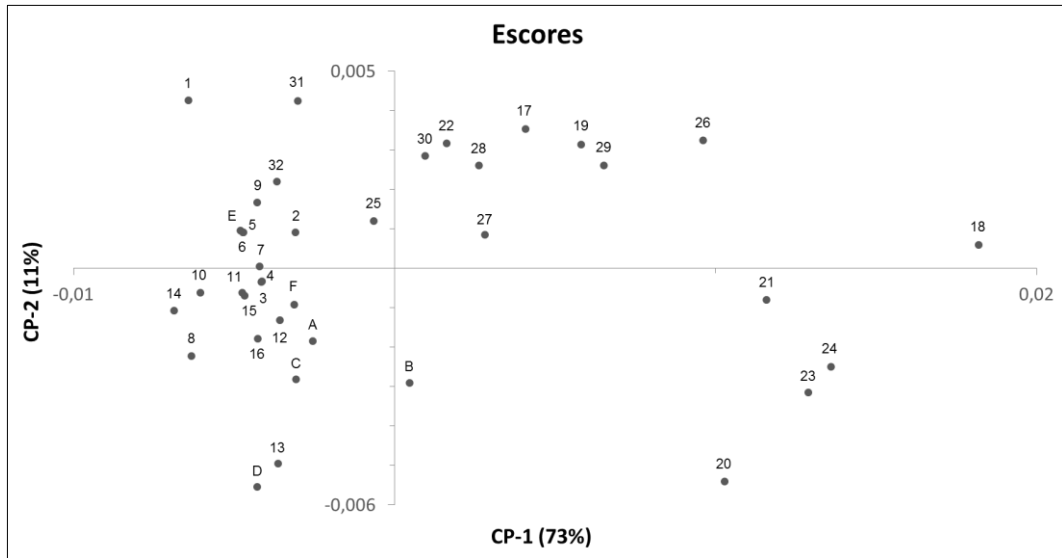


Figura 30 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos.

A Figura 31 ressalta os agrupamentos de amostras para o tempo pós-estouro, com evidente separação entre as torras teste com 1 minuto pós-estouro, destacadas na cor laranja, e as torras teste com 2 minutos pós-estouro, destacadas em verde. Além disso, em comparação com a ACP para os 11 atributos (Figura 27), houve sutil partição entre as torras teste com pós-estouro de 1 minuto e as torras de controle, destacadas em azul no gráfico.

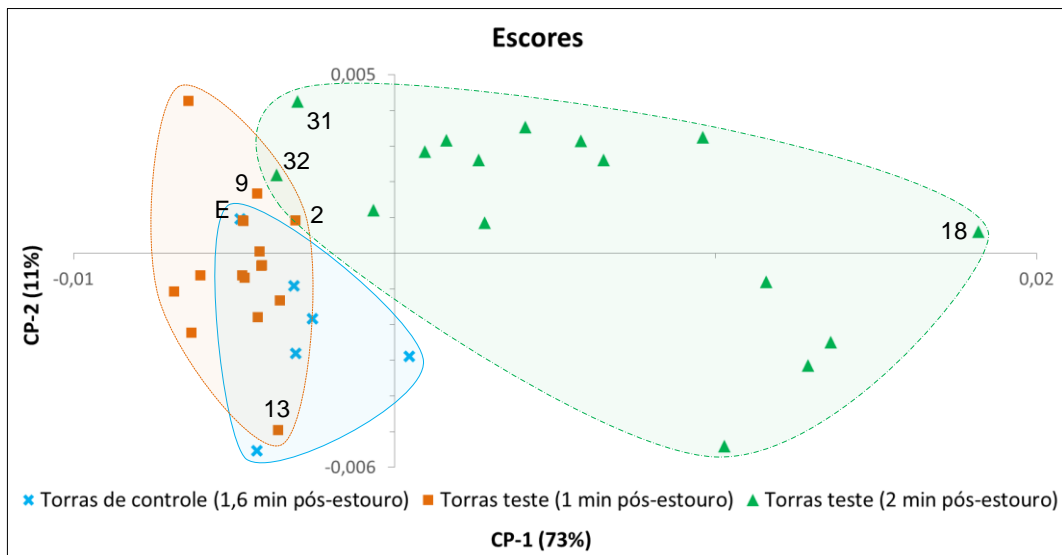


Figura 31 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

A Figura 32 traz as torras coligidas por nota final, que, ao longo do eixo CP-1, têm seus valores diminuídos, ordenadamente, da esquerda para a direita. Esse resultado, comparado ao gráfico da Figura 31, corrobora a influência negativa da variável tempo pós-

estouro na qualidade do café analisado, pois 87,5% das torras com o tempo mais elevado para o pós-estouro (2 minutos) estão entre as piores notas finais, ou seja, menores que 79,00, enquanto que 86,4% das torras com os menores tempos pós-estouro (1 e 1,6 minuto) obtiveram as melhores notas finais, com valor mínimo de 79,00.

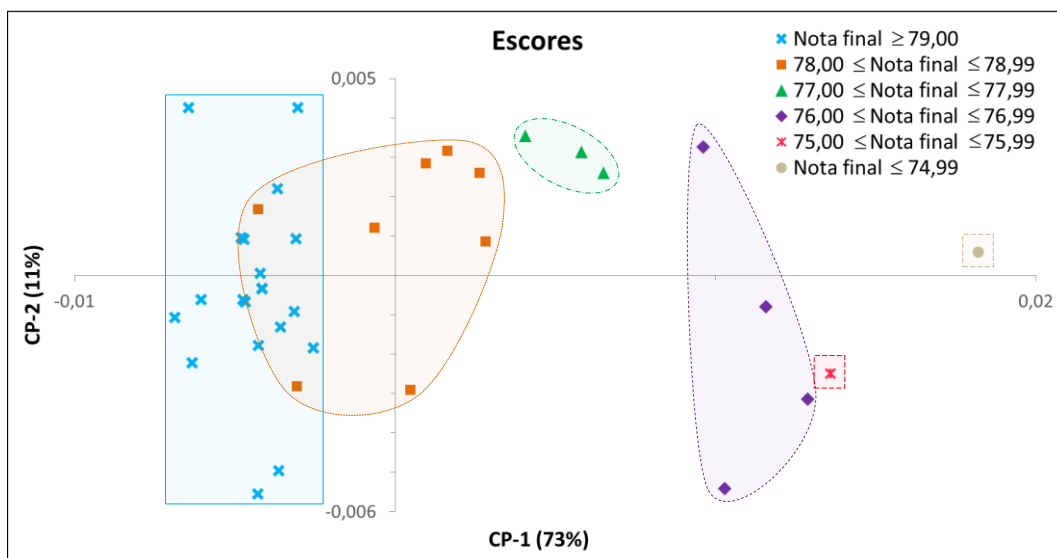


Figura 32 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: agrupamentos para a nota final.

O gráfico de pesos, Figura 33, confrontado com o gráfico da Figura 31, mostra que os atributos equilíbrio, retrogosto, acidez, global e corpo foram os parâmetros avaliados na análise sensorial que mais contribuíram para a separação dos grupos de torras teste pelo tempo pós-estouro, uma vez que apresentam os maiores valores (em módulo) no eixo CP-1, com 73% da variabilidade dos dados. Enquanto corpo foi o único atributo positivamente influenciado pelas torras com pós-estouro de 2 minutos, os atributos equilíbrio, retrogosto, acidez e global foram aqueles com maior contribuição na avaliação sensorial das torras teste com 1 minuto pós-estouro. Equilíbrio, retrogosto e fragrância/aroma – com os maiores valores (em módulo) no eixo CP-2 – foram os atributos responsáveis pela discreta separação entre torras teste com 1 minuto pós-estouro e as torras de controle.

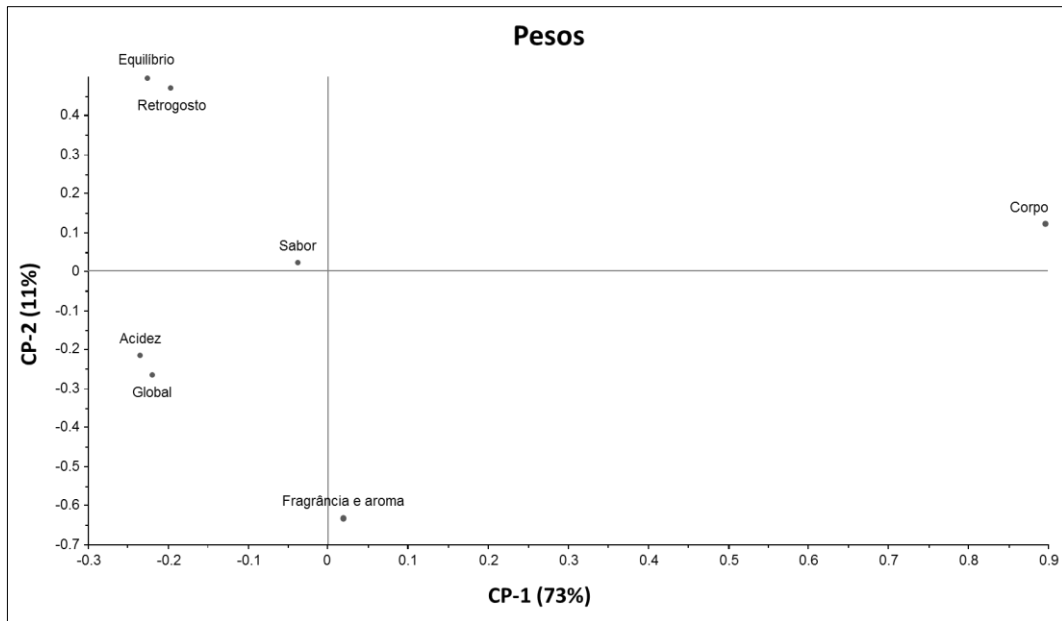


Figura 33 Gráfico de pesos da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos.

As amostras obtidas por diferentes rampas de gás não formaram agrupamentos isolados na ACP da análise sensorial com os sete atributos não homogêneos, como exposto no gráfico de escores da Figura 34. Entretanto, fica claro que as torras com rampa de 0,5 mbar min⁻¹, destacadas na cor laranja, estão contidas em um subgrupo das torras com rampa de 1 mbar min⁻¹, destacadas na cor azul.

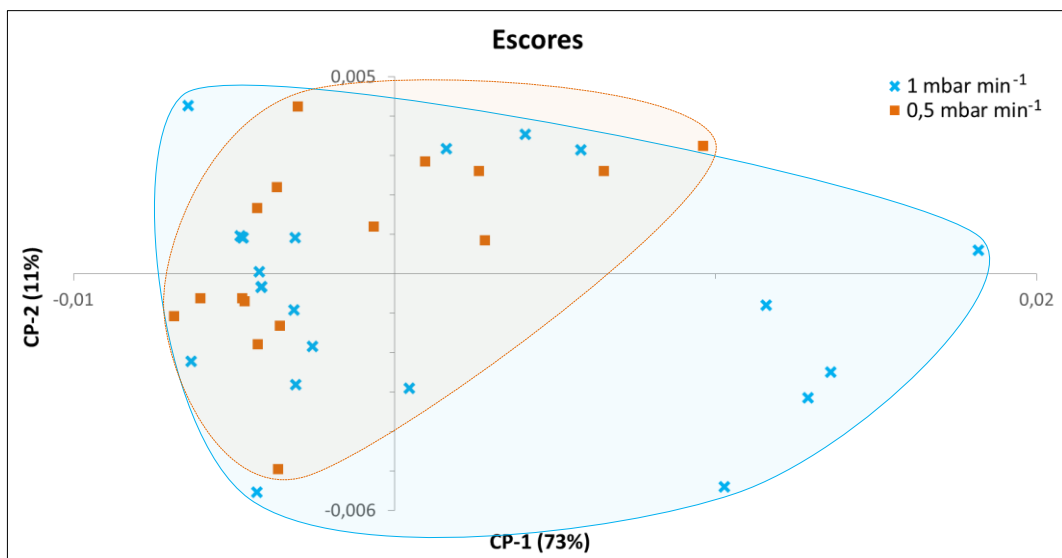


Figura 34 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: agrupamentos para a variável rampa de gás.

As demais variáveis de controle testadas no torrefador durante o estudo de Garcia (2016) – temperatura inicial, abertura do fluxo de ar e rotação do tambor –, singularmente avaliadas, não foram capazes de segregar sensorialmente as amostras, como demonstrado nas tentativas de agrupamentos apresentadas nos gráficos de escores das Figuras 35, 36 e 37, repetindo o resultado obtido por Garcia (2016, p. 48).

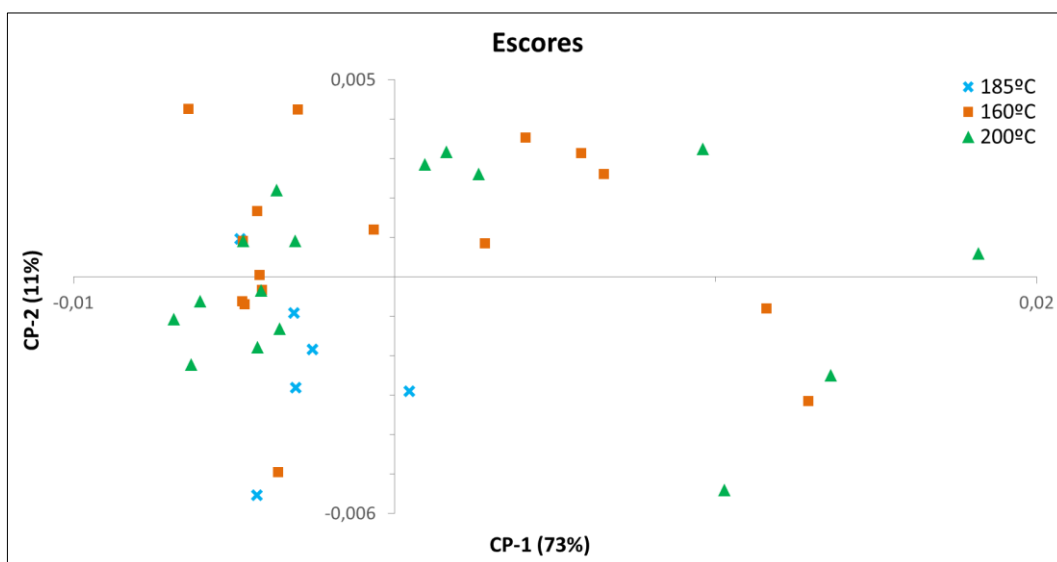


Figura 35 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: tentativa de agrupamentos para a variável temperatura inicial.

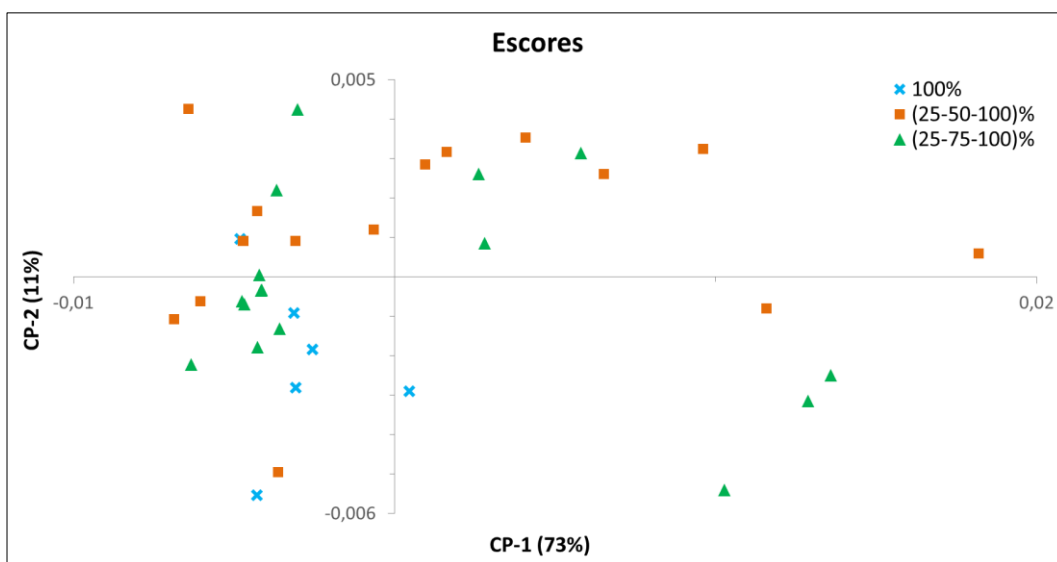


Figura 36 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: tentativa de agrupamentos para a variável abertura do fluxo de ar.

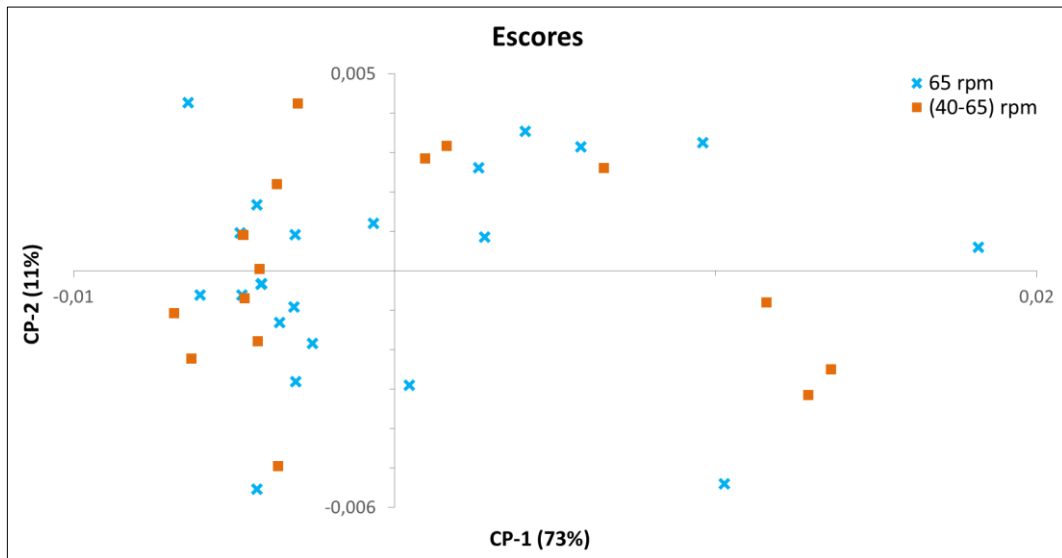


Figura 37 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: tentativa de agrupamentos para a variável rotação do tambor.

Garcia (2016, p. 55) inferiu ainda que “a interação tempo após o ‘pop’ x rampa de gás [...] se mostr[ou] de grande importância para alguns parâmetros [...]”. No gráfico de escores da Figura 38, os cinco conjuntos de amostras em destaque confirmam que a interação da rampa de gás com o tempo pós-estouro também foi capaz diferenciar sensorialmente as torras de café pela ACP, apesar de não ser uma discriminação tão bem definida quanto o tempo pós-estouro em isolado.

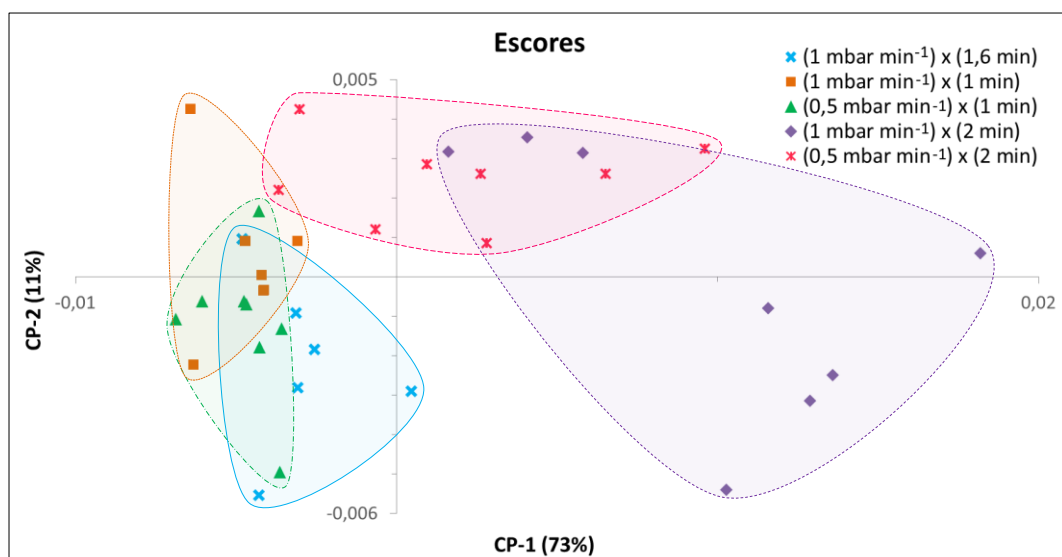


Figura 38 Gráfico de escores da ACP da análise sensorial para as 38 amostras e os 7 atributos não homogêneos: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.

A comparação entre os agrupamentos da interação tempo pós-estouro com rampa de gás (Figura 38) e os agrupamentos por nota final (Figura 32) na ACP da análise sensorial com os sete atributos não homogêneos permitiu identificar que os grupos com as piores notas (abaixo de 77,00) são compostos em mais de 83% por torras com a combinação de 1 mbar min⁻¹ para a rampa de gás e 2 minutos para o pós-estouro. Em contraste, 100% das torras com interação 1 mbar min⁻¹ versus 1 minuto estão entre as maiores notas finais (79,00 ou acima), assim como 87,5% das torras com interação 0,5 mbar min⁻¹ versus 1 minuto e mais de 66% das torras de 1 mbar min⁻¹ com 1,6 minuto. Os agrupamentos com notas intermediárias (entre 77,00 e 78,99) possuem 45% da sua composição total com torras de interação 0,5 mbar min⁻¹ versus 2 minutos. A Tabela 7 resume esses resultados, ressaltando que, no menor tempo pós-estouro (1 minuto), a rampa de gás teve uma influência positiva para a nota final da análise sensorial, assim como a influência sobre a mesma nota final foi negativa quando o tempo utilizado para o pós-estouro foi maior (2 minutos).

Tabela 7 Relação entre a nota final da análise sensorial e a interação das variáveis de controle rampa de gás e tempo pós-estouro pela ACP da análise sensorial e os sete atributos não homogêneos.

Interação de variáveis na torra		Nota sensorial final (NF) - Percentual das torras e grupo de NF -
Rampa de gás (mbar min ⁻¹)	Tempo pós estouro (min)	
1	1	100% com NF ≥ 79,00
0,5	1	87,5% com NF ≥ 79,00
1	1,6	66,7% com NF ≥ 79,00
0,5	2	62,5% com 77,00 ≤ NF ≤ 78,99
1	2	62,5% com NF < 77,00

A influência das demais interações entre as variáveis de controle testadas no estudo de Garcia (2016) foram avaliadas pela ACP da análise sensorial com os sete atributos não homogêneos, mas nenhuma outra foi capaz de caracterizar as amostras de café pela nota final como a interação rampa de gás e tempo pós-estouro.

5.2.3 ACP da análise química

5.2.3.1 ACP para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos

Após a exclusão dos cinco cromatogramas referentes às replicatas consideradas anômalas (CA1, T7 3, T13 3, T14 1 e T23 2), como explicitado na subseção 5.2.1, uma nova ACP da análise química foi executada com os dados restantes: 109 replicatas não anômalas com os 108 picos cromatográficos. O gráfico de escores correspondente está disposto na

Figura 39, no qual CP-1 e CP-2 explicam, juntos, 66% da variação obtida para as áreas percentuais dos picos cromatográficos integrados.

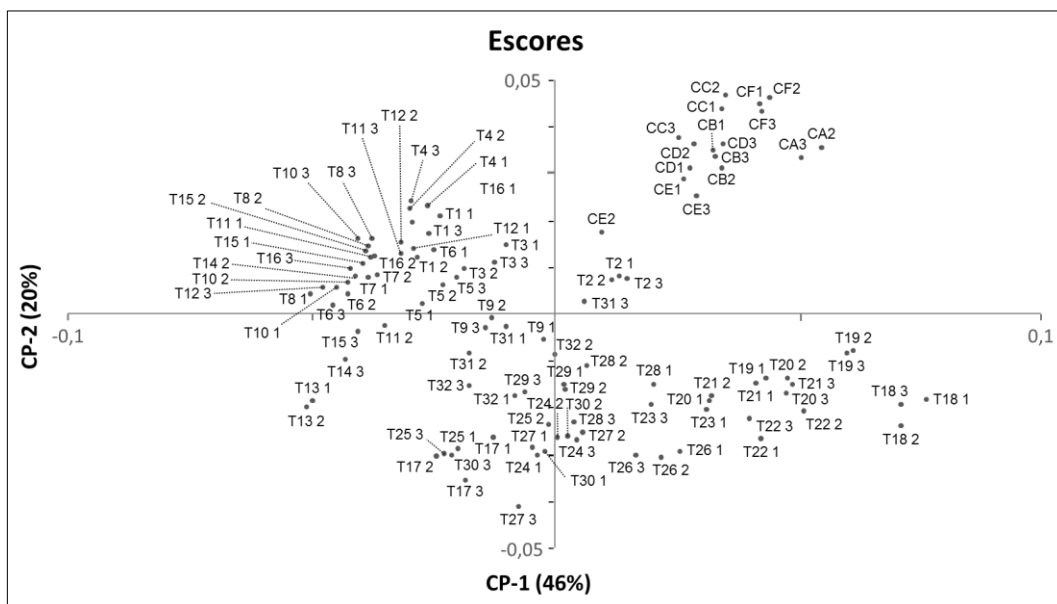


Figura 39 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos.

A Figura 40 evidencia os conjuntos de replicatas formados pela variável tempo pós-estouro, com indubitável separação entre as torras de controle (cor azul, pós-estouro médio de 1,6 minuto), as torras teste com 1 minuto pós-estouro (cor laranja) e as torras teste com 2 minutos pós-estouro (cor verde).

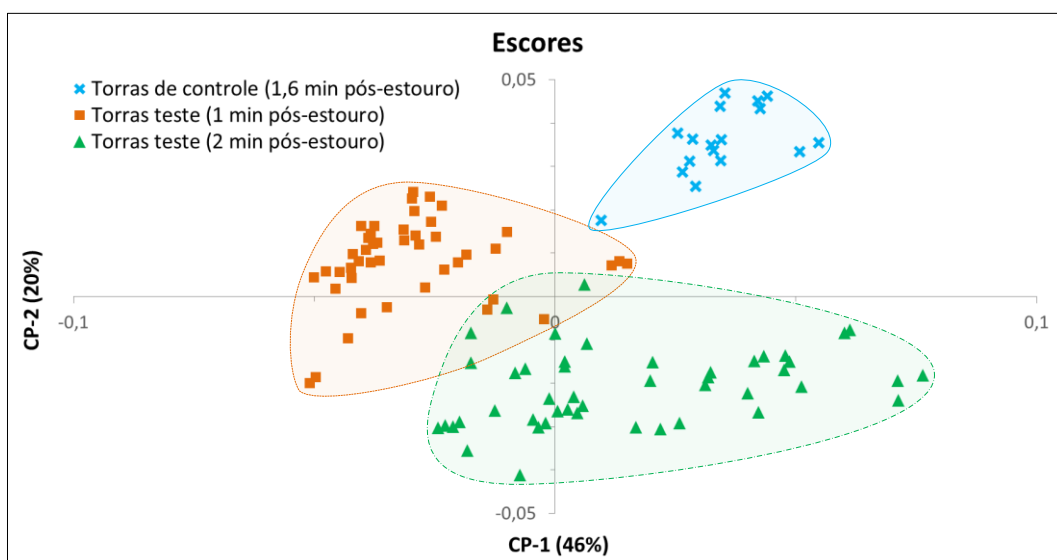


Figura 40 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

Em comparação com os resultados da ACP da análise sensorial, discutidos na subseção 5.2.2, os conjuntos de amostras com tempos extremos de pós-estouro (torras teste) segregaram entre si de forma semelhante. Contudo, a ACP da análise química demonstrou maior eficiência no isolamento do grupo com valores intermediários para o tempo pós-estouro (torras de controle).

Assim como verificado na ACP da análise sensorial com os sete atributos não homogêneos (subseção 5.2.2.2, Figura 34), a ACP da análise química não produziu grupos isolados de amostras obtidas com diferentes ajustes para a variável rampa de gás, o que pode ser visualizado na Figura 41. Porém, as replicatas com rampa de 0,5 mbar min⁻¹, destacadas na cor laranja, também formaram um subgrupo da rampa de 1 mbar min⁻¹, com destaque na cor azul. Nesse sentido, é possível afirmar que a rampa mais branda (0,5 mbar min⁻¹) produziu amostras de café com composição percentual de COVs mais homogênea.

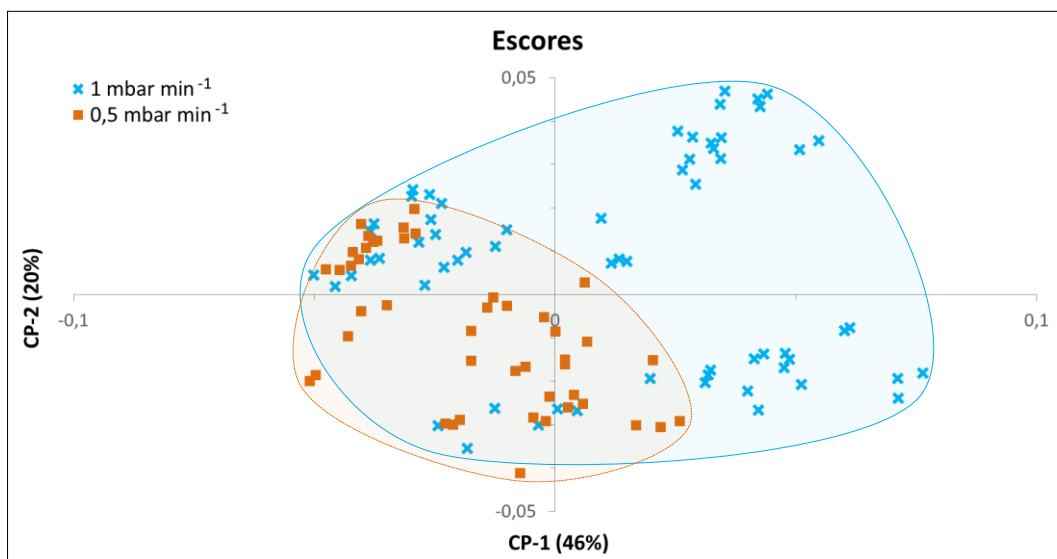


Figura 41 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável rampa de gás.

De forma semelhante à ACP da análise sensorial com os sete atributos não homogêneos (subseção 5.2.2.2, Figuras 35 à 37), a ACP da análise química não foi capaz de segregar as torras teste obtidas com diferentes valores para temperatura inicial, abertura do fluxo de ar e rotação do tambor, apesar de manter em separado as torras de controle, o que pode ser visualizado nas tentativas de agrupamentos dos gráficos de escores das Figuras 42, 43 e 44.

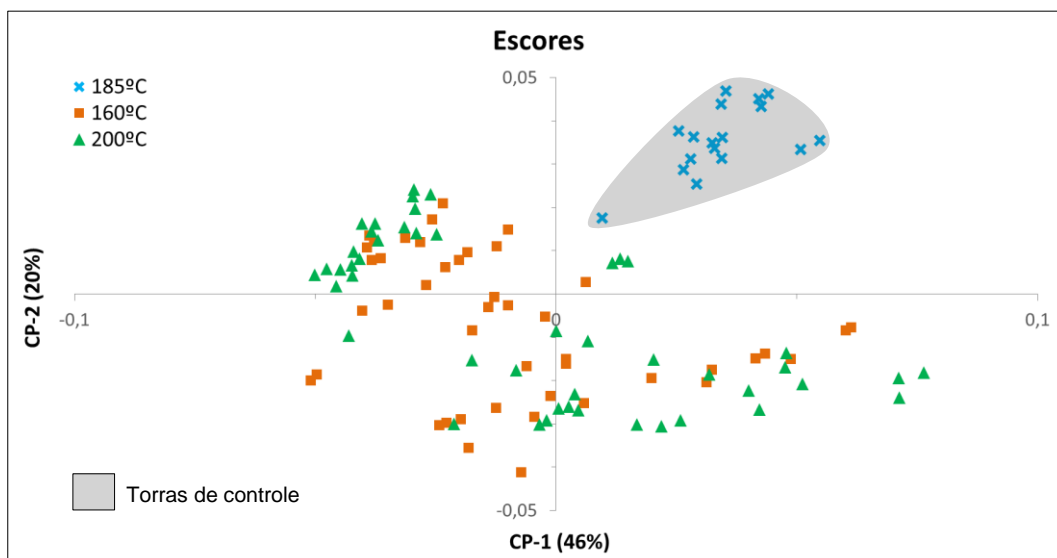


Figura 42 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos: tentativa de agrupamentos para a variável temperatura inicial.

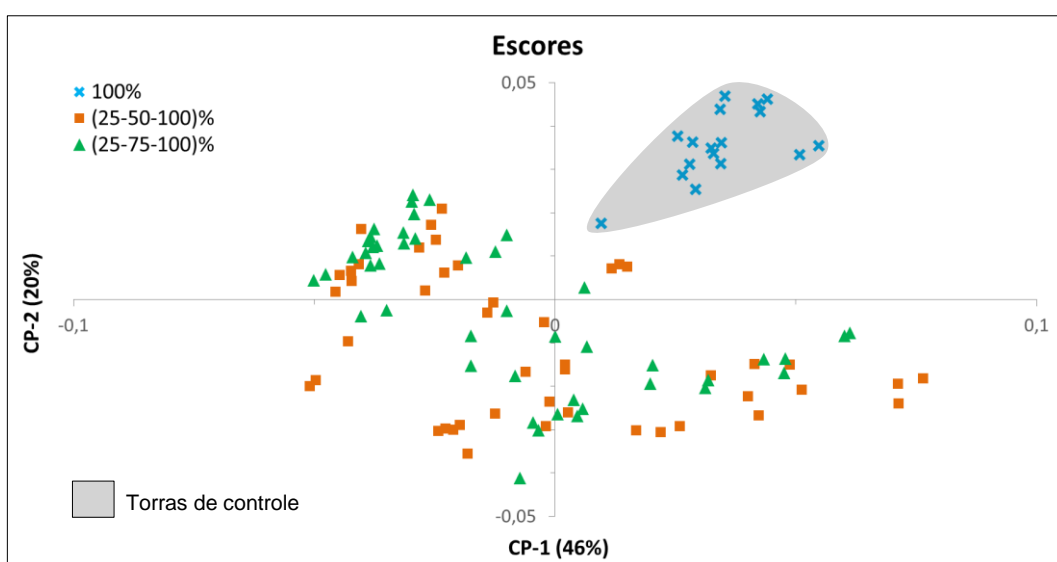


Figura 43 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos: tentativa de agrupamentos para a variável abertura do fluxo de ar.

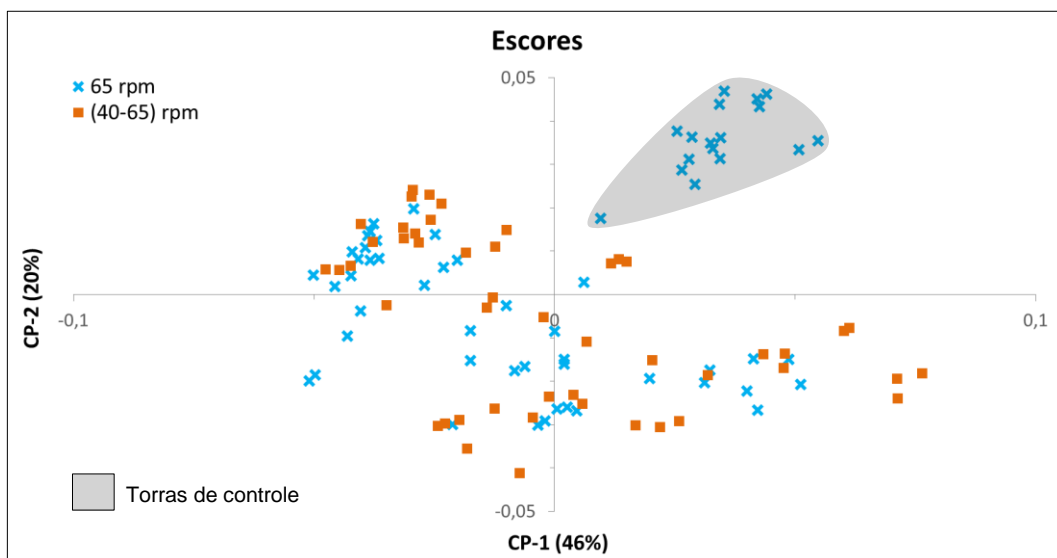


Figura 44 Gráfico de escores da ACP da análise química para 109 replicatas e os 108 picos cromatográficos: tentativa de agrupamentos para a variável rotação do tambor.

5.2.3.2 ACP para replicatas selecionadas e os 108 picos cromatográficos

Evidenciado como única variável do torrefador capaz de influenciar, inequivocamente, a composição química do café torrado, o tempo pós-estouro foi também avaliado em diferentes ACPs da análise química para os 108 picos cromatográficos, sendo uma para cada conjunto de replicatas não anômalas em ordem de injeção e uma para cada média de duplicatas, como sequenciado nos gráficos de escores ilustrados das Figuras 45 à 50.

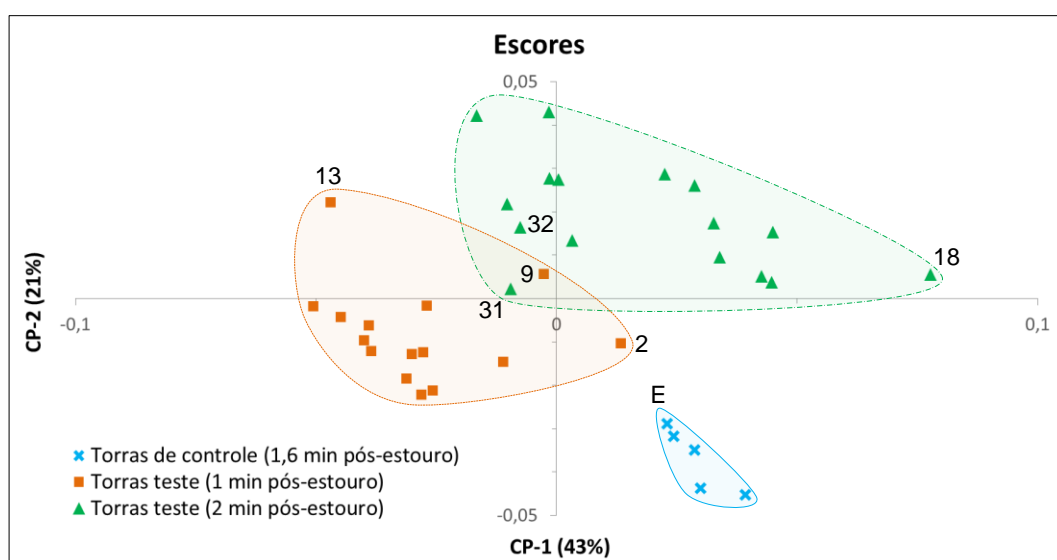


Figura 45 Gráfico de escores da ACP da análise química para a primeira replicata de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

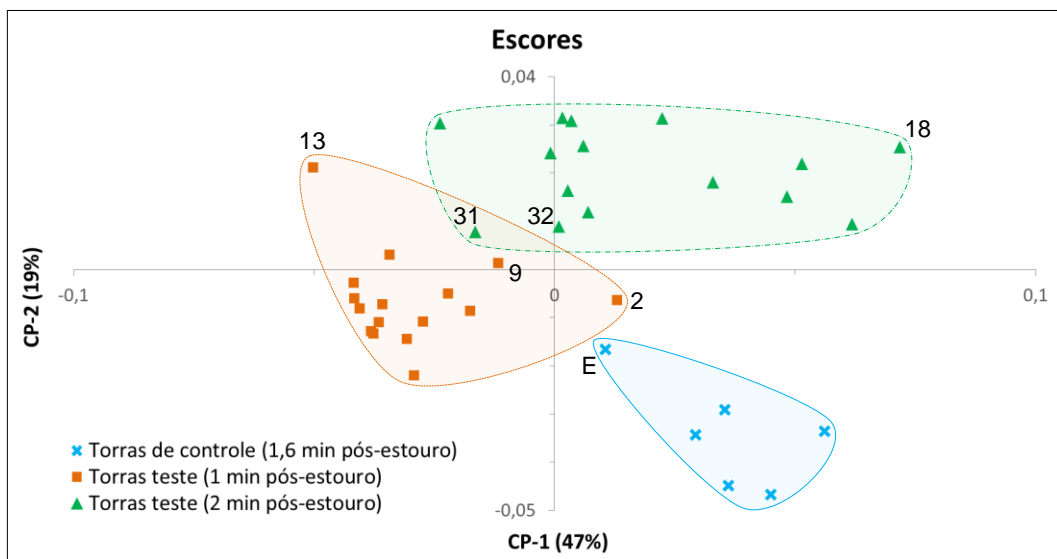


Figura 46 Gráfico de escores da ACP da análise química para a segunda replicata de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

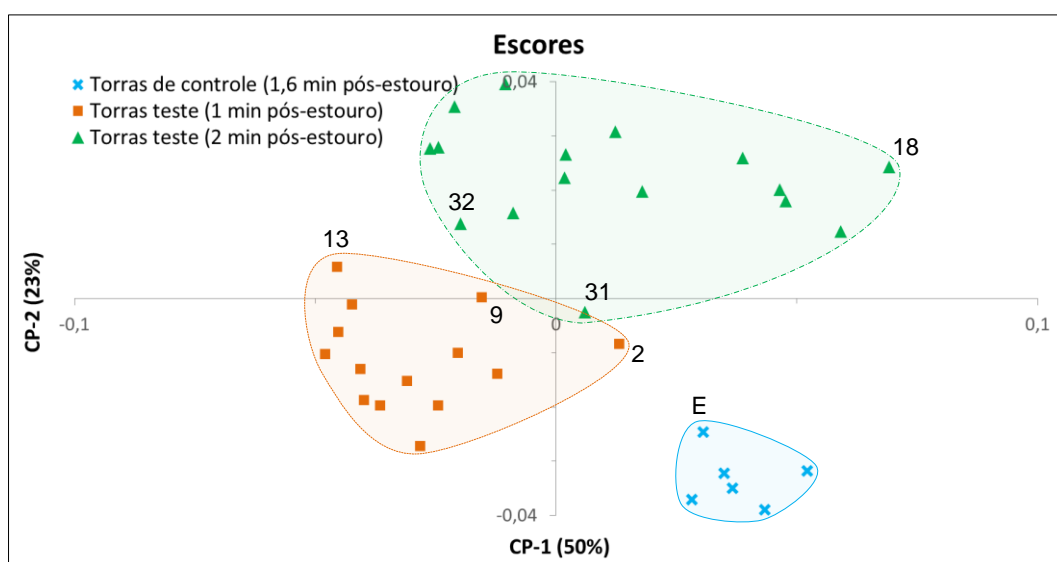


Figura 47 Gráfico de escores da ACP da análise química para a terceira replicata de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

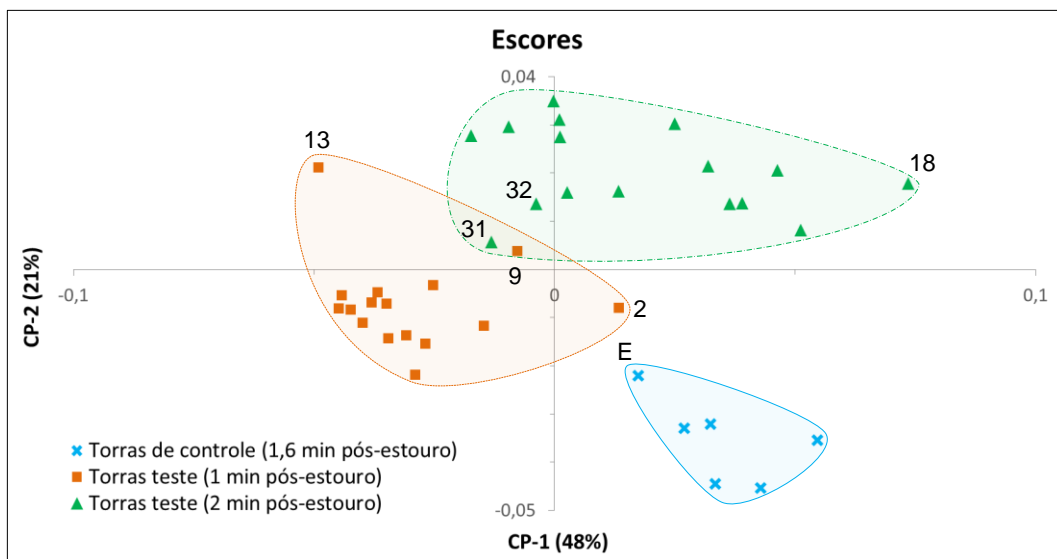


Figura 48 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das replicatas 1 e 2 de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

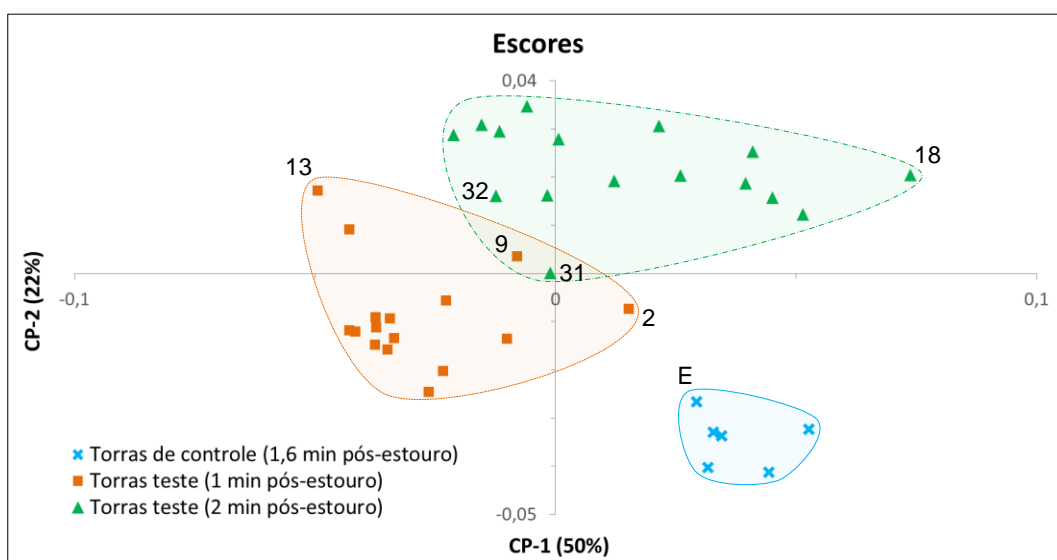


Figura 49 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das replicatas 1 e 3 de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

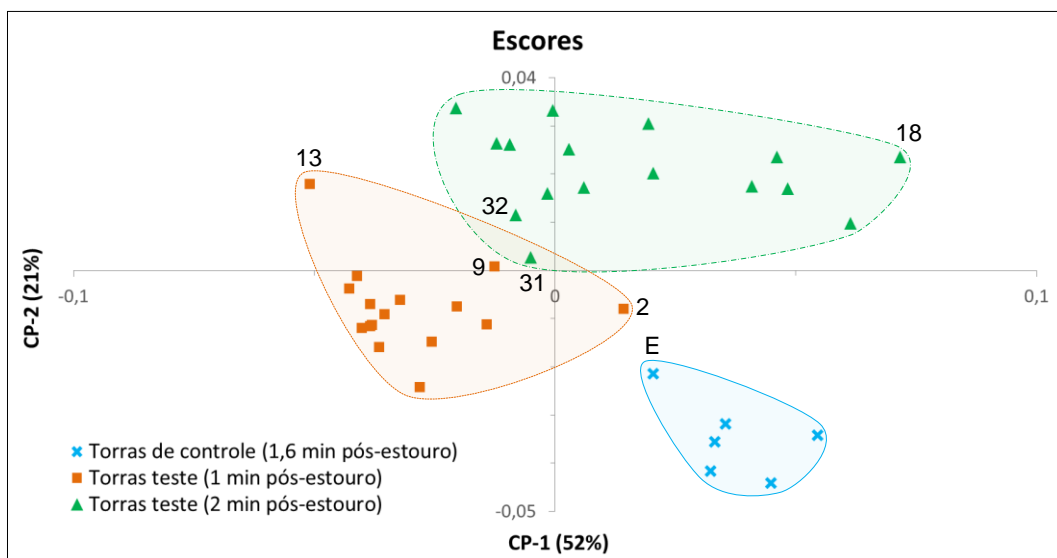


Figura 50 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das replicatas 2 e 3 de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

Em todas as seis ACPs com replicatas selecionadas, houve a incontestável separação entre os três agrupamentos destacados – torras de controle, torras teste com 1 minuto pós-estouro e torras teste com 2 minutos pós-estouro –, assim como ocorrido na ACP com todas as 109 replicatas (Figura 40). Pôde ser notada, também, a similaridade no percentual explicado (CP-1 x CP-2) para a variabilidade dos dados em cada uma dessas sete ACPs citadas, com valores entre 64 e 73% e média de 69%. Esses dois fatores demonstraram não haver discrepância na realização da análise química com amostragem única, média de duplicatas ou a utilização simultânea de todas as replicatas.

5.2.3.3 ACP para a média das triplicatas e os 108 picos cromatográficos

Adicionalmente, foi executada uma ACP da análise química utilizando-se a média das triplicatas de cada amostra, dentre as 109 replicatas não anômalas, e os 108 picos cromatográficos. O resultado, exposto no gráfico de escores da Figura 51, mostra que 73% da variância das áreas percentuais médias foi explicada por CP-1 e CP-2. Já o gráfico de escores da Figura 52 destaca os três grupos de amostras formados pela variável tempo pós-estouro – torras de controle (azul), torras teste do primeiro dia (laranja) e torras teste do segundo dia (verde) –, separados com a mesma eficiência das ACPs com uma única replicada, média de duplicatas ou todas as replicatas, como foram ilustradas anteriormente nas Figuras 45 à 50 e na Figura 40.

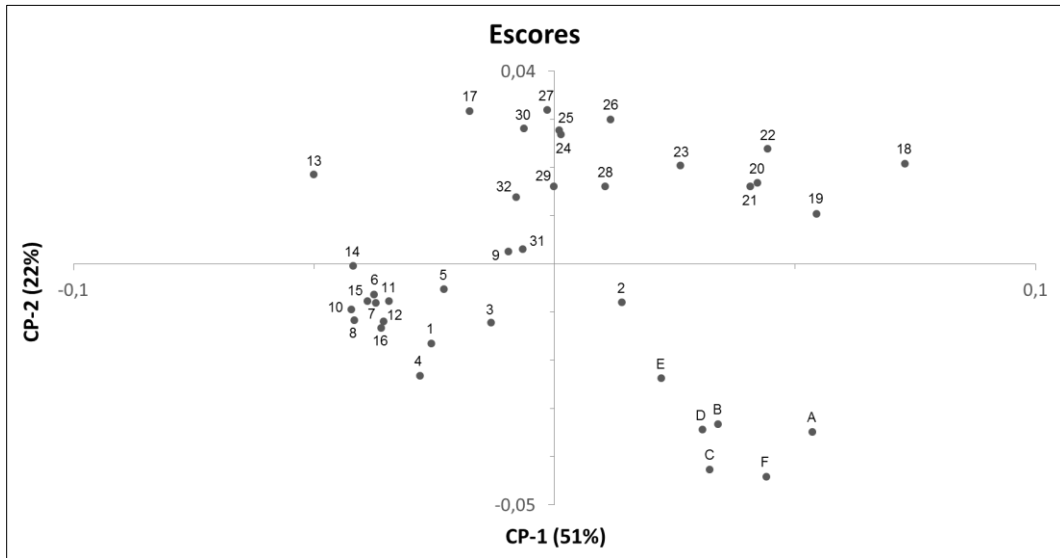


Figura 51 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos.

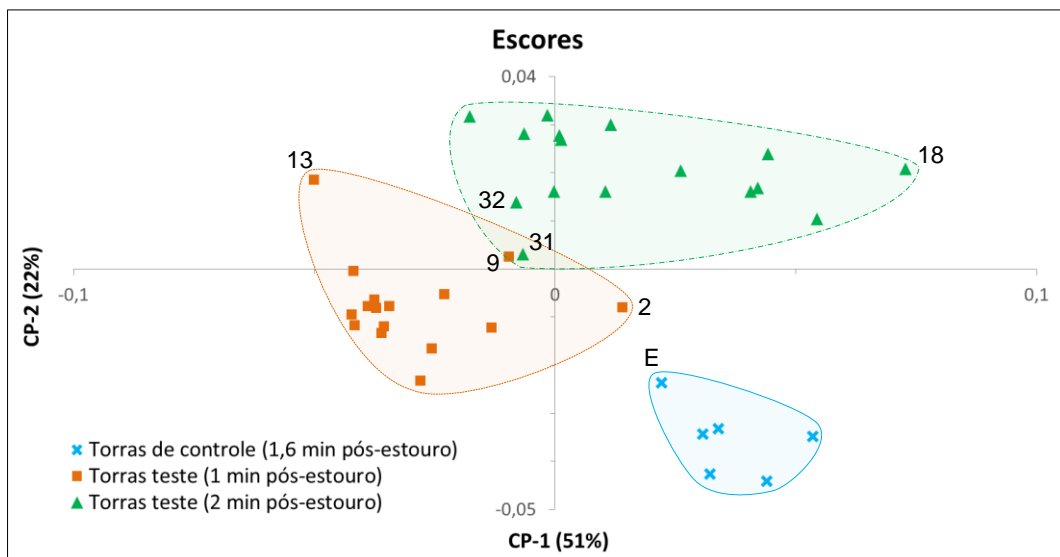


Figura 52 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

Com as amostras coligidas pela nota final da análise sensorial, é possível visualizar dois agrupamentos razoavelmente separados pela nota limítrofe de 78,50, destacados no gráfico da Figura 53 com as cores laranja (valores acima) e verde (valores iguais ou abaixo). Outra observação é a presença de um subgrupo de amostras com valores de nota final a partir de 80,00, realçado em azul, contido no conjunto de notas finais acima de 78,50. A comparação dos agrupamentos por nota final da Figura 53 com os agrupamentos pelo tempo pós-estouro demonstrados da Figura 52 aponta, mais uma vez, que o tempo pós-estouro é, dentro do intervalo estudado, uma influência negativa para a nota final da avaliação sensorial do lote de café analisado, uma vez que pouco mais de 80% das torras

com 2 minutos de pós-estouro estão no grupo com as piores notas finais (menor ou igual a 78,50). De forma oposta, 95% das torras com os menores tempos pós-estouro (1 e 1,6 minuto) estão entre as melhores notas finais, ou seja, acima de 78,50.

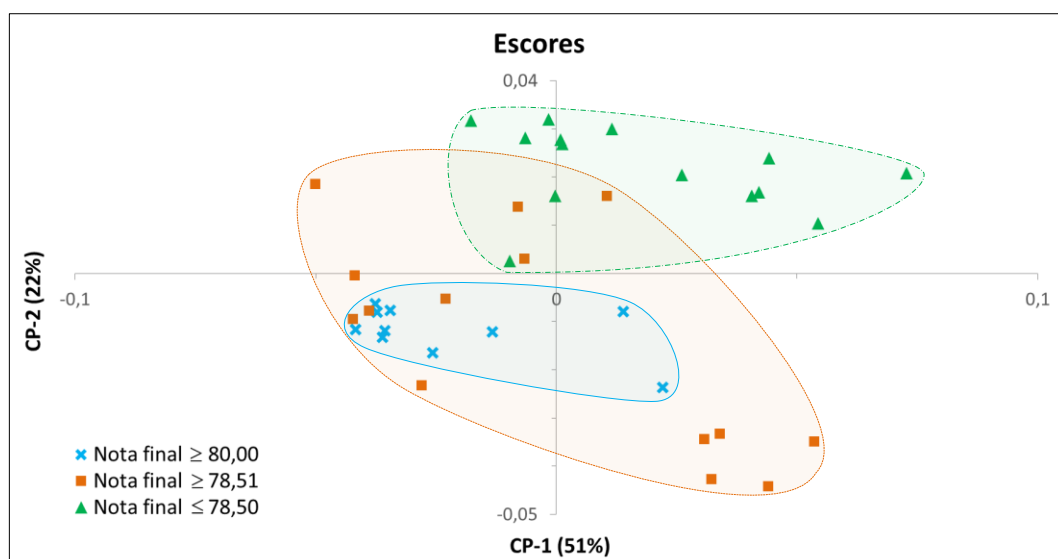


Figura 53 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a nota final.

Durante toda a discussão da análise quimiométrica, sempre que agrupadas as torras pelo tempo pós-estouro nos gráficos de escores das ACPs, tanto com os dados da análise sensorial do estudo de Garcia (2016) – Figuras 27 e 31 –, quanto com os dados da análise química desenvolvida no presente estudo – Figuras 45, 46, 47, 48, 49, 50 e 52 –, é possível perceber as amostras 9, 31 e 32 invariavelmente como as mais próximas ou inseridas na pequena região de interseção entre os dois grupos de torras teste. Destaque semelhante pode ser observado para a amostra E, pois foi a torra de controle mais contígua ou apensada às torras teste com 1 minuto de pós-estouro, sempre adjacente à amostra 2. Outra correspondência entre todas as ACPs foi o maior distanciamento das amostras 13 e 18 em relação aos seus respectivos agrupamentos de torras teste. Todas essas similitudes atestam a correlação existente entre a proporção dos COVs na fração volátil das amostras do café torrado estudado, quantificadas nesta dissertação, e a nota final para as respectivas na análise sensorial, obtidas no trabalho de Garcia (2016), a saber:

- (i) a amostra 9 obteve a pior nota final da análise sensorial entre as torras teste com ajuste de 1 minuto pós-estouro e as amostras 31 e 32 foram aquelas que obtiveram as maiores notas finais entre as torras com pós-estouro de 2 minutos;
- (ii) a amostra 2 obteve a maior nota final entre todas as torras e a amostra E correspondeu à maior nota final entre as torras de controle;

(iii) a amostra 13 foi a segunda pior nota final entre as torras teste com 1 minuto pós-estouro e a amostra 18 foi a pior nota entre as torras teste com pós-estouro de 2 minutos.

O gráfico de pesos da ACP com as médias das triplicatas, Figura 54, comparado ao gráfico de escores da Figura 52, revelou que as substâncias químicas identificadas com t_R (min) de 5,529 (furfural), 12,074 (1-acetil-1,4-diidropiridina), 15,343 (2-acetil-3-metil pirazina), 18,632 (5-hidroximetil furfural) e 33,633 (cafeína) foram as que mais contribuíram para a diferenciação das torras teste com 1 minuto de pós-estouro. Já os compostos com t_R (min) de 3,393 (piridina), 6,252 (álcool furfurílico), 11,261 (acetato de furfurila), 11,685 (2-propanoil furano), 14,845 (substância desconhecida), 15,088 (maltol), 19,961 (substância desconhecida), 20,178 (4-etil guaiacol), 20,827 (éter difurfurílico) e 21,144 (4-vinil guaiacol) foram os que melhor caracterizaram as torras teste com pós-estouro de 2 minutos. As torras de controle influenciaram, principalmente, a proporção das substâncias químicas com t_R (min) de 5,163 (2-metil pirazina), 8,172 (2-acetil furano), 10,066 (5-metil furfural), 11,638 (2-formil pirrol) e 20,998 (5-acetoximetil-2-furaldeído). A amostra 13 divergiu do grupo de torras com 1 minuto pós-estouro, principalmente, pelos percentuais dos compostos com t_R (min) de 21,144 (4-vinil guaiacol) e 33,633 (cafeína), enquanto a amostra 18 desprendeu do grupo com pós-estouro de dois minutos sobretudo devido à quantidade da substância com t_R (min) de 6,252 (álcool furfurílico).

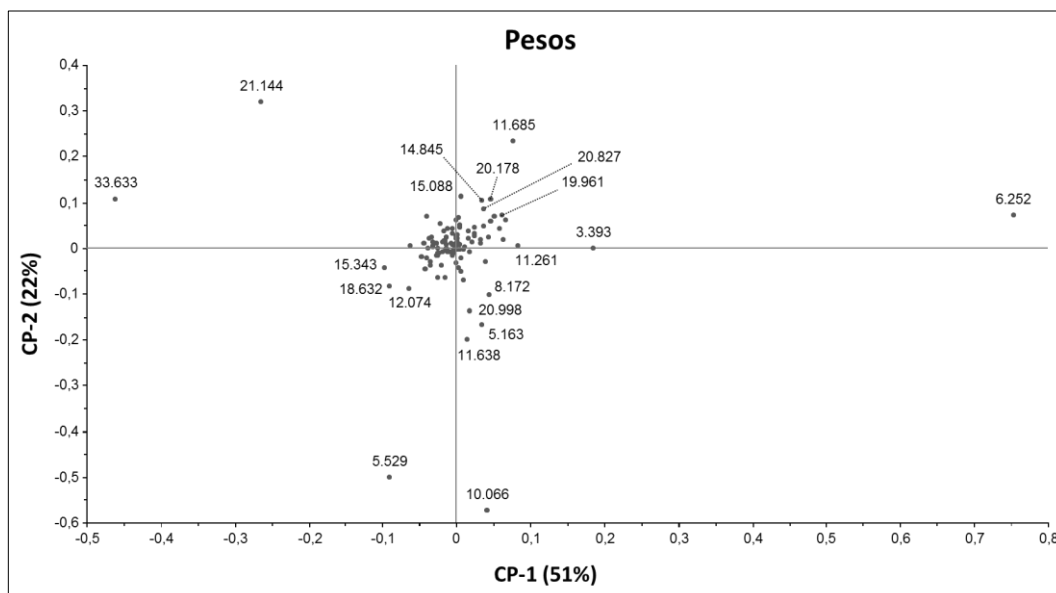


Figura 54 Gráfico de pesos da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos identificados pelo tempo de retenção.

Os aglomerados de amostras em destaque no gráfico de escores da Figura 55 apontam que os ajustes adotados para o tempo pós-estouro e a rampa de gás produziram,

paralelamente, alterações na composição química do café durante a torrefação de tal forma que o perfil de torra também pôde ser diferenciado pela ACP da análise química com as médias das triplicatas.

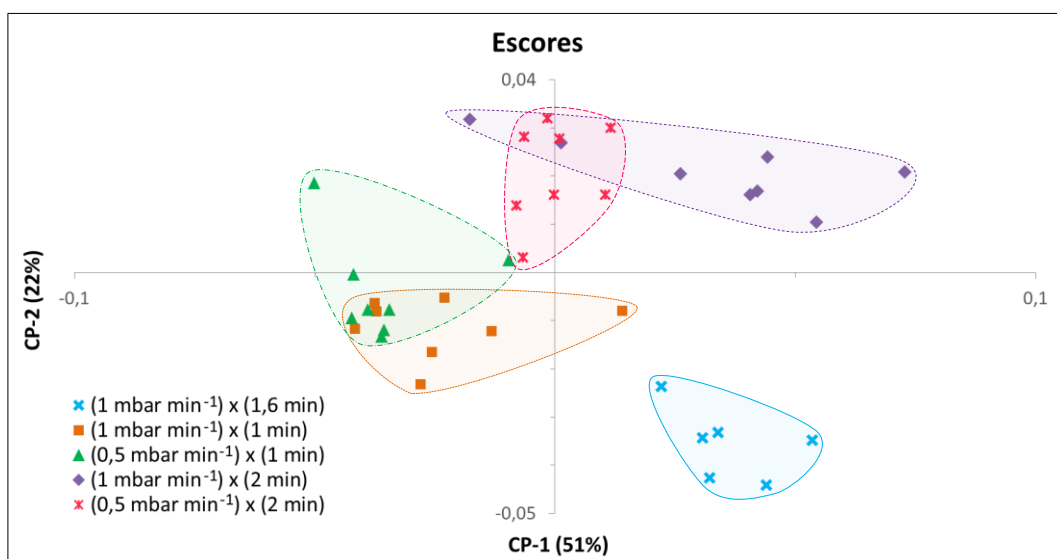


Figura 55 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.

A comparação entre os grupos formados pela interação tempo pós-estouro *versus* rampa de gás (Figura 55) e os grupos formados pela nota final sensorial (Figura 53) confirma que os ajustes realizados para a curva de torra produziram efeitos nos parâmetros avaliados na análise sensorial. As amostras obtidas com 1 mbar min^{-1} para a rampa e 2 minutos para o pós-estouro concentraram-se no agrupamento com as piores notas (78,50 ou menor), enquanto 75% das torras com 1 mbar min^{-1} *versus* 1 minuto destacaram-se entre as notas mais elevadas (80,00 ou maior). Entre as torras com $0,5 \text{ mbar min}^{-1}$ *versus* 2 minutos, 62,5% manteve-se no conjunto das piores notas, ao passo que metade das amostras de café torrado com $0,5 \text{ mbar min}^{-1}$ *versus* 1 minuto e 83,3% das torras de controle (1 mbar min^{-1} *versus* 1,6 min) obtiveram notas intermediárias (entre 78,50 e 80,00).

A tabela 8 contém o resumo da relação observada entre a interação tempo pós-estouro *versus* rampa de gás e a nota final da análise sensorial, corroborando o resultado encontrado na ACP da análise sensorial (subseção 5.2.2.2), ou seja: a rampa de gás foi influência positiva quando o tempo utilizado para o pós-estouro foi maior (2 minutos) e negativa para o menor tempo pós-estouro (1 minuto).

Nenhuma outra interação entre variáveis de controle, testadas na ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos, foi capaz de caracterizar as amostras de café pela composição química da fração volátil.

Tabela 8 Relação entre a nota final da análise sensorial e a interação das variáveis de controle rampa de gás e tempo pós-estouro pela ACP da análise química com a média das triplicatas de cada amostra e todos os picos cromatográficos.

Interação de variáveis na torra		Nota sensorial final (NF) - Percentual das torras e grupo de NF -
Rampa de gás (mbar min ⁻¹)	Tempo pós estouro (min)	
1	1	75,0% com NF ≥ 80,00
0,5	1	37,5% com NF ≥ 80,00
1	1,6	16,7% com NF ≥ 80,00
0,5	2	37,5% com 78,51 ≤ NF ≤ 78,99 62,5% com NF ≤ 78,50
1	2	100% com NF ≤ 78,50

5.2.3.4 ACP para a média das triplicatas e picos cromatográficos selecionados

A partir do gráfico de pesos em escala 1:1 da ACP da análise química com a média das triplicatas e os 108 picos cromatográficos, exibido na Figura 56, foram listadas, na Tabela 9, as vinte principais substâncias para a discriminação das torras, em ordem decrescente de contribuição nos dois primeiros componentes principais, anotados ainda os respectivos tempos de retenção e as distâncias para a origem.

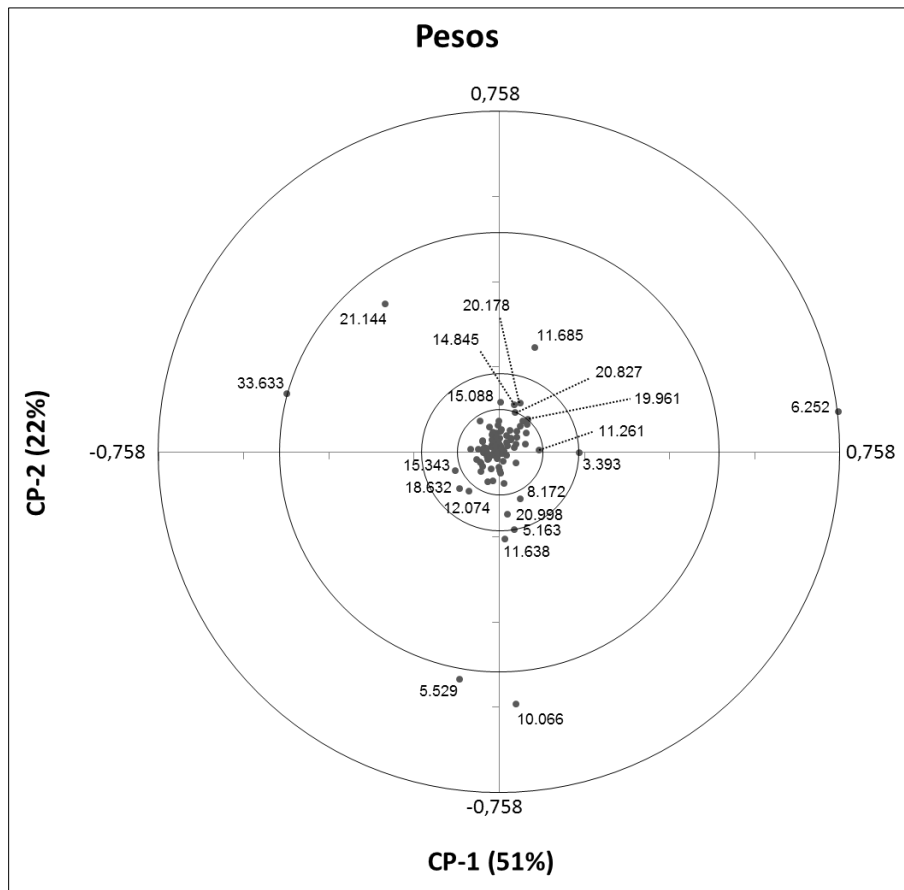


Figura 56 Gráfico de pesos em escala 1:1 da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos identificados pelo tempo de retenção.

Tabela 9 Vinte principais COVs em ordem decrescente de contribuição para CP-1 e CP-2 na ACP da análise química com a média das triplicatas de cada amostra e os 108 picos cromatográficos.

t_R (min)	COV	Distância para a origem do gráfico
6,252	Álcool furfurílico	0,758
10,066	5-Metil furfural	0,561
5,529	Furfural	0,513
33,633	Cafeína	0,488
21,144	4-Vinil guaiacol	0,413
11,685	2-Propanoil furano	0,245
11,638	2-Formil pirrol	0,195
3,393	Piridina	0,178
5,163	2-Metil pirazina	0,176
20,998	5-Acetoximetil-2-furaldeído	0,141
18,632	5-Hidroximetil furfural	0,120
20,178	4-Etil guaiacol	0,117
8,172	2-Acetil furano	0,115
15,088	Maltol	0,110
12,074	1-Acetil-1,4-diidropiridina	0,110
14,845	(Desconhecido)	0,108
15,343	2-Acetil-3-metil pirazina	0,107
19,961	(Desconhecido)	0,096
20,827	Éter difurfurílico	0,093
11,261	Acetato de furfurila	0,090

Com base nos resultados da tabela acima, foram realizadas ACPs adicionais para a análise química com, respectivamente, 20, 10, 5 e 2 substâncias com maior contribuição para a discriminação das torras analisadas, sempre pela média das triplicatas, ilustradas nos gráficos de escores das Figuras 57 a 64, com destaque para os grupos formados tanto pela variável isolada tempo pós-estouro quanto pela sua interação com a rampa de gás.

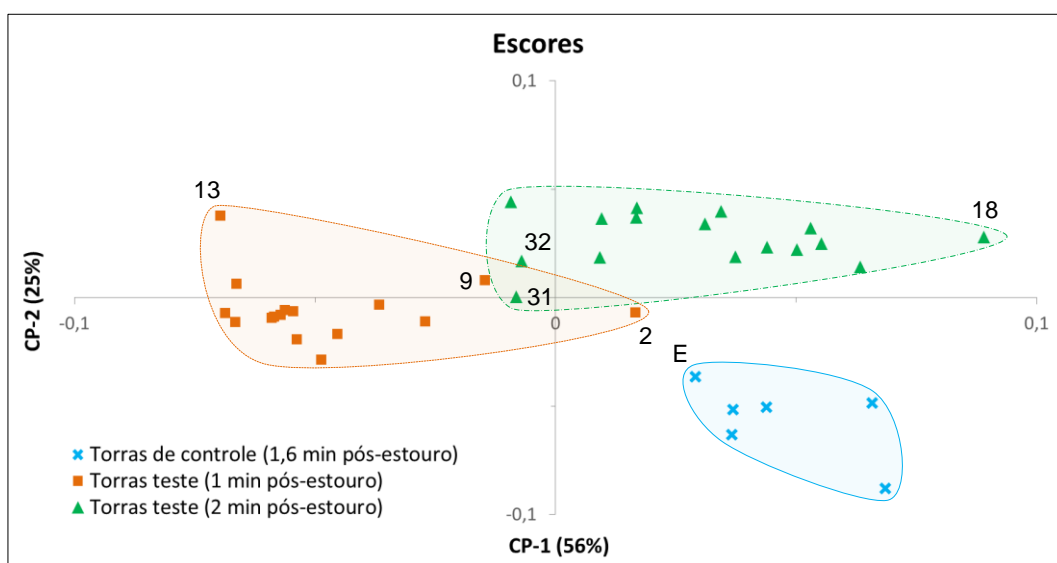


Figura 57 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as vinte substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

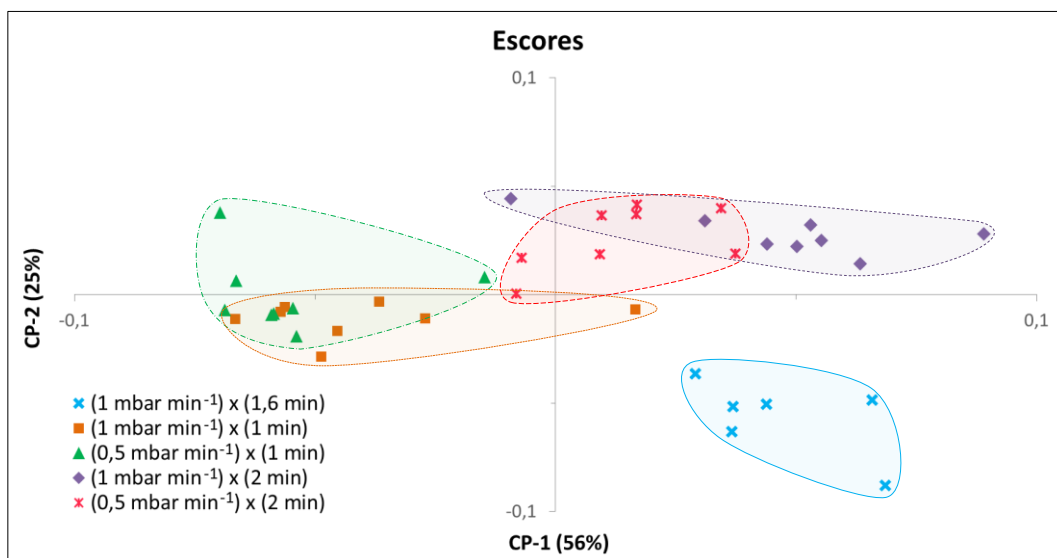


Figura 58 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as vinte substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.

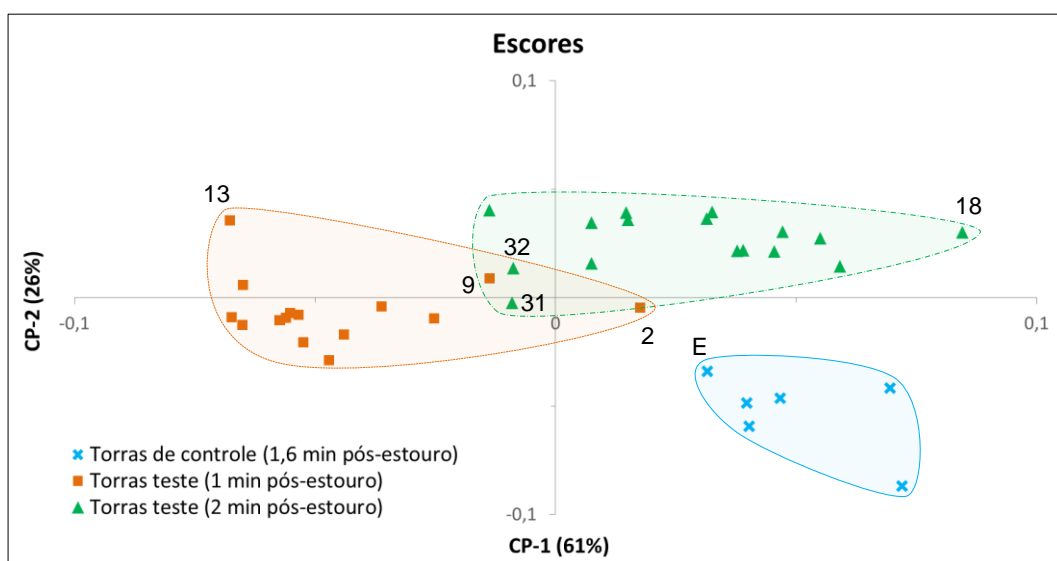


Figura 59 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as dez substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

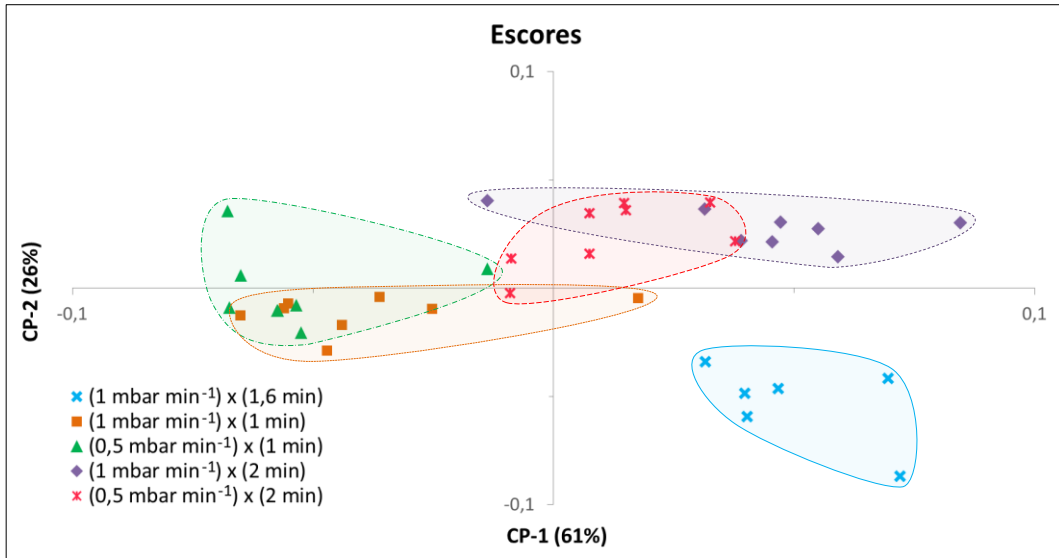


Figura 60 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as dez substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.

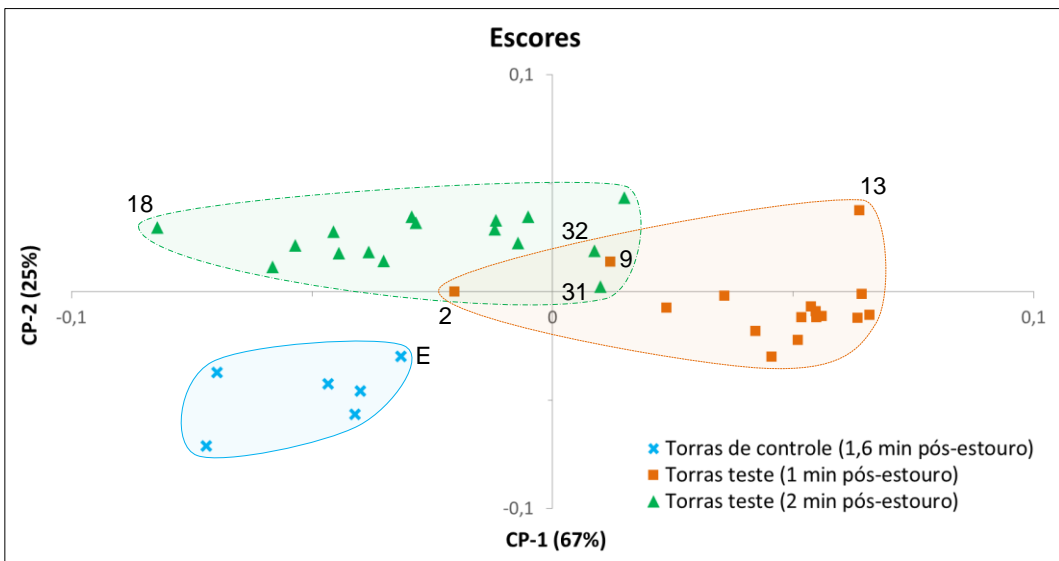


Figura 61 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as cinco substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

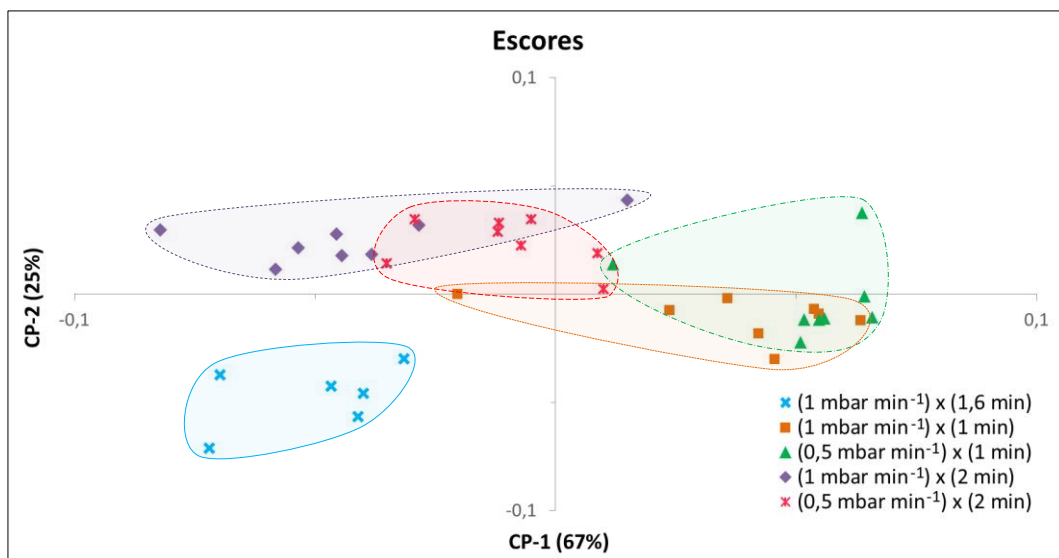


Figura 62 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as cinco substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.

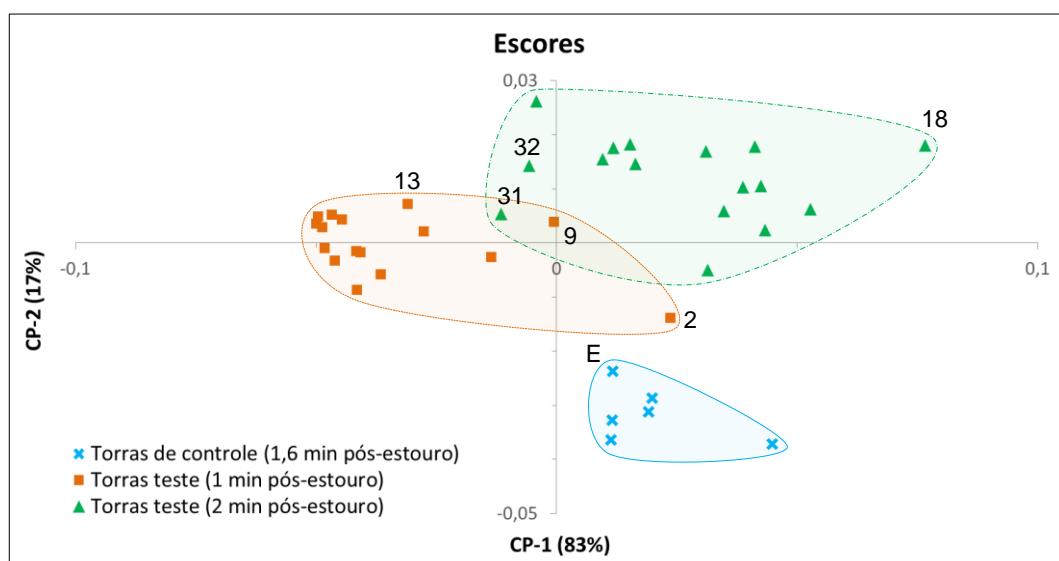


Figura 63 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as duas substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a variável tempo pós-estouro.

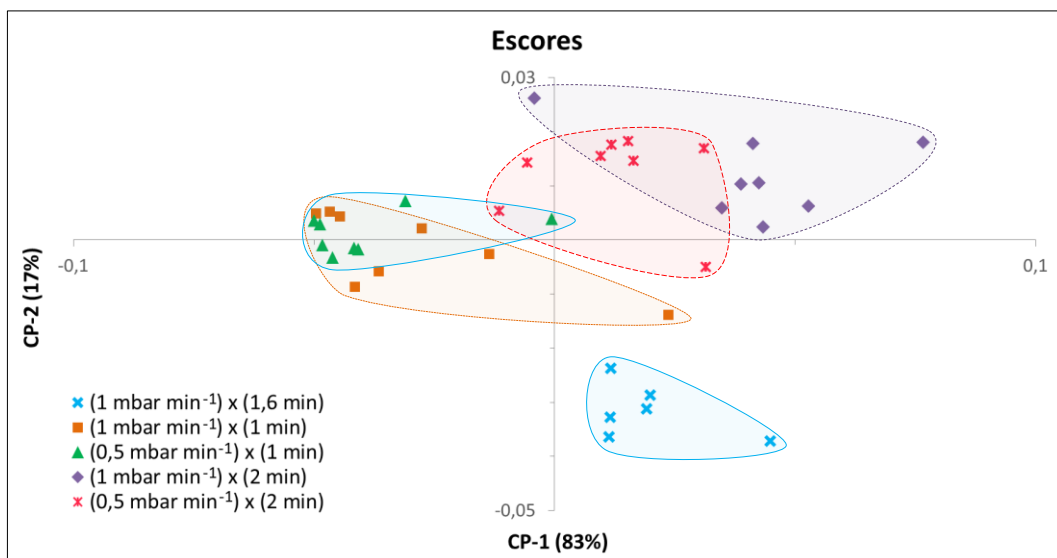


Figura 64 Gráfico de escores da ACP da análise química para a média das triplicatas de cada amostra e as duas substâncias com maior contribuição na discriminação das torras: agrupamentos para a interação das variáveis rampa de gás e tempo pós-estouro.

A indiscutível segregação de três agrupamentos pelo tempo pós-estouro – torras de controle (azul), torras teste do primeiro dia (laranja) e torras teste do segundo dia (verde) – e o posicionamento relativo das amostras E, 2, 9, 13, 18, 31 e 32, visualizados nos gráficos de escores das Figuras 57, 59, 61 e 63, quando comparados com o gráfico de escores da Figura 52, constata a distribuição uniforme das amostras qualquer que tenha sido a base de dados utilizada para a ACP da análise química: todos os 108 picos cromatográficos ou a seleção de 20, 10, 5 ou 2 picos cromatográficos na ordem decrescente de contribuição discriminatória da Tabela 9. Já a segregação de grupos baseados na interação tempo pós-estouro *versus* rampa de gás – Figuras 58, 60, 62 e 64 – permaneceu estável até a utilização das 5 substâncias de maior contribuição discriminatória (Figura 62). No resultado da ACP com a utilização de apenas 2 substâncias (Figura 64), observou-se alteração significativa nos agrupamentos selecionados, indicando que, para se discriminar torras pela interação entre o tempo pós-estouro e a rampa de gás, há a necessidade do emprego de um maior número de substâncias com poder discriminatório.

Testadas as demais variáveis de controle ou interações entre variáveis, nenhuma foi capaz de isolar grupos de amostras para as torras teste na ACP da análise química com seleção de picos cromatográficos.

6 CONCLUSÃO

Os COVs identificados nos grãos torrados oriundos do Sítio Bela Vista estão entre aqueles comumente citados na literatura para *Coffea arabica* L. Dentre os vinte destacados com maior contribuição na discriminação das torras analisadas, dez são reconhecidos como flavorizantes do café, incluídos cinco odorantes potentes. Essa observação está diretamente relacionada com a semelhança encontrada nos resultados de ambos os métodos avaliados por ACP para a caracterização de grãos torrados: análise sensorial e análise química.

As ACPs, tanto da análise sensorial como da análise química, comprovaram que, no intervalo selecionado para as variáveis operacionais estudadas, o tempo pós-estouro foi determinante para a qualidade dos grãos torrados de café. As ACPs demonstraram ainda que a interação entre as variáveis tempo pós-estouro e rampa de gás também foi capaz de diferenciar química e sensorialmente as torras avaliadas, evidenciando uma influência positiva para a qualidade do café apenas no menor tempo pós-estouro, torrando-se negativa com a elevação desse parâmetro.

Apesar da semelhança nos resultados obtidos nas ACPs com os dados gerados pelos dois métodos avaliados, a ACP da análise química proporcionou melhor discriminação dos grupos de amostras em comparação com a análise sensorial, em especial para as torras de controle.

Sugere-se como continuidade deste estudo, a validação do método empregado na análise química, a diversificação das amostras de café analisadas (por origem, tipo de colheita e pós-colheita, por exemplo), assim como o aumento do número de níveis testados para cada variável operacional, o que permitiria a utilização do método de superfície de resposta. Além disso, caso haja confirmação de um número restrito de substâncias a permitir a diferenciação das torras de café, mesmo com um conjunto ampliado de amostras, etapa subsequente seria a adequação do método analítico para reduzir o tempo de análise, com identificação e quantificação apenas dos COVs de maior interesse e, com isso, obter uma avaliação mais célere sobre a qualidade dos grãos torrados e a influência da curva de torra utilizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACADEMIA DO CAFÉ. **SCAA (Specialty Coffee Association of America)**. Disponível em: <<https://www.academiadocafe.com.br/curiosidades/2030/scaa-specialty-coffee-association-of-america>>. Acesso em: 22 ago. 2017.
- AFRICAN FINE COFFEES ASSOCIATION (AFCA). **Welcome to African Fine Coffees Association**. Disponível em: <<https://afca.coffee/>>. Acesso em: 21 ago. 2017.
- AKIYAMA, M.; MURAKAMI, K.; HIRANO, Y.; IKEDA, M.; IWATSUKI, K.; WADA, A.; TOKUNO, K.; ONISHI, M.; IWABUCHI H. Analysis of the Headspace Volatiles of Freshly Brewed Arabica Coffee Using Solid-Phase Microextraction. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 7, p. C388–C396, set. 2007.
- AKIYAMA, M.; MURAKAMI, K.; IKEDA, M.; IWATSUKI, K.; WADA, A.; TOKUNO, K.; ONISHI, M.; IWABUCHI H. Characterization of Headspace Aroma Compounds of Freshly Brewed Arabica Coffees and Studies on a Characteristic Aroma Compound of Ethiopian Coffee. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 5, p. C335–C346, jun. 2008.
- ALLIANCE FOR COFFEE EXCELLENCE (ACE). **What is Cup of Excellence?** Disponível em: <<https://www.allianceforcoffeexcellence.org/en/cup-of-excellence/>>. Acesso em: 20 ago. 2017.
- ALVES, E. A.; COSTA, J. N. M.; SANTOS, J. C. F. Procedimentos de colheita do café. In: MARCOLAN, A. L.; ESPINDULA, M. C. (Eds.). **Café na Amazônia**. Brasília: Embrapa, p. 347–358. 2015.
- ALVES, J. D. Morfologia do cafeeiro. In: CARVALHO, C. H. S. DE (Ed.). **Cultivares de café**. Varginha: Embrapa, p. 31–48. 2008.
- ALVES, R. C.; RODRIGUES, F.; NUNES, M. A.; VINHA, A. F.; OLIVEIRA M. B. State of the art in coffee processing by-products. In: GALANAKIS, C. M. (Ed.). **Handbook of coffee processing by-products: sustainable applications**. London: Academic Press, p. 1–26. 2017.
- AMANPOUR, A.; SELLI, S. Differentiation of volatile profiles and odor activity values of turkish coffee and french press coffee: turkish coffee and french press coffee volatiles. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, n. 5, p. 1116–1124, out. 2015.
- ANDUEZA, S.; DE PEÑA, M. P.; CID, C. Chemical and sensorial characteristics of espresso coffee as affected by grinding and torrefacto roast. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 24, p. 7034–7039, nov. 2003.
- ARKADAŞ, M. Formation of volatile compounds in double roasted antakya coffee. **Journal of Nutrition, Food Research and Technology**, v. 1, n. 1, p. 19–22, 7 mar. 2018.
- ARRUDA, N. P.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M.; FREITAS, S. P.; COURI, S.; BIZZO, H. R. Discriminação entre estádios de maturação e tipos de processamento de pós-colheita de cafés arábica por microextração em fase sólida e análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 819–824, fev. 2011.
- ARRUDA, N. P.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M.; FREITAS, S. P.; COURI, S.; BIZZO, H. R. Correlação entre precursores e voláteis em café arábica brasileiro processado pelas

vias seca, semiúmida e úmida e discriminação através da análise por componentes principais. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2044–2051, 2012.

ASOCIACIÓN DE CAFÉS FINOS DE COSTA RICA (SCACR). **Asociación de Cafés Finos de Costa Rica**. Disponível em: <<http://www.scacr.com/>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DE CAFÉ (ABIC). **Dicas de preparação de café**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=39#6>>. Acesso em: 4 ago. 2017a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DE CAFÉ (ABIC). **Institucional**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=1>>. Acesso em: 20 ago. 2017b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DE CAFÉ (ABIC). **Pureza**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=14>>. Acesso em: 20 ago. 2017c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DE CAFÉ (ABIC). **Programa de Qualidade do Café - PQC**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=15>>. Acesso em: 20 ago. 2017d.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DE CAFÉ (ABIC). **Categorias de Qualidade**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=68>>. Acesso em: 20 ago. 2017e.

ATILLA. **Torradores Atilla**. Disponível em: <<http://www.atilla.com.br/torradores-atilla/>>. Acesso em: 21 ago. 2017a.

ATILLA. **Atilla 2kg Gold Plus**. Disponível em: <<http://www.atilla.com.br/p/atilla-2kg-gold-plus/>>. Acesso em: 21 ago. 2017b.

ATILLA. **Manual do usuário Atilla linhas Gold e Gold Plus**, 2017c. Disponível em: <<http://www.atilla.com.br/wp-content/uploads/2017/06/manual-torrador-atilla-gold-e-gold-plus.pdf>>. Acesso em: 21 ago. 2017

AUSTRALIAN SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION (ASCA). **Australian Specialty Coffee Association, specialty coffee industry body**. Disponível em: <<https://australianspecialtycoffee.com.au/>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

BANKS, M.; MCFADDEN, C.; ATKINSON, C. **The world encyclopedia of coffee**. London: Lorenz Books, 2015.

BAPTESTINI, F. M.; CORRÊA, P. C.; DE OLIVEIRA, G. H. H.; CECON, P. R.; SOARES, N. F. F. Kinetic modeling of water sorption by roasted and ground coffee. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 39, n. 3, p. 273, 17 maio 2017.

BARIÉ, N.; BÜCKING, M.; STAHL, U.; RAPP, M. Detection of coffee flavour ageing by solid-phase microextraction/surface acoustic wave sensor array technique (SPME/SAW). **Food Chemistry**, v. 176, p. 212–218, jun. 2015.

BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401–1406, dez. 2006.

- BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food chemistry**. 4th rev. and extended ed. Berlin: Springer, 2009.
- BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Carbohydrates. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O. R. (Eds.). **Fennema's food chemistry**. Food science and technology. 4th ed ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, p. 83–144. 2008.
- BERTHAUD, J.; CHARRIER, A. Genetic resources of Coffea. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds.). **Coffee**. Volume 4: agronomy. London: Elsevier Applied Science, p. 1–40. 1988.
- BESSA, F.; TADEU, L. **Café é a segunda bebida mais consumida no Brasil**. Embrapa, 19 mar. 2015. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2574254/cafe-e-a-segunda-bebida-mais-consumida-no-brasil>>. Acesso em: 28 jul. 2017.
- BICCHI, C. P.; BINELLO, A. E.; LEGOVICH, M. M.; PELLEGRINO, G. M.; VANNI, A. C. Characterization of roasted coffee by S-HSGC and HPLC-UV and principal component analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 12, p. 2324–2328, dez. 1993.
- BICCHI, C. P.; PANERO, O. M.; PELLEGRINO, G. M.; VANNI, A. C. Characterization of roasted coffee and coffee beverages by solid phase microextraction–Gas chromatography and principal component analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 12, p. 4680–4686, dez. 1997.
- BIGGERS, R. E.; HILTON, J. J.; GIANTURCO, M. A. Differentiation between Coffea Arabica and Coffea Robusta by computer evaluation of gas chromatographic profiles--Comparison of numerically derived quality predictions with organoleptic evaluations. **Journal of Chromatographic Science**, v. 7, n. 8, p. 453–472, 1 ago. 1969.
- BONNLÄNDER, B.; EGGERS, R.; ENGELHARDT, U. H.; MAIER, H. G. Roasting. In: ILLY, A.; VIANI, R. (Eds.). **Espresso coffee: the science of quality**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Academic, p. 179–214. 2005.
- BORGES, D. **Cafés especiais de Pedra Menina atraem compradores do Japão**. Aqui Notícias, 1 set. 2017. Disponível em: <<http://www.aquinoicias.com/agronegocio/2017/09/cafes-especiais-de-pedra-menina-atraem-compradores-do-japao/2407916/>>. Acesso em: 4 set. 2017.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Resolução CNNPA nº 12, de 24 de julho de 1978. Normas técnicas especiais relativas a alimentos (e bebidas) para efeito em todo território brasileiro. 1978.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Portaria Anvisa nº 377, de 26 de abril de 1999. Regulamento técnico para fixação de identificação e qualidade de café torrado em grão e café torrado e moído. 1999.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa). **Instrução Normativa Mapa Nº 8, de 11 de junho de 2003**. Regulamento técnico de identidade e de qualidade para a classificação do café beneficiado grão cru. 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa). **Café no Brasil**. Mapa, 30 jan. 2017. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa). **AGROSTAT - Estatísticas de comércio exterior do agronegócio brasileiro**. Disponível em: <<http://indicadores.agricultura.gov.br/index.htm>>. Acesso em: 31 jun. 2018a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa). Companhia Nacional de Abastecimento (Conab). **Indicadores da agropecuária**. Brasília: Conab, jul. 2017. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/precos/revista-indicadores-da-agropecuaria/item/download/20929_4cdb48399943a55531655c817162dbdc>. Acesso em: 28 jun. 2018b.

BRAZIL SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION (BSCA). **A BSCA**. Disponível em: <<http://bsca.com.br/a-bsca>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

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, jan. 2017.

BRILLAT-SAVARIN, J. A. **Physiologie du goût**. Paris: Furne et Cie, Libraires-Éditeurs, 1864.

BROWN, R. **Coffee nerd**: How to have your coffee and drink it too. Massachusetts: Adams Media, 2015.

CAFÉ especial: Cup of Excellence – Brazil 2016 tem 43 vencedores. **Notícias Agrícolas**, 31 out. 2016. Disponível em: <noticias/cafe/181702-cafe-especial-cup-of-excellence-brazil-2016-tem-43-vencedores.html>. Acesso em: 20 ago. 2017.

CAFÉS Especiais. **Jardins Café**, 2017. Disponível em: <<http://jardinscafe.com/cafes-especiais/>>. Acesso em: 3 jan. 2018

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2003.

CAMO. **The Unscrambler X**. Versão 10.5. Oslo: CAMO Software, 2017.

CAPRIOLI, G.; CORTESE, M.; CRISTALLI, G.; MAGGI, F.; ODELLO, L.; RICCIUTELLI, M.; SAGRATINI, G.; SIROCCHI, V.; TOMASSONI, G.; VITTORI, S. Optimization of espresso machine parameters through the analysis of coffee odorants by HS-SPME–GC/MS. **Food Chemistry**, v. 135, n. 3, p. 1127–1133, dez. 2012.

CARDOSO, G.; BARBOSA, G.; PASCHOAL, J.; BEREGENO, F. **Tendências do mercado de café**. São Paulo: Euromonitor International, abr. 2016. Disponível em: <<http://www.consorcioquesisacafe.com.br/index.php/tendencias-de-consumo>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

CARMOMAQ. **Linha industrial**. Disponível em: <http://www.carmomaq.com.br/linha_industrial.html>. Acesso em: 21 ago. 2017a.

CARMOMAQ. **Linha cafeteria**. Disponível em: <http://www.carmomaq.com.br/linha_cafeteria.html>. Acesso em: 21 ago. 2017b.

CARVALHO, A. **Histórico do desenvolvimento do cultivo do café no Brasil**: Documentos IAC. Campinas: Instituto Agrônômico, mar. 2007.

CHEONG, M. W.; TONG, K. H.; ONG, J. J. M.; LIU, S. Q.; CURRAN, PHILLIP.; YU, BIN. Volatile composition and antioxidant capacity of Arabica coffee. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 388–396, abr. 2013.

CHU, Y.-F.; BROWN, P. H.; LYLE, B. J.; CHEN, Y.; BLACK, R. M.; WILLIAMS, C. E.; LIN, Y.-C.; HSU, C.-W.; CHENG, I. H. Roasted coffees high in lipophilic antioxidants and chlorogenic acid lactones are more neuroprotective than green coffees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 20, p. 9801–9808, 28 out. 2009.

CLARKE, R. J. Water and mineral contents. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds.). **Coffee**. Volume 1: chemistry. London: Elsevier Applied Science, p. 42–82. 1985a.

CLARKE, R. J. Green coffee processing. In: CLIFFORD, M. N.; WILLSON, K. C. (Eds.). **Coffee**: botany, biochemistry and production of beans and beverage. Boston: Springer US, p. 230–250. 1985b.

CLARKE, R. J. Roasting and grinding. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds.). **Coffee**. Volume 2: technology. London: Elsevier Applied Science, p. 73–107. 1987a.

CLARKE, R. J. Packing of roast and instant coffee. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds.). **Coffee**. Volume 2: technology. London: Elsevier Applied Science, p. 201–219. 1987b.

CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds.). **Coffee**. Volume 1: chemistry. London: Elsevier Applied Science, p. 153–202. 1985.

COFFEE: From Bean to Cup. **Philz Coffee Blog**, 1 abr. 2010. Disponível em: <<https://philzcoffee.wordpress.com/2010/04/01/coffee-from-bean-to-cup/>>. Acesso em: 3 jan. 2018

CORRÊA, P. C.; DE OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; TRETO, P. C.; ALVES, E. A. Propriedades físicas e químicas interferentes na pós-colheita do café. In: MARCOLAN, A. L.; ESPINDULA, M. C. (Eds.). **Café na Amazônia**. Brasília: Embrapa, p. 401–424. 2015.

COFFEE. **Tnau Agritech Portal**. Horticulture. Disponível em: <http://www.agritech.tnau.ac.in/horticulture/horti_plantation%20crops_coffee.html>. Acesso em: 3 jan. 2018.

COFFEE QUALITY INSTITUTE (CQI). **Q Coffee System**. Disponível em: <<http://www.coffeeinstitute.org/our-work/q-coffee-system/>>. Acesso em: 22 ago. 2017.

CUP of Excellence: café campeão da “Pulped Naturals” é vendido por R\$ 18,9 mil. **Portal Terra**, 7 dez. 2016. Disponível em: <<https://www.terra.com.br/noticias/dino/cup-of-excellence-cafe-campeao-da-pulped-naturals-e-vendido-por-r-189-mil,eb744a3da969f87071caa84de1b7fb37ac4skiqq.html>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

CZERNY, M.; GROSCH, W. Potent odorants of raw Arabica coffee. Their changes during roasting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 868–872, mar. 2000.

DART, S. K.; NURSTEN, H. E. Volatile components. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds.). **Coffee**. Volume 1: chemistry. London: Elsevier Applied Science, p. 223–265. 1985.

DAVIS, A. P.; GOVAERTS, R.; BRIDSON, D. M.; STOFFELEN, P. An annotated taxonomic conspectus of the genus *Coffea* (Rubiaceae). **Botanical Journal of the Linnean Society**, v. 152, n. 4, p. 465–512, dez. 2006.

DAVIS, A. P.; TOSH, J.; RUCH, N.; FAY, MICHAEL F. Growing coffee: *Psilanthus* (Rubiaceae) subsumed on the basis of molecular and morphological data; implications for the size, morphology, distribution and evolutionary history of *Coffea*. **Botanical Journal of the Linnean Society**, v. 167, n. 4, p. 357–377, dez. 2011.

DAVIS, A. P.; BRIDSON, D. M.; RAKOTONASOLO, F. A reexamination of *Coffea* subgenus *Baracoffea* and comments on the morphology and classification of *Coffea* and *Psilanthus* (Rubiaceae-Coffeae). In: KEATING, R. C.; HOLLOWELL, V. C.; CROAT, T. B. (Eds.). **A Festschrift for William G. D'arcy: the legacy of a taxonomist**. Monographs in systematic botany from the Missouri Botanical Garden. St. Louis: Missouri Botanical Garden, 2005. p. 398–420. 2005.

DE OLIVEIRA, A. P. L. R.; CORRÊA, P. C.; REIS, E. L.; DE OLIVEIRA G. H. HORTA. Comparative study of the physical and chemical characteristics of coffee and sensorial analysis by principal components. **Food Analytical Methods**, v. 8, n. 5, p. 1303–1314, maio 2015.

DEL CASTILLO, M. D. IRIONDO-DEHOND, A.; MARTINEZ-SAEZ, N.; FERNANDEZ-GOMEZ, B.; IRIONDO-DEHOND, M.; ZHOU, J-R. Applications of recovered compounds in food products. In: CHARIS M. GALANAKIS (Ed.). **Handbook of coffee processing by-products: sustainable applications**. London: Academic Press, p. 171–194. 2017.

DORÉ, C.; VAROQUAUX, F. **Histoire et amélioration de cinquante plantes cultivées**. Paris: Institut national de la recherche agronomique, 2006.

ECCARDI, F.; SANDALJ, V. **O café: ambientes e diversidade**. Rio de Janeiro: Casa da Palavra, 2003.

EGGERS, R.; PIETSCH, A. Technology I: roasting. In: CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. (Eds.). **Coffee: recent developments**. Oxford: Blackwell Science, p. 90–107. 2001.

ELMORE, S. Aroma compounds. In: NOLLET, L.; TOLDRA, F. (Eds.). **Handbook of food analysis**. 3. ed. CRC Press, v. 1p. 717–732. 2015.

ESBENSEN, K. H. **Multivariate data analysis - in practice**: An introduction to multivariate data analysis and experimental design. 5th ed., repr ed. Oslo: Camo, 2012.

EVANGELISTA, S. R.; SILVA, C. F.; MIGUEL, M. G.; CORDEIRO, C. S.; PINHEIRO, A. C.; W. F. DUARTE; M.; SCHWAN, R. F. I. Improvement of coffee beverage quality by using selected yeasts strains during the fermentation in dry process. **Food Research International**, v. 61, p. 183–195, jul. 2014a.

EVANGELISTA, S. R.; MIGUEL, M. G.; CORDEIRO, C. S.; SILVA, C. F.; PINHEIRO, A. C. M.; SCHWAN, R. F. Inoculation of starter cultures in a semi-dry coffee (*Coffea arabica*) fermentation process. **Food Microbiology**, v. 44, p. 87–95, dez. 2014b.

FERREIRA, C. Venda direta de café especial brasileiro ganha espaço. **Valor Econômico**, 29 jan. 2014. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/agro/3411238/venda-direta-de-cafe-especial-brasileiro-ganha-espaco>>. Acesso em: 4 set. 2017.

FIGUEROA, J. G.; VARGAS, L. F. Evaluación de DES, FSC y SPME/CG-MS para la extracción y determinación de compuestos responsables del aroma de café tostado de Vilcabamba - Ecuador. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 712–719, abr. 2016.

FLAMENT, I. **Coffee flavor chemistry**. Chichester: Wiley, 2002.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; OLIVEIRA, R. C. S.; MANCHA AGRESTI, P. C.; AUGUSTI, R. A preliminary evaluation of the effect of processing temperature on coffee roasting degree assessment. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 3, p. 345–352, jun. 2009.

FRANK, I. E.; KOWALSKI, B. R. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 5, p. 232–243, abr. 1982.

FREEDMAN, N. D.; PARK, Y.; ABNET, C. C.; HOLLENBECK, A. R.; SINHA, R. Association of coffee drinking with total and cause-specific mortality. **New England Journal of Medicine**, v. 366, n. 20, p. 1891–1904, 17 maio 2012.

GABRIEL, J. V. **Case Studies in Sustainability Management: The oikos collection**, Volume 3. New York: Routledge, 2017.

GARCIA, C. D. C. **Estudo para otimização do processo de torra de café no torrefador modelo Atilla Gold Plus para 2 kg**. Monografia (Graduação em Tecnologia em Processos Químicos)—Rio de Janeiro: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, 2016.

GIDDINGS, J. C. **Unified separation science**. New York: Wiley, 1991.

GIOMO, G. S. Uma boa pós-colheita é segredo da qualidade. **A Lavoura**, v. 115, n. 688, p. 12–21, fev. 2012.

GONZALEZ, E. A. S. **Estudo da viabilidade de implantação de pequenas unidades de torrefação de café**. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos)—Rio de Janeiro: Universidade Estácio de Sá, 2004.

GONZALEZ-RIOS, O.; SUAREZ-QUIROZ, M. L.; BOULANGER, R.; BAREL, M.; GUYOT, B.; GUIRAUD, J.-P.; SCHORR-GALINDO, S. Impact of “ecological” post-harvest processing on coffee aroma: II. Roasted coffee. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 3–4, p. 297–307, maio 2007.

GUIOCHON, G.; GUILLEMIN, C. L. Gas chromatography. **Review of Scientific Instruments**, v. 61, n. 11, p. 3317–3339, nov. 1990.

HAIR, J. J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. **Análise multivariada de dados**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HERRERA, J. C.; LAMBOT, C. The Coffee Tree—Genetic Diversity and Origin. In: FOLMER, B. (Ed.). **The Craft and Science of Coffee**. Boston: Academic Press, p. 1–16. 2017.

HOLSCHER, W.; STEINHART, H. Aroma compounds in green coffee. In: CHARALAMBOUS, G. (Ed.). **Food flavors: generation, analysis and process influence**. Developments in food science. Amsterdam: Elsevier, p. 785–803. 1995.

HOME Roasted Coffee Beans (Air Popper Method). **Kitchen Joy**, 7 jan. 2017. Disponível em: <<http://kitchenjoyblog.com/home-roasted-coffee-beans-air-popper-method/>>. Acesso em: 9 set. 2017

IASI, V. Família produtora de café consegue ótimos preços e produto de qualidade. **Globo Rural**, 27 ago. 2017. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/agronegocios/globo-rural/noticia/2017/08/familia-produtora-de-cafe-consegue-otimos-precos-e-produto-de-qualidade.html>>. Acesso em: 4 set. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **A geografia do café: dinâmica territorial da produção agropecuária**. Rio de Janeiro: IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2016.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (ICO). **Imports by selected importing countries**. London: ICO, 2016a. Disponível em: <<http://www.ico.org/historical/1990%20onwards/PDF/2b-imports.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (ICO). **Re-exports by selected importing countries**. London: ICO, 2016b. Disponível em: <<http://www.ico.org/historical/1990%20onwards/PDF/2c-re-exports.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (ICO). **Total exports by all exporting countries**. London: ICO, 2016c. Disponível em: <<http://www.ico.org/historical/1990%20onwards/PDF/1e-exports.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (ICO). **Total production by all exporting countries**. London: ICO, jan. 2017a. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/production.pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2017.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (ICO). **World coffee consumption**. London: ICO, jan. 2017b. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (ICO). **Monthly export data for the last six months**. London: ICO, jun. 2017c. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/m3-exports.pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2017.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (ICO). **ICO Indicator Prices - June 2017**. London: ICO, jul. 2017d. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/p1-June2017.pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2017.

ISQUIERDO, E. P. **Secagem e qualidade do café cereja desmucilado submetido a diferentes períodos de repouso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)—Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2008.

IVOGLO, M. G. **Divergência genética entre progênies de café Robusta**. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical)—Campinas: Instituto Agrônomo, 2007.

KAISER, H. F. The Application of Electronic Computers to Factor Analysis. **Educational and Psychological Measurement**, v. 20, n. 1, p. 141–151, abr. 1960.

KALSCHNE, D. L.; VIEGAS, M. C.; DE CONTI, A.; J.; CORSO, M. P.; BENASSI, M. T. Steam pressure treatment of defective *Coffea canephora* beans improves the volatile profile and sensory acceptance of roasted coffee blends. **Food Research International**, v. 105, p. 393–402, mar. 2018.

KORHOŇOVÁ, M.; HRON, K.; KLIMČÍKOVÁ, D.; MÜLLER, L.; BEDNÁŘ, P.; BARTÁK, P. Coffee aroma—Statistical analysis of compositional data. **Talanta**, v. 80, n. 2, p. 710–715, 15 dez. 2009.

LAMBOT, C.; HERRERA, J. C.; BERTRAND, B.; SADEGHIAN, S.; BENAVIDES, P.; GAITÁN, ALVARO. Cultivating Coffee Quality—Terroir and Agro-Ecosystem. In: FOLMER, B. (Ed.). **The Craft and Science of Coffee**. Boston: Academic Press, p. 17–49. 2017.

LEE, L. W.; TAY, G. Y.; CHEONG, M. W.; CURRAN, P.; YU, B.; LIU, S. Q. Modulation of the volatile and non-volatile profiles of coffee fermented with *Yarrowia lipolytica*: II. Roasted coffee. **LWT**, v. 80, p. 32–42, jul. 2017.

LEME, P. H. Cafés especiais: a visão mercadológica. **Coffee Insight**, 11 abr. 2017. Disponível em: <<https://coffeeinsight.com.br/caf%C3%A9s-especiais-a-vis%C3%A3o-mercadol%C3%B3gica-c8d0f6ad5946>>. Acesso em: 19 ago. 2017.

LEVITON, A.; PAGANO, M.; ALLRED, E. N.; EL LOZY, M. Why those who drink the most coffee appear to be at increased risk of disease. A modest proposal. **Ecology of Food and Nutrition**, v. 31, n. 3–4, p. 285–293, mar. 1994.

LILLA. **Produtos - Café**. Disponível em: <<http://www.lilla.com.br/produtos/cafe/>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

LIMA, D. R. **Café e saúde**. Abic, 2017. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=279#3222>>. Acesso em: 2 ago. 2017.

LINDE GAS. **Gas chromatography**. Disponível em: <http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/gas_chromatography/index.html>. Acesso em: 26 fev. 2018a.

LINDE GAS. **Mass spectrometry**. Disponível em: <http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/mass_spectroscopy.html>. Acesso em: 26 fev. 2018b.

LINGLE, T. R.; MENON, S. N. Cupping and Grading—Discovering Character and Quality. In: FOLMER, B. (Ed.). **The Craft and Science of Coffee**. Boston: Academic Press, p. 181–203. 2017.

LÓPEZ-DARIAS, J.; ANDERSON, J. L.; PINO, V.; AFONSO, A. M. Developing qualitative extraction profiles of coffee aromas utilizing polymeric ionic liquid sorbent coatings in headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 401, n. 9, p. 2965–2976, nov. 2011.

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. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 22, p. 8560–8566, nov. 2006.

MACRAE, R. Nitrogenous components. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds.). **Coffee**. Volume 1: chemistry. London: Elsevier Applied Science, p. 115–152. 1985.

MANCHA 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 Chemistry**, v. 106, n. 2, p. 787–796, jan. 2008.

MARKES INTERNATIONAL. **Comprehensive analysis of coffee bean extracts by GCxGC-TOF MS**. Application Note 533, p. 1–5, jan. 2016.

MARTINS, A. L. **História do café**. São Paulo: Editora Contexto, 2012.

MERKLE, S.; KLEEBERG, K.; FRITSCH, J. Recent developments and applications of solid phase microextraction (SPME) in food and environmental analysis—A review. **Chromatography**, v. 2, n. 4, p. 293–381, 30 jun. 2015.

MESTDAGH, F.; GLABASNIA, A.; GIULIANO, P. The Brew—Extracting for Excellence. In: FOLMER, B. (Ed.). **The Craft and Science of Coffee**. Boston: Academic Press, 355–380. 2017. p.

MONDELLO, L.; CASILLI, A.; TRANCHIDA, P. Q.; DUGO, P.; COSTA, R.; FESTA, S.; DUGO, GIOVANNI. Comprehensive multidimensional GC for the characterization of roasted coffee beans. **Journal of Separation Science**, v. 27, n. 5–6, p. 442–450, abr. 2004.

MONDELLO, L.; COSTA, R.; TRANCHIDA, P. Q.; DUGO, P.; LO PRESTI, M.; FESTA, S.; FAZIO, ALESSIA; DUGO, GIOVANNI. Reliable characterization of coffee bean aroma profiles by automated headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry with the support of a dual-filter mass spectra library. **Journal of Separation Science**, v. 28, n. 9–10, p. 1101–1109, jun. 2005.

MOON, J.-K.; SHIBAMOTO, T. Role of roasting conditions in the profile of volatile flavor chemicals formed from coffee beans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 13, p. 5823–5831, 8 jul. 2009.

NASCIMENTO, E. A. DO; MORAIS, S. A. L. DE; ROCHA, R. S. Constituintes voláteis de cafés “gourmet” e mole do cerrado do triângulo mineiro em função da torra. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 282–284, ago. 2003.

NGUYEN, T. V.; NGUYEN, N. C.; BOSCH, O. J. H. Identifying key success factors in supply chain management for increasing the competitive advantages of Vietnamese coffee. **Competitiveness Review**, v. 27, n. 5, p. 438–461, 16 out. 2017.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 08)**. Versão 08. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2008.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **NIST Chemistry WebBook, SDR 69**. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 6 jun. 2018.

OLIVEIRA, R. C. S.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; AUGUSTI, R. Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, n. 3, p. 257–261, maio 2009.

PADILHA, L.; CARVALHO, G. R.; EIRA, M. T. S. DA. Colheita, preparo e armazenamento de sementes de café. In: CARVALHO, C. H. S. DE (Ed.). **Cultivares de café**. Varginha: Embrapa, p. 239–244. 2008.

PAGE, J. C.; ARRUDA, N. P.; FREITAS, S. P. Crude ethanolic extract from spent coffee grounds: Volatile and functional properties. **Waste Management**, v. 69, p. 463–469, nov. 2017.

PENDERGRAST, M. **Uncommon grounds**: The history of coffee and how it transformed our world. Rev. ed. New York: Basic Books, 2010.

PETISCA, C.; PÉREZ-PALACIOS, T.; PINHO, O. Optimization and application of a HS-SPME-GC-MS methodology for quantification of furanic compounds in espresso coffee. **Food Analytical Methods**, v. 7, n. 1, p. 81–88, jan. 2014.

PETRACCO, M. Technology IV: beverage preparation: brewing trends for the new millennium. In: CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. (Eds.). . **Coffee: recent developments**. Oxford: Blackwell Science, p. 140–164. 2001.

PICCINO, S. *et al.* 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, jul. 2014.

PIETSCH, A. Decaffeination—Process and Quality. In: **The Craft and Science of Coffee**. [s.l.] Elsevier, p. 225–243. 2017.

PINNELL, D. **Coffee Talk**: Rwanda Specialty Coffee Association News, 11 dez. 2014. Disponível em: <<http://www.scanews.coffee/2014/12/11/coffee-talk-rwanda/>>. Acesso em: 13 fev. 2018.

PINTO, J. C.; SCHWAAB, M. **Análise de dados experimentais II**: Planejamentos e experimentos. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, v. 2. 2011.

PLOTTO, A.; BAI, J.; BALDWIN, E. Fruits. In: BUETTNER, A. (Ed.). **Springer Handbook of Odor**. Springer Handbooks. Cham: Springer, p. 171–190. 2017.

POISSON, L.; BLANK, I.; DUNKEL, A.; HOFMANN, T.; FOLMER, B. The Chemistry of Roasting—Decoding Flavor Formation. In: FOLMER, B. (Ed.). **The Craft and Science of Coffee**. Boston: Academic Press, p. 273–309. 2017.

POWERS, J. J.; KEITH, E. S. Stepwise discriminant analysis of gas chromatographic data as an aid in classifying the flavor quality of foods. **Journal of Food Science**, v. 33, n. 2, p. 207–213, mar. 1968.

PRETE, C. E. C. P. **Condutividade elétrica do exsudado de grãos de café (Coffea arabica L.) e sua relação com a qualidade da bebida**. Tese (Doutorado em Agronomia)—Piracicaba: Universidade de São Paulo, 1992.

PROBAT LEOGAP. **Torradores Industriais para Cafés Especiais**. Disponível em: <<http://probatleogap.com.br/torradores/industriais/>>. Acesso em: 21 ago. 2017a.

PROBAT LEOGAP. **Torradores para Cafés**. Disponível em: <<http://probatleogap.com.br/torradores/>>. Acesso em: 21 ago. 2017b.

PROVA de Café Especial. **Grão Gourmet**. Disponível em: <<https://www.graogourmet.com/blog/prova-de-cafe-especial/>>. Acesso em: 22 ago. 2017.

QUINTEIRO, L. M. D. C.; NOBRE, A. L. D. C.; FERREIRA, A. B. B.; GODOY, R. L. D. O.; DE CASTRO, I. M. Microextração em fase sólida: fundamentos e aplicações em análise de alimentos. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 21, n. 1, 30 jun. 2003.

RAEMY, A.; LAMBELET, P. A calorimetric study of self-heating in coffee and chicory. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 17, n. 4, p. 451–460, jul. 1982.

RAPOSEIRAS, I. Como foi a certificação SCAA Cupping Judge para mim. **Coffee Lab**, 6 mai. 2010. Disponível em: <<http://coffeelab.com.br/como-foi-a-certificacao-scaa-cupping-judge-para-mim/>>. Acesso em: 22 ago. 2017.

Relatório internacional de tendências do café. Lavras: Bureau de Inteligência Competitiva do Café, v.6, n.9, 30 out. 2017.

RIBEIRO, J. S.; AUGUSTO, 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. **Analytica Chimica Acta**, v. 634, n. 2, p. 172–179, fev. 2009.

RIBEIRO, J. S.; AUGUSTO, F.; FERREIRA, M. M. C.; SALVA, T. J. G. Uso de perfis cromatográficos de voláteis de cafés arábicas torrados para a diferenciação das amostras segundo o sabor, o aroma e a qualidade global da bebida. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1897–1904, set. 2010.

RISTICEVIC, S.; CARASEK, E.; PAWLISZYN, J. Headspace solid-phase microextraction–gas chromatographic–time-of-flight mass spectrometric methodology for geographical origin verification of coffee. **Analytica Chimica Acta**, v. 617, n. 1–2, p. 72–84, jun. 2008.

RODOARTE, M. P. **Análise sensorial, química e perfil de constituintes voláteis de cafés especiais.** Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)—Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2008.

RODRIGUES, C. I. I.; HANSON, C. M.; NOGUEIRA, J. M. F. Aroma profile discrimination of coffees and industrial blends according to the chromatic value. **Coffee Science**, v. 7, n. 2, p. 167–176, maio 2012.

ROMAGNY, S.; COUREAUD, G.; THOMAS-DANGUIN, T. Key odorants or key associations? Insights into elemental and configurational odour processing. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 33, n. 1, p. 97–105, jan. 2018.

RUOSI, M. R. *et al.* A further tool to monitor the coffee roasting process: Aroma composition and chemical indices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 45, p. 11283–11291, 14 nov. 2012.

SACA de café brasileiro é vendida por R\$ 18,9 mil em leilão. **Valor Econômico**, 7 dez. 2016. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/agro/4798871/saca-de-cafe-brasileiro-e-vendida-por-r-189-mil-em-leilao>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

SANTOS, F. O que é café especial? **Grão Gourmet**. Disponível em: <<https://www.graogourmet.com/blog/o-que-e-cafe-especial/>>. Acesso em: 22 ago. 2017.

SANZ-URIBE, J. R.; YUSIANTO; MENON, S. N.; PEÑUELA, A.; OLIVEROS, C. Postharvest Processing—Revealing the Green Bean. In: FOLMER, B. (Ed.). **The Craft and Science of Coffee**. Boston: Academic Press, p. 51–79. 2017.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION (SCA). **About SCA**. Disponível em: <<https://sca.coffee/about/>>. Acesso em: 21 abr. 2018.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION (SCA). **Home**. Disponível em: <<https://sca.coffee/>>. Acesso em: 22 abr. 2018.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF AMERICA (SCAA). **SCAA protocols: Grading green coffee**, 21 nov. 2009. Disponível em: <<http://scaa.org/PDF/resources/grading-green-coffee.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2017

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF AMERICA (SCAA). **SCAA protocols: Cupping specialty coffee**, 16 dez. 2015. Disponível em: <<http://scaa.org/PDF/resources/cupping-protocols.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2017

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF AMERICA (SCAA). **About us: History**. Disponível em: <<http://www.scaa.org/?page=history>>. Acesso em: 20 ago. 2017a.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF AMERICA (SCAA). **About us: Our work**. Disponível em: <<http://www.scaa.org/?page=work>>. Acesso em: 20 ago. 2017b.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF AMERICA (SCAA). **Contact us**. Disponível em: <<http://www.scaa.org/?page=contact>>. Acesso em: 20 ago. 2017c.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF AMERICA (SCAA). **Professional development**. Disponível em: <<http://www.scaa.org/?page=license>>. Acesso em: 22 ago. 2017d.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF EUROPE (SCAE). **Specialty Coffee Association of Europe - About**. Disponível em: <<https://www.scae.com/about-us>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF INDONESIA (SCAI). **Specialty Coffee Association of Indonesia**. Disponível em: <<http://www.scai.or.id/coffee/landing/>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF JAPAN (SCAJ). **About - Specialty Coffee Association of Japan**. Disponível em: <<http://www.scaj.org/about-en/message-2016>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF PANAMA (SCAP). **Welcome to Specialty Coffee Association of Panama**. Disponível em: <<http://scap-panama.com/>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF SOUTHERN AFRICA (SCASA). **About - Specialty Coffee Association of Southern Africa**. Disponível em: <<https://scasa.co.za/pages/about-us>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

SCHENKER, S.; ROTHGEB, T. The Roast—Creating the Beans' Signature. In: FOLMER, B. (Ed.). **The Craft and Science of Coffee**. Boston: Academic Press, p. 245–271. 2017.

SCHILTER, B.; SCHILTER, B.; CAVIN, C.; TRITSCHER, A.; CONSTABLE, A. Health effects and safety considerations. In: CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. (Eds.). **Coffee: recent developments**. Oxford: Blackwell Science, p. 165–183. 2001.

SCHMIDT, F. L.; EFRAM, P. Processamento do café verde. In: SCHMIDT, F. L.; EFRAM, P. (Eds.). **Pré-processamento de frutas, hortaliças, café, cacau e cana de açúcar**. Rio de Janeiro: Elsevier, p. 97–119. 2015.

SILVA, L. C. DA; MORELI, A. P.; JOAQUIN, T. N. M. Café: beneficiamento e industrialização. In: MARCOLAN, A. L.; ESPINDULA, M. C. (Eds.). **Café na Amazônia**. Brasília: Embrapa, p. 385–398. 2015.

SILVA, L. C. DA; MORELI, A. P.; SIQUEIRA, Á. J. H. Café: preparo, secagem e armazenamento. In: MARCOLAN, A. L.; ESPINDULA, M. C. (Eds.). **Café na Amazônia**. Brasília: Embrapa, p. 361–381. 2015.

SILVA, M. C. DA. **A utilização de ferramentas quimiométricas como alternativa na avaliação das fontes da incerteza de medição**. Dissertação (Mestrado em Ciências)—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SIMIÃO, J. Café especial: Produção no Brasil deve ultrapassar Colômbia em menos de dois anos. **Notícias Agrícolas**, 16 jan. 2017. Disponível em: <<https://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/cafe/185553-cafe-especial-brasil-deve-ultrapassar-colombia-em-menos-de-dois-anos-e-crescimento-do-mercado-estimula.html#.WayNIPmGOUI>>. Acesso em: 4 set. 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. Seventh ed. Australia: Cengage Learning, 2018.

SMITH, A. W. Introduction. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds.). **Coffee**. Volume 1: chemistry. London: Elsevier Applied Science, p. 1–41. 1985a.

SMITH, R. F. A history of coffee. In: CLIFFORD, M. N.; WILLSON, K. C. (Eds.). **Coffee**: botany, biochemistry and production of beans and beverage. Boston: Springer US, p. 1–12. 1985b.

SOARES, L. Quilo de café mineiro premiado em concurso vale R\$ 593 no exterior. **G1 - Sul de Minas**, 15 mar. 2016. Disponível em: <<http://g1.globo.com/mg/sul-de-minas/noticia/2016/03/quilo-de-cafe-mineiro-premiado-em-concurso-vale-r-142-no-externo.html>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

SOUZA, F. DE F.; SANTOS, J. C. F.; COSTA, J. N. M.; SANTOS, M. M. D. **Características das principais variedades de café cultivadas em Rondônia**: Documentos. Porto Velho: Embrapa Rondônia, abr. 2004.

SOUZA, F. DE F.; FERRÃO, L. F. V.; CAIXETA, E. T.; SAKIYAMA, N. S.; PEREIRA, A. A.; OLIVEIRA, A. C. B. Aspectos gerais da biologia e da diversidade genética de *Coffea canephora*. In: MARCOLAN, A. L.; ESPINDULA, M. C. (Eds.). **Café na Amazônia**. Brasília: Embrapa, p. 85–98. 2015.

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, ago. 2014.

TABACHNICK, B. G. **Using multivariate statistics**. Prentice Hall, 2012.

TAJIK, N.; TAJIK, M.; MACK, I.; ENCK, P. The potential effects of chlorogenic acid, the main phenolic components in coffee, on health: a comprehensive review of the literature. **European Journal of Nutrition**, v. 56, n. 7, p. 2215–2244, out. 2017.

TAUNAY, A. DE E. **Historia do café no Brasil**: no Brasil Colonial 1727-1822. Rio de Janeiro: Departamento Nacional do Café, v. 1. 1939a.

TAUNAY, A. DE E. **Historia do café no Brasil**: no Brasil Colonial 1727-1822. Rio de Janeiro: Departamento Nacional do Café, v. 2. 1939b.

TAUNAY, A. DE E. **Historia do café no Brasil**: no Brasil Imperial 1822-1872. Rio de Janeiro: Departamento Nacional do Café, v. 3. 1939c.

TAUNAY, A. DE E. **Historia do café no Brasil**: no Brasil Imperial 1872-1889. Rio de Janeiro: Departamento Nacional do Café, v. 6. 1939d.

TAUNAY, A. DE E. **Historia do café no Brasil**: no Brasil Imperial 1872-1889. Rio de Janeiro: Departamento Nacional do Café, v. 8. 1939e.

TAUNAY, A. DE E. **Historia do café no Brasil**: no Brasil Imperial 1822-1872. Rio de Janeiro: Departamento Nacional do Café, v. 4. 1939f.

TAUNAY, A. DE E. **Historia do café no Brasil**: no Brasil Republica 1906-1927. Rio de Janeiro: Departamento Nacional do Café, v. 11. 1941.

TAUNAY, A. DE E. **Historia do café no Brasil**: no Brasil Republica 1927-1937. Rio de Janeiro: Departamento Nacional do Café, v. 14. 1943.

THE COFFEE GUIDE. **Quality in relation to marketing - the target market**. Disponível em: <<http://www.thecoffeeguide.org/coffee-guide/coffee-quality/quality-in-relation-to-marketing---the-target-market/>>. Acesso em: 21 ago. 2017a.

THE COFFEE GUIDE. **Quality in relation to marketing - the basics**. Disponível em: <<http://www.thecoffeeguide.org/coffee-guide/coffee-quality/quality-in-relation-to-marketing---the-basics/>>. Acesso em: 21 ago. 2017b.

THE COFFEE GUIDE. **The definition of quality**. Disponível em: <<http://www.thecoffeeguide.org/coffee-guide/coffee-quality/the-definition-of-quality/>>. Acesso em: 21 ago. 2017c.

THE COFFEE GUIDE. **Sustainability, certification, verification, corporate guidelines**. Disponível em: <<http://www.thecoffeeguide.org/coffee-guide/niche-markets-environment-and-social-aspects/sustainability-certification-verification-corporate-guidelines/>>. Acesso em: 21 ago. 2017d.

THE COFFEE GUIDE. **Objectives of fairtrade**. Disponível em: <<http://www.thecoffeeguide.org/coffee-guide/niche-markets-environment-and-social-aspects/objectives-of-fairtrade/>>. Acesso em: 21 ago. 2017e.

THE COFFEE GUIDE. **Certification and marketability in coffee**. Disponível em: <<http://www.thecoffeeguide.org/coffee-guide/niche-markets-environment-and-social-aspects/certification-and-marketability-in-coffee/>>. Acesso em: 21 ago. 2017f.

THE COFFEE GUIDE. **Introduction - organic coffee**. Disponível em: <<http://www.thecoffeeguide.org/coffee-guide/niche-markets-environment-and-social-aspects/introduction---organic-coffee/>>. Acesso em: 21 ago. 2017g.

UMAN, E.; COLONNA-DASHWOOD, M.; COLONNA-DASHWOOD, L.; PERGER, M.; KLATT, C.; LEIGHTON, S.; MILLER, B.; BUTLER, K. T.; MELOT, B. C.; SPEIRS, R. W.; HENDON, C. H. The effect of bean origin and temperature on grinding roasted coffee. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, jul. 2016.

VEGA, F. E. The rise of coffee. **American Scientist**, v. 96, n. 2, p. 138, mar. 2008.

VEGRO, C. L. R.; GONÇALVES, J. S. **Cafés do Brasil**: exportação com maior valor agregado exige estratégia e persistência. Instituto de Economia Agrícola, 19 abr. 2006. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=5314>>. Acesso em: 4 set. 2017.

- VIALI, L. Série: estatística multivariada - Texto I: Introdução. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/famat/viali/especializa/realizadas/ceea/multivariada/textos/Introducao.pdf>>. Acesso em: 23 ago. 2017
- VICINI, L. **Análise multivariada da teoria à prática**. Monografia (Especialização em Estatística e Modelagem Quantitativa)—Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2005.
- VIEGAS, M. C.; BASSOLI, D. G. Utilização do índice de retenção linear para caracterização de compostos voláteis em café solúvel utilizando GC-MS e coluna HP-Innowax. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2031–2034, 2007.
- VINCENT, J.-C. Green coffee processing. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds.). **Coffee**. Volume 2: technology. London: Elsevier Applied Science, p. 1–34. 1987.
- VITZTHUM, O. G. Thirty years of coffee chemistry research. In: TERANISHI, R.; WICK, E. L.; HORNSTEIN, I. (Eds.). **Flavor chemistry: thirty years of progress**. New York: Springer US, p. 117–133. 1999.
- VON BLITTERSDORFF, M.; KLATT, C. The Grind—Particles and Particularities. In: FOLMER, B. (Ed.). **The Craft and Science of Coffee**. Boston: Academic Press, p. 311–328. 2017.
- WADA K. TANAKA, Y.; SHIMODA, M.; OHGAMA, S.; OSAJIMA, Y. Statistical analysis between analytical and sensory data of coffee aroma. **Journal of the agricultural chemical society of Japan**, v. 63, n. 9, p. 1485–1491, 1989.
- WILLSON, K. C. Climate and soil. In: CLIFFORD, M. N.; WILLSON, K. C. (Eds.). **Coffee: botany, biochemistry and production of beans and beverage**. Boston: Springer US, p. 97–107. 1985.
- WILSON, P. S. Coffee roasting acoustics. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 135, n. 6, p. EL265–EL269, jun. 2014.
- YANG, N. LIU, C.; LIU, X.; DEGN, T. K.; MUNCHOW, M.; FISK, I. Determination of volatile marker compounds of common coffee roast defects. **Food Chemistry**, v. 211, p. 206–214, nov. 2016.
- YERETZIAN, C. JORDAN, A.; BADOUD, R.; LINDINGER, W. From the green bean to the cup of coffee: investigating coffee roasting by on-line monitoring of volatiles. **European Food Research and Technology**, v. 214, n. 2, p. 92–104, fev. 2002.
- YERETZIAN, C. Coffee. In: BUETTNER, A. (Ed.). **Springer Handbook of Odor**. Springer Handbooks. Cham: Springer, p. 107–127. 2017.

GLOSSÁRIO

<i>Commodity</i>	Produto de origem primária e importância mundial, negociado em bolsa de valores e com o preço determinado pela oferta e procura internacional.
<i>Crack (cracking)</i>	Som emitido pelos grãos de café durante a torrefação devido ao rompimento das suas microestruturas porosas, que é promovido pela alta pressão exercida por compostos voláteis.
<i>Cupping</i>	Análise sensorial do café realizada através do protocolo da SCAA.
<i>Headspace</i>	Fase gasosa presente em um frasco de amostragem lacrado e que contém as substâncias voláteis (fração volátil) da amostra, em equilíbrio com sua matriz (líquida ou sólida).
<i>Key odorant</i>	Composto orgânico volátil flavorizante presente na matriz alimentícia em concentração igual ou superior ao seu limite de percepção olfativa e que possui odor identificado de forma individual na mistura.
<i>Match e R. Match</i>	Índices de similaridade estrutural entre dois espectros de massas, em especial um questionado e outro tido como padrão na biblioteca.
<i>Outlier</i>	Informação individual que se afasta demasiadamente das demais informações do conjunto, com prejuízo à análise estatística.
<i>Pop (popping)</i>	O mesmo que <i>crack</i> .
<i>Q-grader</i>	Avaliador profissional de degustação e classificação de cafés, com certificação obtida em instituição habilitada pelo <i>Coffee Quality Institute</i> .
<i>Vial</i>	Frasco de amostra próprio para cromatografia, normalmente utilizado em instrumentos dotados de coletor automático de amostras ou em análises por <i>headspace</i> .

ANEXO A – Áreas percentuais médias dos 108 COVs detectados em 38 amostras analisadas

t _n	Controles																Torras teste (1 min pós-estouro)																Torras teste (2 min pós-estouro)																Média	
	A	B	C	D	E	F	Média	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	Média	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	Média									
	Área (%)	Área (%)																Área (%)																Área (%)																
3.222	0.41	0.42	0.39	0.39	0.37	0.40	0.26	0.39	0.36	0.33	0.36	0.27	0.25	0.28	0.23	0.20	0.18	0.24	0.00	0.18	0.20	0.26	0.25	0.28	0.50	0.28	0.50	0.25	0.34	0.33	0.37	0.30	0.30	0.30	0.36	0.27	0.31	0.34	0.33	0.33	0.30	0.33	0.305							
3.393	3.18	2.99	2.71	2.86	2.79	2.73	2.88	1.31	1.70	1.69	1.46	1.81	1.32	1.35	1.28	1.14	1.21	1.13	1.07	0.51	0.98	1.30	1.31	1.29	2.04	3.23	2.61	2.42	2.31	2.59	2.26	2.26	2.28	2.53	2.15	2.29	2.37	2.27	2.59	2.16	2.40	2.006								
3.798	0.30	0.31	0.33	0.33	0.38	0.30	0.32	0.22	0.30	0.29	0.25	0.00	0.20	0.27	0.19	0.20	0.22	0.14	0.23	0.00	0.12	0.15	0.22	0.19	0.44	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.42	0.65	0.59	0.57	0.49	0.58	0.59	0.53	0.57	0.38	0.292									
4.239	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.46	0.64	0.51	0.46	0.52	0.48	0.49	0.54	0.40	0.47	0.34	0.143								
4.727	0.37	0.44	0.49	0.50	0.44	0.41	0.44	0.44	0.50	0.44	0.44	0.41	0.37	0.38	0.25	0.40	0.38	0.36	0.00	0.30	0.40	0.45	0.38	0.30	0.31	0.34	0.12	0.25	0.28	0.29	0.26	0.29	0.30	0.27	0.40	0.31	0.29	0.30	0.27	0.40	0.31	0.29	0.352							
5.163	3.81	3.95	4.01	3.79	3.58	3.44	3.76	3.56	3.20	3.40	3.48	3.45	3.32	3.26	3.35	2.48	3.22	2.90	2.90	1.33	2.93	2.89	3.45	3.07	2.64	3.26	2.96	2.79	2.90	2.97	2.47	2.66	2.65	2.81	2.61	2.83	2.99	2.89	3.20	3.07	2.86	3.089								
5.529	6.29	6.47	7.32	6.68	5.91	5.65	6.39	7.03	4.94	6.61	7.49	5.77	6.51	6.37	7.00	4.63	6.93	6.49	6.77	4.19	6.10	5.94	6.80	6.22	3.10	4.70	5.49	5.14	5.21	4.45	3.83	3.70	3.77	3.18	3.26	4.15	3.96	3.79	4.74	4.30	4.17	5.386								
5.780	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.26	0.20	0.32	0.31	0.38	0.34	0.27	0.41	0.40	0.35	0.34	0.31	0.37	0.31	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.35	0.38	0.28	0.11	0.11	0.31	0.36	0.42	0.42	0.21	0.220								
6.252	22.19	19.84	19.65	19.56	19.12	19.44	19.96	15.89	19.91	17.44	15.55	16.11	14.57	14.80	14.60	17.88	14.77	15.26	15.36	15.05	14.92	14.56	14.32	15.69	15.88	24.13	22.36	21.17	21.31	21.20	19.74	17.79	17.77	18.72	17.10	18.34	17.67	17.16	17.00	17.07	19.03	17.768								
6.460	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.24	0.24	0.00	0.19	0.09	0.00	0.05	0.022								
6.730	0.88	0.78	0.75	0.78	0.73	0.86	0.80	0.76	0.85	0.75	0.70	0.76	0.65	0.61	0.61	0.68	0.63	0.63	0.62	0.39	0.57	0.59	0.62	0.65	0.85	1.03	0.98	0.95	0.95	1.03	0.73	0.69	0.76	0.83	0.71	0.77	0.81	0.81	0.78	0.79	0.84	0.754								
8.042	0.30	0.34	0.37	0.37	0.33	0.36	0.34	0.40	0.27	0.38	0.40	0.35	0.36	0.35	0.35	0.29	0.38	0.36	0.36	0.19	0.35	0.38	0.40	0.35	0.38	0.31	0.33	0.33	0.29	0.33	0.26	0.28	0.29	0.29	0.29	0.30	0.32	0.32	0.33	0.31	0.31	0.332								
8.110	1.16	1.22	1.18	1.18	1.15	1.12	1.17	1.29	0.95	1.07	1.37	1.21	1.19	1.33	1.41	0.95	1.29	1.13	1.21	0.77	1.28	1.36	1.52	1.21	0.91	0.89	0.99	0.92	0.89	0.89	0.84	0.89	0.81	0.86	0.86	0.88	0.98	0.91	1.06	1.02	0.91	1.077								
8.172	3.72	3.73	3.75	3.72	3.46	3.55	3.44	3.30	3.34	3.49	3.29	3.26	3.35	3.27	2.83	3.18	3.26	3.22	2.09	3.27	3.18	3.44	3.20	3.03	3.63	3.52	3.36	3.38	3.60	2.86	2.80	2.76	2.96	2.80	2.97	2.97	2.86	3.28	3.09	3.12	3.237									
8.286	1.55	1.61	1.64	1.58	1.50	1.54	1.57	1.63	1.57	1.61	1.73	1.63	1.59	1.67	1.60	1.46	1.62	1.58	1.62	1.02	1.58	1.62	1.77	1.58	1.34	1.32	1.49	1.11	1.43	1.37	1.20	1.22	1.23	1.31	1.20	1.30	1.39	1.24	1.42	1.41	1.41	1.466								
8.416	0.43	0.49	0.45	0.44	0.44	0.44	0.49	0.45	0.49	0.42	0.44	0.49	0.50	0.45	0.53	0.49	0.39	0.48	0.45	0.48	0.28	0.49	0.51	0.57	0.47	0.42	0.40	0.48	0.31	0.46	0.44	0.37	0.38	0.35	0.40	0.35	0.42	0.42	0.39	0.43	0.44	0.40	0.438							
8.841	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.07	0.05	0.18	0.00	0.00	0.19	0.18	0.17	0.18	0.19	0.00	0.19	0.18	0.12	0.00	0.10	0.20	0.18	0.13	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.088						
9.516	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.21	0.00	0.00	0.16	0.20	0.00	0.11	0.00	0.00	0.09	0.11	0.16	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.029						
9.791	0.27	0.27	0.26	0.27	0.25	0.27	0.26	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.11	0.15	0.04	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.22	0.22	0.24	0.20	0.13	0.24	0.21	0.25	0.21	0.15	0.124								
9.957	0.26	0.23	0.22	0.23	0.15	0.23	0.22	0.24	0.22	0.20	0.00	0.22	0.21	0.19	0.20	0.00	0.21	0.20	0.05	0.08	0.21	0.16	0.22	0.16	0.22	0.16	0.26	0.31	0.35	0.37	0.20	0.21	0.22	0.21	0.20	0.23	0.08	0.00	0.23	0.22	0.23	0.20	0.124							
10.066	12.41	11.92	12.49	12.21	11.40	11.49	11.99	10.72	10.71	10.35	10.92	9.94	9.73	9.82	9.92	9.86	10.12	10.28	10.38	9.17	10.19	10.16	9.97	10.14	7.50	8.54	9.46	9.07	9.29	8.67	8.89	8.12	8.28	8.05	7.96	9.08	8.44	7.83	9.54	8.81	8.60	9.781								
10.237	1.11	0.74	1.03	0.83	0.74	1.01	0.91	0.63	0.63	0.55	0.61	0.55	0.45	0.42	0.49	0.61	0.51	0.54	0.70	0.47	0.47	0.56	0.55	0.55	0.52	0.87	0.88	0.72	0.72	0.87	0.53	0.60	0.59	0.58	0.59	0.70	0.55	0.54	0.68	0.57	0.66	0.650								
10.751	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.27	0.37	0.29	0.31	0.29	0.37	0.38	0.37	0.35	0.36	0.32	0.29	0.33	0.32	0.22	0.28	0.32	0.161								
11.261	4.45	4.52	4.49	4.62	4.40	4.83	4.55	4.78	4.91	4.11	4.64	4.74	4.41	4.58	4.45	4.25	4.45	4.71	4.53	3.70	4.59	4.93	4.64	4.53	6.18	5.93	5.85	5.73	5.69	6.26	4.82	1.52	4.40	4.69	4.49	3.14	4.85	3.01	4.86	4.74	4.76	4.629								
11.358	1.81	1.96	1.82	1.84	1.86	1.88	2.04	1.72	2.13	1.96	1.94	2.13	1.96	1.94	2.13	1.82	1.72	2.27	2.09	1.71	0.00	2.16	2.20	1.76	1.73	0.96	1.14	1.03	1.10	0.99	1.67	3.60	1.44	1.49	1.52	2.38	1.58	2.50	1.73	1.68	1.66	1.629								
11.493	0.00	0.41	0.49	0.40	0.39	0.43	0.35	0.19	0.00	0.47	0.66	0.51	0.56	0.93	0.61	0.00	0.74	0.66	0.00	0.00	0.10	0.20	0.21	0.75	0.61	0.55	0.35	0.70	0.77	0.73	0.72	0.71	0.00	1.15	0.30	0.35	0.38	0.79	0.34	0.60	0.41	0.40	0.54	0.519						
11.508	1.11	0.79	0.74	0.76	0.80	0.81	0.83	1.06	1.13	0.56	0.66	0.71	0.69	0.73	0.68	0.54	0.51	0.65	0.53	0.55	0.00	0.65	0.60	0.64	0.57	0.37	0.50	0.48	0.54	0.47	0.42	0.39	0.61	0.60	0.62	0.56	0.68	0.39	0.66	0.67	0.53	0.626								
11.638	2.10	2.10	1.99	1.91	1.98	2.01	2.02	0.99	1.76	1.44	1.31	1.38	1.30	1.29	1.24	1.70	1.00	0.70	1.14	1.59	0.58	1.16	0.92	1.22	1.05	0.77	0.86	0.76	0.80	0.64	0.53	0.38	0.00	0.00	0.00	0.15	1.68	0.90	1.69	1.70	0.74	1.445								
11.685	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.20	0.18	0.20	0.19	0.00	0.00	0.27	0.54	0.17	0.00	1.30	0.19	0.23	0.23	0.45	1.51	1.48	1.48	1.56	1.52	1.84	1.63	1.76	1.73	1.72	1.82	1.00	1.09	0.00	0.13	1.23	0.617								
11.903	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.25	0.08	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.20	0.21	0.20	0.23	0.21	0.20	0.11	0.19	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0																			

t _R	Controles																Torras teste (1 min pós-estouro)																Torras teste (2 min pós-estouro)																Média	
	A	B	C	D	E	F	Média	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	Média	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	Média									
	Área (%)	Torras teste (1 min pós-estouro)																Torras teste (2 min pós-estouro)																Média																
13.428	1.53	1.66	1.49	1.57	1.58	1.68	1.59	1.11	1.51	1.29	1.15	1.36	1.15	1.18	1.19	1.82	1.13	1.19	1.16	1.56	0.48	1.23	1.09	1.22	1.53	1.84	1.77	1.81	1.78	1.87	2.03	1.77	1.81	1.81	1.74	1.37	1.68	1.70	1.54	1.63	1.73	1.494								
13.532	0.53	0.90	0.77	0.73	0.77	0.76	0.75	0.50	0.43	0.49	0.55	0.54	0.44	0.57	0.50	0.00	0.46	0.46	0.46	0.46	0.61	0.39	0.43	0.47	0.46	0.38	0.40	0.40	0.32	0.40	0.27	0.14	0.24	0.22	0.19	0.79	0.24	0.21	0.00	0.27	0.423									
13.568	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	0.41	0.34	0.36	0.39	0.42	0.43	0.45	0.60	0.63	0.32	0.148								
13.786	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.17	0.13	0.22	0.16	0.10	0.12	0.12	0.12	0.16	0.92	0.92	0.83	0.70	0.18	0.07	0.06	0.07	0.07	0.14	0.20	0.22	0.00	0.00	0.34	0.195								
13.916	0.47	0.57	0.52	0.52	0.61	0.63	0.55	0.54	0.59	0.47	1.40	0.53	0.54	0.50	0.52	0.53	0.51	0.52	0.58	0.73	0.48	0.55	0.54	0.59	0.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.70	0.69	0.60	0.66	0.61	0.20	0.74	0.72	0.58	0.55	0.43	0.518								
14.061	1.41	1.58	1.62	1.46	1.52	1.46	1.51	1.59	1.35	1.44	0.72	1.47	1.62	1.79	1.78	1.61	1.55	1.75	1.80	1.87	1.67	1.66	1.73	1.59	1.33	1.38	1.51	1.54	1.50	1.30	1.50	1.23	1.11	1.18	1.20	1.15	1.18	1.18	1.28	1.17	1.30	1.453								
14.175	0.00	0.00	0.24	0.21	0.25	0.21	0.21	0.00	0.25	0.00	0.00	0.25	0.00	0.23	0.12	0.29	0.20	0.26	0.24	0.34	0.21	0.18	0.24	0.17	0.00	0.84	0.76	0.78	0.80	0.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.211								
14.258	0.50	0.50	0.58	0.53	0.60	0.54	0.54	0.60	0.59	0.61	0.65	0.50	0.65	0.61	0.55	0.68	0.61	0.67	0.73	0.81	0.68	0.67	0.67	0.64	0.65	0.33	0.35	0.42	0.35	0.27	0.63	0.35	0.52	0.65	0.54	0.54	0.56	0.56	0.49	0.47	0.48	0.588								
14.315	0.34	0.35	0.40	0.36	0.41	0.35	0.37	0.39	0.33	0.43	0.44	0.40	0.39	0.39	0.48	0.40	0.39	0.39	0.48	0.47	0.56	0.45	0.41	0.48	0.42	0.33	1.48	1.43	1.48	1.48	1.41	0.34	0.40	0.21	0.22	0.31	0.23	0.29	0.34	0.31	0.28	0.66	0.512							
14.409	0.84	0.83	0.82	0.82	0.93	0.97	0.87	0.90	0.92	0.71	0.83	0.79	0.92	0.83	0.77	0.97	0.80	0.99	0.89	1.15	0.90	0.85	0.87	0.88	0.88	1.36	0.41	0.37	0.43	0.36	0.27	1.29	0.87	1.13	1.19	1.10	0.82	1.04	1.07	0.92	0.94	0.85	0.866							
14.507	0.14	0.24	0.28	0.25	0.35	0.31	0.26	0.27	0.28	0.10	0.26	0.25	0.37	0.26	0.18	0.29	0.26	0.41	0.30	0.46	0.28	0.25	0.33	0.29	0.47	0.00	0.00	0.12	0.16	0.00	0.43	0.66	0.40	0.42	0.40	0.61	0.33	0.35	0.29	0.31	0.291									
14.621	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.24	0.09	0.00	0.06	0.04	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.07	0.07	0.13	0.06	0.07	0.00	0.00	0.05	0.044								
14.762	0.00	0.24	0.00	0.24	0.44	0.38	0.22	0.51	0.50	0.53	0.51	0.57	0.68	0.59	0.53	0.59	0.60	0.70	0.60	0.85	0.60	0.53	0.66	0.60	0.76	0.28	0.38	0.42	0.36	0.34	0.38	0.58	0.37	0.23	0.41	0.65	0.92	0.25	0.87	0.79	0.83	0.74	0.68	0.607						
14.845	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.04	0.18	0.22	0.06	0.00	0.21	0.21	0.19	0.19	0.19	0.19	0.30	0.20	0.31	0.16	0.07	0.19	0.18	0.32	0.92	0.91	0.93	0.87	0.92	0.27	0.23	0.31	0.25	0.31	0.26	0.51	0.00	0.00	0.00	0.29	0.40	0.77	0.68						
14.954	0.65	0.58	0.54	0.50	0.63	0.64	0.59	0.48	0.59	0.47	0.37	0.53	0.57	0.50	0.49	0.64	0.52	0.51	0.49	0.74	0.48	0.51	0.50	0.52	0.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.93	0.87	0.75	0.85	0.80	0.51	0.70	0.74	0.63	0.65	0.52	0.534								
15.088	0.88	1.26	1.37	1.52	1.75	1.91	1.45	0.90	1.25	1.25	0.82	1.09	1.29	1.27	1.16	1.47	1.28	1.37	1.16	1.53	1.17	1.22	1.16	1.21	1.60	0.90	1.08	1.14	1.30	1.27	2.09	2.18	2.40	2.37	2.39	1.88	2.26	2.32	2.22	2.42	1.86	1.524								
15.213	1.51	1.46	1.43	1.44	1.50	1.42	1.46	1.39	1.35	1.38	1.22	1.47	1.56	1.47	1.48	1.69	1.46	1.67	1.58	2.16	1.59	1.54	1.49	1.53	1.36	1.06	1.22	1.18	1.35	1.16	1.60	1.35	1.32	1.33	1.37	1.77	1.26	1.25	1.33	1.11	1.31	1.428								
15.343	1.45	1.48	1.41	1.46	1.54	1.46	1.47	1.62	1.48	1.54	1.49	1.68	1.75	1.79	1.78	1.89	1.70	1.80	1.86	2.44	1.88	1.80	1.71	1.76	1.46	0.48	0.54	0.55	0.54	0.47	1.66	1.56	1.52	1.51	1.57	1.58	1.47	1.46	1.55	1.45	1.21	1.484								
15.415	0.56	0.51	0.53	0.50	0.55	0.52	0.53	0.46	0.49	0.84	0.53	0.55	0.47	0.53	0.66	0.53	0.64	0.48	0.47	0.59	0.78	0.56	0.53	0.57	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46	0.47	0.46	0.47	0.43	0.49	0.90	0.43	0.44	0.29	0.34	0.467								
15.472	0.70	0.71	0.59	0.62	0.69	0.60	0.65	0.43	0.62	0.58	0.35	0.54	0.52	0.39	0.64	0.48	0.47	0.49	0.57	0.00	0.47	0.39	0.46	0.52	0.54	0.58	0.63	0.60	0.55	0.72	0.67	0.69	0.73	0.74	0.63	0.64	0.66	0.60	0.49	0.62	0.561									
15.649	0.26	0.25	0.26	0.00	0.28	0.00	0.17	0.19	0.25	0.20	0.26	0.17	0.23	0.18	0.21	0.20	0.20	0.19	0.27	0.36	0.20	0.21	0.22	0.22	0.00	0.00	0.00	0.12	0.07	0.00	0.25	0.20	0.24	0.25	0.21	0.37	0.13	0.20	0.07	0.06	0.14	0.177								
15.747	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.15	0.00	0.00	0.02	0.22	0.00	0.00	0.08	0.00	0.31	0.24	0.16	0.09	0.23	0.21	0.23	0.24	0.00	0.00	0.13	0.069									
15.971	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.49	0.45	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.064									
16.012	0.33	0.32	0.34	0.22	0.36	0.32	0.32	0.33	0.41	0.34	0.29	0.33	0.52	0.41	0.53	0.47	0.39	0.37	0.37	0.49	0.00	0.39	0.41	0.38	0.32	0.00	0.00	0.00	0.34	0.29	0.29	0.27	0.00	0.53	0.45	0.46	0.47	0.47	0.35	0.46	0.52	0.39	0.40	0.30	0.335					
16.069	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.121								
16.155	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.015							
16.412	0.12	0.24	0.28	0.32	0.25	0.24	0.24	0.37	0.22	0.27	0.30	0.40	0.41	0.32	0.25	0.33	0.34	0.29	0.30	0.47	0.37	0.34	0.30	0.33	0.54	0.35	0.44	0.33	0.30	0.37	0.52	0.68	0.50	0.41	0.65	0.39	0.54	0.60	0.40	0.36	0.46	0.372								
16.593	0.73	0.92	0.78	0.76	0.85	0.82	0.81	0.82	0.97	0.88	0.00	0.99	0.21	0.00	0.67	0.81	0.42	0.36	0.66	0.00	0.00	0.57	0.93	0.52	0.63	0.96	1.00	1.17	1.12	0.88	0.95	1.02	0.84	0.94	1.02	0.82	0.56	0.40	0.60	0.61	0.85	0.702								
16.837	0.42	0.43	0.41	0.43	0.49	0.41	0.43	0.35	0.40	0.42	0.42	0.42	0.42	0.52	0.32	0.36	0.43	0.27	0.44	0.44	0.50	0.35	0.43	0.41	0.40	0.35	0.25	0.31	0.40	0.32	0.39	0.46	0.47	0.47	0.53	0.49	0.38	0.32	0.42	0.30	0.40	0.406								
17.013	0.35	0.39	0.36	0.41	0.42	0.39	0.39	0.34	0.38	0.39	0.38	0.36	0.39	0.32	0.34	0.42	0.37	0.41	0.40	0.51	0.00	0.40	0.37	0.36	0.40	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.42	0.50	0.46	0.48	0.54	0.42	0.39	0.36	0.40	0.30	0.341									
17.377	1.41	1.27																																																

t _r	Área (%)																																															
	Controles																Torras teste (1 min pós-estouro)																Torras teste (2 min pós-estouro)															
	A	B	C	D	E	F	Média	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	Média	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	Média							
19,094	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,05	0,16	0,00	0,00	0,00	0,18	0,19	0,00	0,00	0,19	0,18	0,15	0,16	0,08	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,22	0,30	0,24	0,23	0,25	0,28	0,14	0,093								
19,245	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,07	0,15	0,00	0,07	0,18	0,00	0,00	0,05	0,022								
19,338	0,00	0,00	0,25	0,22	0,36	0,25	0,18	0,00	0,00	0,00	0,27	0,28	0,28	0,25	0,31	0,26	0,23	0,18	0,25	0,26	0,28	0,24	0,19	0,23	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,27	0,11	0,23	0,27	0,26	0,29	0,26	0,25	0,22	0,23	0,25	0,19	0,190					
19,530	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,78	0,61	0,79	0,67	0,93	0,11	0,08	0,14	0,15	0,22	0,08	0,09	0,15	0,00	0,13	0,32	0,135							
19,628	0,59	0,61	0,55	0,66	0,40	0,63	0,57	0,80	0,78	0,79	0,58	0,88	0,85	0,82	0,81	0,96	0,84	0,79	0,75	0,96	0,82	0,82	0,76	0,81	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76	0,90	0,96	0,89	1,00	0,81	0,91	0,88	0,73	0,92	0,60	0,687						
19,861	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,23	0,18	0,18	0,11	0,00	0,19	0,17	0,00	0,18	0,17	0,18	0,30	0,13	0,41	0,00	0,00	0,00	0,25	0,25	0,28	0,12	0,35	0,31	0,21	0,37	0,25	0,32	0,34	0,23	0,34	0,25	0,161						
20,012	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,22	0,27	0,22	0,29	0,16	0,28	0,30	0,15	0,29	0,22	0,22	0,26	0,34	0,13	0,20	0,20	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,14	0,14	0,06	0,16	0,52	0,293						
20,064	0,22	0,55	0,52	0,72	0,73	0,83	0,60	0,57	0,70	0,47	0,56	0,74	0,66	0,57	0,46	0,77	0,62	0,59	0,57	0,71	0,79	0,60	0,60	0,62	1,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	1,31	1,37	1,30	1,34	1,27	1,25	1,39	1,07	1,34	0,87	0,722						
20,178	0,56	0,73	0,58	0,78	0,77	0,81	0,71	0,70	0,85	0,59	0,62	0,87	0,73	0,72	0,61	0,96	0,68	0,67	0,74	0,88	0,70	0,71	0,65	0,73	1,30	1,62	1,32	1,37	1,38	1,59	1,17	1,24	1,23	1,19	1,21	1,10	1,06	1,15	0,87	1,07	1,24	0,942						
20,407	0,23	0,22	0,22	0,26	0,22	0,27	0,24	0,31	0,24	0,28	0,27	0,30	0,32	0,30	0,26	0,33	0,32	0,32	0,28	0,37	0,29	0,31	0,29	0,30	0,24	0,63	0,61	0,65	0,64	0,70	0,22	0,26	0,27	0,15	0,36	0,24	0,24	0,29	0,16	0,29	0,37	0,320						
20,568	0,44	0,44	0,37	0,46	0,46	0,44	0,44	0,51	0,53	0,47	0,42	0,54	0,51	0,48	0,43	0,65	0,47	0,48	0,44	0,58	0,46	0,49	0,43	0,49	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,66	0,64	0,57	0,67	0,58	0,57	0,64	0,54	0,62	0,42	0,454						
20,827	0,62	0,55	0,46	0,58	0,55	0,57	0,55	0,53	0,68	0,49	0,45	0,58	0,55	0,49	0,43	0,72	0,43	0,51	0,45	0,62	0,47	0,50	0,42	0,52	1,09	1,12	0,90	0,97	0,96	1,15	0,90	1,03	0,96	0,92	0,95	0,83	0,89	0,99	0,72	0,84	0,95	0,707						
20,910	0,00	0,00	0,07	0,22	0,21	0,22	0,12	0,22	0,26	0,14	0,18	0,24	0,23	0,20	0,17	0,29	0,20	0,21	0,18	0,23	0,20	0,21	0,18	0,21	0,36	0,31	0,27	0,30	0,31	0,35	0,26	0,32	0,29	0,26	0,31	0,25	0,27	0,31	0,27	0,29	0,30	0,231						
20,998	0,00	0,00	0,22	0,23	0,20	0,46	0,85	0,28	0,00	0,28	0,29	0,20	0,29	0,27	0,28	0,24	0,30	0,31	0,28	0,33	0,29	0,27	0,28	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,01	0,250					
21,144	4,09	4,39	4,11	4,58	4,81	0,00	3,66	7,09	5,33	6,76	6,38	6,74	7,71	6,87	7,19	7,59	7,21	6,81	7,08	8,60	7,54	6,50	6,54	7,00	6,84	5,96	5,93	6,33	6,46	6,58	6,12	6,44	6,26	5,68	6,29	6,06	5,85	6,54	5,62	6,42	6,21	6,139						
21,377	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,48	0,23	0,16	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,19	0,10	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,31	0,22	0,00	0,26	0,27	0,16	0,30	0,23	0,25	0,15	0,106						
22,020	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,23	0,14	0,20	0,00	0,20	0,22	0,12	0,15	0,12	0,050							
22,202	0,61	0,70	0,21	0,79	0,76	0,52	0,60	0,70	0,80	0,89	0,76	0,56	0,68	0,91	0,94	1,09	0,93	0,85	0,83	1,07	0,91	0,91	0,87	0,86	0,89	0,78	0,86	0,90	0,89	0,90	0,65	0,84	0,81	0,87	0,77	0,82	0,91	0,86	0,95	0,85	0,812							
22,472	0,33	0,34	0,52	0,38	0,34	0,38	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,18	0,19	0,34	0,18	0,16	0,06	0,18	0,11	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,06	0,00	0,06	0,00	0,06	0,00	0,06	0,07	0,14	0,04	0,123						
22,570	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,40	0,37	0,48	0,41	0,40	0,00	0,47	0,37	0,41	0,39	0,37	0,41	0,38	0,16	0,45	0,46	0,41	0,42	0,40	0,42	0,48	0,42	0,49	0,39	0,320							
22,830	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,15	0,00	0,18	0,12	0,00	0,08	0,10	0,14	0,11	0,06	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,16	0,22	0,27	0,35	0,40	0,20	0,23	0,19	0,16	0,17	0,095							
23,011	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,11	0,00	0,00	0,08	0,08	0,11	0,05	0,04	0,00	0,48	0,48	0,50	0,50	0,55	0,54	0,00	0,07	0,00	0,06	0,13	0,07	0,00	0,13	0,00	0,19	0,095							
23,074	0,31	0,29	0,28	0,31	0,33	0,27	0,30	0,53	0,35	0,40	0,42	0,57	0,52	0,55	0,55	0,54	0,52	0,49	0,41	0,60	0,59	0,52	0,48	0,50	0,79	0,00	0,20	0,27	0,31	0,29	0,38	0,71	0,57	0,45	0,20	0,60	0,67	0,54	0,61	0,45	0,447							
23,390	0,31	0,33	0,25	0,29	0,24	0,24	0,28	0,24	0,26	0,26	0,23	0,25	0,27	0,21	0,24	0,33	0,28	0,22	0,24	0,28	0,27	0,26	0,23	0,25	0,24	0,08	0,00	0,26	0,27	0,29	0,35	0,27	0,25	0,23	0,25	0,16	0,24	0,22	0,24	0,23	0,246							
23,826	0,43	0,39	0,29	0,38	0,37	0,37	0,37	0,36	0,43	0,46	0,38	0,43	0,52	0,47	0,48	0,61	0,44	0,40	0,41	0,50	0,41	0,41	0,51	0,45	0,52	0,42	0,39	0,45	0,45	0,50	0,19	0,46	0,44	0,41	0,47	0,43	0,44	0,46	0,44	0,50	0,44	0,432						
24,594	0,12	0,14	0,32	0,23	0,00	0,55	0,23	0,19	0,22	0,22	0,18	0,24	0,24	0,22	0,21	0,24	0,23	0,22	0,13	0,26	0,21	0,17	0,19	0,21	0,26	0,27	0,24	0,28	0,26	0,30	0,21	0,26	0,27	0,28	0,24	0,27	0,28	0,31	0,22	0,26	0,26	0,235						
33,633	0,33	0,36	0,34	0,38	1,33	0,28	0,50	3,92	3,68	4,11	4,16	4,32	3,68	4,60	4,86	1,82	5,31	4,78	4,92	5,99	5,37	4,92	3,76	4,39	3,69	0,61	1,20	1,63	2,10	1,46	0,80	2,14	2,94	2,81	1,60	3,24	3,15	3,65	3,48	2,31	2,901							

ANEXO B – Tentativa de identificação dos 108 COVs detectados em 38 amostras analisadas

N.º	t _R	Composto orgânico volátil	Número CAS	IRL Calculado ⁽¹⁾	IRL Tabelado	Match	R. Match	Íons característicos ⁽²⁾
1	3,222	Pirazina	290-37-9	---	737	939	955	80, 53, 52, 51
2	3,393	Piridina	110-86-1	---	753	971	972	79, 52, 51, 78
3	3,798	1-Hidroxi-2-butanona	5077-67-8	---	798	894	910	88, 57, 56, 58
4	4,239	2,3-Butanodiol	24347-58-8	---	802	855	879	90, 57, 75, 55
5	4,727	Diidro-2-metil-3(2H)-furanona	3188-00-9	810	805	934	960	100, 72, 55, 56
6	5,163	2-Metil pirazina	109-08-0	824	826	969	969	94, 67, 53, 52
7	5,529	Furfural	98-01-1	835	835	964	969	96, 95, 67, 97
8	5,780	Ácido 3-metil-butanóico	503-74-2	842	839	882	911	102, 60, 87, 61
9	6,252	Álcool furfúrico	98-00-0	857	852	947	947	98, 97, 81, 53
10	6,460	3-Metil piridina	108-99-6	863	857	871	942	93, 92, 66, 65
11	6,730	1-hidroxi-2-propanona	592-20-1	871	876	926	945	116, 86, 73, 74
12	8,042	Formiato de furfurila	13493-97-5	910	902	844	905	126, 81, 53, 80
13	8,115	2,5-Dimetil pirazina	123-32-0	912	913	896	897	108, 81, 80, 52
14	8,172	2-Acetil furano	1192-62-7	914	914	905	924	110, 95, 67, 96
15	8,291	2-Etil pirazina	13925-00-3	917	917	906	926	108, 107, 80, 55
16	8,416	2,3-Dimetil pirazina	5910-89-4	920	920	881	885	108, 67, 109, 51
17	8,812	2-Ethenyl pirazina	4177-16-6	931	940	757	889	106, 79, 53, 52
18	9,516	(Desconhecido)	---	951	---	---	---	---
19	9,791	2-Butil furano	4466-24-4	958	941	819	845	124, 81, 82, 53
20	9,957	Benzaldeído	100-52-7	963	960	806	905	106, 105, 77, 51
21	10,066	5-Metil furfural	620-02-0	966	966	956	956	110, 109, 53, 81
22	10,237	1-hidroxi-2-butanona	1575-57-1	971	969	890	915	130, 57, 73, 101
23	10,751	Fenol	108-95-2	985	984	769	898	94, 66, 65, 55
24	11,261	Acetato de furfurila	623-17-6	999	998	924	927	140, 81, 98, 52
25	11,358	2-Etil-5-metil pirazina	13360-64-0	1002	1000	886	928	122, 121, 56, 94
26	11,493	2-Etil-3-metil pirazina	15707-23-0	1006	1001	776	874	122, 121, 67, 80

N.º	t _R	Composto orgânico volátil	Número CAS	IRL Calculado ⁽¹⁾	IRL Tabelado	Match	R. Match	Íons característicos ⁽²⁾
27	11,508	1-Metil-1H-pirrol-2-carboxaldeído	1192-58-1	1006	1010	817	908	109, 108, 80, 53
28	11,638	2-Formil pirrol	1003-29-8	1010	1015	925	942	95, 94, 66, 96
29	11,685	2-Propanoil furano	3194-15-8	1011	1016	792	856	124, 95, 94, 66
30	11,903	2-Etenil-6-metil pirazina	13925-09-2	1018	1019	778	987	120, 52, 119, 94
31	12,012	2-Etenil-5-metil pirazina	13925-08-1	1021	1022	776	924	120, 52, 119, 54
32	12,074	1-Acetil-1,4-dihidropiridina	67402-83-9	1023	1032	833	847	123, 80, 53, 78
33	12,245	(Desconhecido)	---	1028	---	---	---	---
34	12,401	2-Tiofeno metanol	636-72-6	1032	1037	776	883	114, 85, 97, 113
35	12,536	Álcool benzílico	100-51-6	1036	1037	822	884	108, 79, 77, 107
36	12,738	3,4-Dimetil-2,5-furanodiona	766-39-2	1042	1038	792	840	126, 54, 82, 53
37	13,257	(Desconhecido)	---	1058	---	---	---	---
38	13,444	2-Acetil pirrol	1072-83-9	1063	1063	941	959	109, 94, 66, 110
39	13,532	2-Pirrolidona	616-45-5	1066	1069	823	909	85, 84, 56, 66
40	13,568	(Desconhecido)	---	1067	---	---	---	---
41	13,786	2-Isopropenil pirazina	38713-41-6	1073	1075	855	899	120, 119, 67, 78
42	13,916	(Desconhecido)	---	1077	---	---	---	---
43	14,066	3-Etil-2,5-dimetil pirazina	13360-65-1	1081	1078	910	926	136, 135, 56, 108
44	14,175	(Desconhecido)	---	1085	---	---	---	---
45	14,258	2-Etil-3,5-dimetil pirazina	13925-07-0	1087	1085	756	818	136, 135, 56, 108
46	14,315	2,3-Dimetil-5-etil pirazina	15707-34-3	1089	1089	816	827	136, 135, 108, 54
47	14,409	(Desconhecido)	---	1092	---	---	---	---
48	14,507	3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	21835-01-8	1094	1091	796	893	126, 83, 84, 55
49	14,621	(Desconhecido)	---	1098	---	---	---	---
50	14,762	(Desconhecido)	---	1102	---	---	---	---
51	14,845	(Desconhecido)	---	1105	---	---	---	---
52	14,954	1-Metil-1H-pirrol-2-acetonitrila	24437-41-0	1108	1111	673	783	120, 119, 93, 65
53	15,088	Maltol	118-71-8	1113	1111	837	885	126, 71, 55, 97
54	15,213	(Desconhecido)	---	1117	---	---	---	---
55	15,343	2-Acetil-3-metil pirazina	23787-80-6	1121	1120	839	879	136, 94, 93, 67
56	15,415	(Desconhecido)	---	1123	---	---	---	---

N.º	t _R	Composto orgânico volátil	Número CAS	IRL Calculado ⁽¹⁾	IRL Tabelado	Match	R. Match	Íons característicos ⁽²⁾
57	15,472	1-Metil-1H-pirrol-2-carboxaldeído	1192-58-1	1125	1120	848	876	109, 108, 53, 110
58	15,649	5-Acetilidrod-2(3H)-furanona	29393-32-6	1131	1122	813	889	128, 85, 57, 56
59	15,747	(Desconhecido)	---	1134	---	---	---	---
60	15,971	(Desconhecido)	---	1141	---	---	---	---
61	16,007	5H-5-Metil-6,7-diidrociclopenta pirazina	23747-48-0	1142	1147	841	897	134, 119, 133, 78
62	16,069	2,3-Diidro-3,5-diidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona	28564-83-2	1144	1154	833	903	144, 101, 72, 73
63	16,105	(Desconhecido)	---	1145	---	---	---	---
64	16,412	(Desconhecido)	---	1155	---	---	---	---
65	16,593	3,5-Dietil-2-metil pirazina	18138-05-1	1161	1162	723	760	150, 149, 122, 53
66	16,837	(Desconhecido)	---	1169	---	---	---	---
67	17,013	(Desconhecido)	---	1175	---	---	---	---
68	17,377	1-(2-Furanilmetil)-1H-pirrol	1438-94-4	1186	1185	880	919	147, 81, 53, 51
69	17,444	(Desconhecido)	2465-59-0	1188	---	---	---	---
70	17,553	2,6-Dimethyl-4-tiopirona	1004-37-1	1192	1193	740	774	140, 111, 97, 139
71	17,620	(Desconhecido)	874-66-8	1194	---	---	---	---
72	17,657	4-(2-Propenil) fenol	501-92-8	1195	1203	708	789	134, 133, 107, 66
73	17,745	Salicilato de metila	119-36-8	1198	1197	684	792	152, 120, 92, 121
74	17,828	(Desconhecido)	---	1201	---	---	---	---
75	17,942	(Desconhecido)	---	1205	---	---	---	---
76	18,108	(Desconhecido)	---	1211	---	---	---	---
77	18,378	2,3-Diidro benzofurano	496-16-2	1220	1219	734	791	120, 91, 119, 65
78	18,518	3-Fenil furano	13679-41-9	1225	1224	570	927	144, 115, 89, 63
79	18,632	5-Hidroximetil furfural	67-47-0	1229	1230	906	921	126, 97, 69, 53
80	18,762	(Desconhecido)	---	1233	---	---	---	---
81	19,094	(Desconhecido)	---	1245	---	---	---	---
82	19,245	(Desconhecido)	---	1250	---	---	---	---
83	19,338	(Desconhecido)	---	1254	---	---	---	---
84	19,530	(Desconhecido)	---	1260	---	---	---	---
85	19,628	(Desconhecido)	---	1264	---	---	---	---
86	19,862	(Desconhecido)	---	1272	---	---	---	---

N.º	t _R	Composto orgânico volátil	Número CAS	IRL Calculado ⁽¹⁾	IRL Tabelado	Match	R. Match	Íons característicos ⁽²⁾
87	19,961	(Desconhecido)	---	1275	---	---	---	---
88	20,012	α-etilideno benzenoacetaldéido	4411-89-6	1277	1274	821	873	146, 115, 117, 91
89	20,064	(Desconhecido)	---	1279	---	---	---	---
90	20,178	4-Etil guaiacol	2785-89-9	1283	1282	820	873	152, 137, 94, 122
91	20,407	(Desconhecido)	---	1291	---	---	---	---
92	20,568	Indol	120-72-9	1296	1295	563	858	117, 90, 53, 63
93	20,827	Éter difurfurílico	4437-22-3	1306	1305	821	956	178, 81, 82, 53
94	20,910	1-(2-Hidroxi-5-metilfenil) etanona	1450-72-2	1309	1316	762	857	150, 135, 107, 77
95	20,998	5-Acetoximetil-2-furaldeído	10551-58-3	1312	1316	917	955	168, 126, 79, 109
96	21,144	4-Vinil guaiacol	7786-61-0	1318	1318	931	941	150, 135, 107, 77
97	21,377	(Desconhecido)	---	1326	---	---	---	---
98	22,020	(Desconhecido)	---	1351	---	---	---	---
99	22,202	(Desconhecido)	---	1357	---	---	---	---
100	22,472	(Desconhecido)	---	1368	---	---	---	---
101	22,570	(Desconhecido)	---	1371	---	---	---	---
102	22,830	(Desconhecido)	---	1381	---	---	---	---
103	23,011	(Desconhecido)	---	1388	---	---	---	---
104	23,074	(Desconhecido)	---	1390	---	---	---	---
105	23,390	(Desconhecido)	---	1402	---	---	---	---
106	23,826	α-Furfurilideno-α-furilmetilamina	19377-82-3	1419	1479	725	839	175, 81, 53, 51
107	24,594	(Desconhecido)	---	1450	---	---	---	---
108	33,633	Cafeína	58-08-2	1852	1842	962	962	194, 109, 67, 55

⁽¹⁾ Não foi possível calcular o IRL para os COVs com t_R menores que 4,39 minutos, pois corresponde ao t_R do primeiro alceno detectado (C8) do padrão de alcanos utilizado (C6-C32).

⁽²⁾ O primeiro íon de cada sequência refere-se àquele de maior abundância para a faixa m/z selecionada (50 e 550 Th).