



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
CIÊNCIAS DA VIDA E NATUREZA (ILACVN)**

**QUÍMICA-LICENCIATURA**

**ESTUDO DO PERFIL AROMÁTICO DE CAFÉS ARÁBICA *GOURMETS* DOS  
PRINCIPAIS ESTADOS PRODUTORES DO BRASIL**

**ALDO SINDULFO BARBOZA VALDEZ**

Foz do Iguaçu  
2022



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS  
DA VIDA E NATUREZA (ILACVN)**

**QUÍMICA-LICENCIATURA**

**ESTUDO DO PERFIL AROMÁTICO DE CAFÉS ARÁBICA *GOURMETS* DOS  
PRINCIPAIS ESTADOS PRODUTORES DO BRASIL**

**ALDO SINDULFO BARBOZA VALDEZ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e Natureza da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Aline Theodoro Toci

Foz do Iguaçu  
2022

ALDO SINDULFO BARBOZA VALDEZ

**ESTUDO DO PERFIL AROMÁTICO DE CAFÉS ARÁBICA *GOURMETS* DOS  
PRINCIPAIS ESTADOS PRODUTORES DO BRASIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Prof. Dra. Aline Theodoro Toci  
UNILA

---

Prof. Dra. Marcela Boroski  
UNILA

---

Prof. Dr. André Luis Rüdiger  
UNILA

Foz do Iguaçu, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

## TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Curso: \_\_\_\_\_

Tipo de Documento	
(.....) graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	(.....) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Nome do orientador(a): \_\_\_\_\_

Data da Defesa: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

### Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

\_\_\_\_\_

Assinatura do Responsável

Dedico este trabalho aos meus avos: Isael,  
Andresa, Diodoro e Fidela.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sindulfo e Fátima, por todas as orações, o amor e apoio incondicional recebido e principalmente por todo o sacrifício que sempre fizeram para me proporcionar a melhor educação. Também aos meus irmãos Raúl, Eduardo e Maria pelo apoio quando precisei.

Aos meus queridos tios Maria Cristina e Miguel e minhas primas Maite, Anahi e Anali, por me adotarem na sua família, me oferecerem sua casa, comida e todo tipo de apoio durante minha permanência na universidade e também aos meus tios José e Laly por todo o apoio e carinho que me deram.

Aos meus avós falecidos Andresa e Isael por me adotarem como filho durante meus anos de estudo, por todo o carinho e apoio.

Aos meus estimados amigos, os de estudo, os de almoço, os de roles e os de transporte. São muitos que não poderei citá-los, pelos momentos de alegria, diversão, descontração, pelo apoio e carinho.

Ao meu estimado grupo de pesquisa LEIMAA, lugar onde me iniciei como pesquisador, por todo apoio no laboratório, pelos ensinamentos.

Ao Parque Tecnológico Itaipu-Paraguai e a toda a equipe do projeto "Apoyo Económico para Estudiantes Paraguay, UNILA 2015", pelo apoio financeiro fornecido.

Aos meus queridos professores, que faço questão em mencionar: Marcela, Paula, Graça, Wellington, Grazielle, Marcio, Enrique, Caroline, Marciana, Álvaro, Marcia, José, Gilcelia, Marcelo, Rafael, Dineia, Franciele e Catarina. Tive o privilégio de ter professores do mais alto nível. Bons profissionais e boas pessoas, em cada um me vejo inspirado e estou eternamente agradecido por cada ensinamento.

Ao senhor Julio, dona Mirian e à empresa RKN por sempre cumprirem a estressante missão de me transportar de casa para a universidade. Valeu a pena cada anedota e cada terere ao atravessar a Ponte da Amizade.

Por fim, um agradecimento especial à pessoa que me inseriu ao mundo da pesquisa e que me apresentou o fascinante mundo do café, minha querida orientadora, a professora Aline. Agradeço a mentoria, os ensinamentos, a paciência e todo o apoio, sou extremamente grato.

Do fundo do meu coração a todos vocês eu digo...

... OBRI-GRACIAS!

*Entre os muitos luxos da mesa, o café pode ser considerado um dos mais valiosos. Ele vislumbra alegria sem embriaguez, e o fluxo prazeroso de espíritos que ele causa nunca é seguido por tristeza, languidez ou fraqueza.*

**Benjamin Franklin**

VALDEZ, Aldo Sindulfo Barboza. **Estudo do perfil aromático de cafés arábica *gourmets* dos principais estados produtores do Brasil**. 2022. 60. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química-Licenciatura) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## RESUMO

Os cafés *gourmets* representam um mercado em crescimento no Brasil, mercado exigente que busca excelência na qualidade do produto. Estes cafés apresentam características sensoriais mais complexas e peculiares, ainda pouco exploradas. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar a composição volátil dos cafés brasileiros, provenientes das regiões de maior produção de café arábica no Brasil, Minas Gerais, São Paulo, Paraná e Bahia, a fim de determinar os compostos específicos que contribuem para o aroma da bebida. Para este fim, utilizou-se a metodologia de microextração em fase sólida (solid phase microextraction - SPME) e análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM). Foram identificados, no total, 92 compostos na fração volátil, sendo eles pertencentes às classes dos furanos (22), pirazinas (13), pirroles (10), cetonas (9), piridinas (9), ésteres (5) fenóis (6), ácidos carboxílicos (5), álcoois (4), aldeídos (2), pirano (1) sulfurados (2), hidrocarbonetos (1), éter (1) e anilina (1). Dentre estes, 11 compostos são comprovadamente de impacto para o aroma do café. No geral, os furanos foram responsáveis por 37% da concentração de voláteis, seguido pelas pirazinas com 14%. A concentração relativa média obtida foi de 1,50 gramas de voláteis por quilograma de café. A influência dos compostos no aroma do café foi determinada através do cálculo do coeficiente de atividade odorífera (Odor Active Value - OAV), assim foi verificado que 20 compostos estão em concentrações perceptíveis, sendo sugeridos como marcadores de café *gourmet* os compostos linalool, 2-acetato de oxopropila, 4-vinilguaiacol, 2,3-pentadiona e 2-metilpirazina. No geral não foi observado nenhum composto específico de uma determinada origem, mas observou-se variação significativa na concentração em comparação aos cafés de outras qualidades relatados na literatura. A análise de componentes principais (PCA) evidenciou agrupamento apenas das amostras do Paraná, que possuem menor quantidade de compostos voláteis.

**Palavras-chave:** café *gourmet*; aroma do café; qualidade do café; impressão digital.



VALDEZ, Aldo Sindulfo Barboza. **Estudio del perfil aromático de cafés arábica *gourmets* de los principales estados productores del Brasil**. 2022. 60. Trabajo final de grado (Graduación en Química-Licenciatura) – Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Foz do Iguaçu, 2022.

## RESUMEN

Los cafés *gourmet* representan un mercado en crecimiento en Brasil, un mercado exigente que busca la excelencia en la calidad del producto. Estos cafés presentan características sensoriales más complejas y peculiares, aún poco exploradas. Así, el objetivo del presente trabajo fue caracterizar la composición volátil de los cafés brasileños de las regiones con mayor producción de café arábica de Brasil, Minas Gerais, São Paulo, Paraná y Bahía, con el fin de determinar los compuestos específicos que contribuyen al aroma de la bebida. Para ello se utilizaron las técnicas de microextracción en fase sólida (SPME) y análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS). Se identificaron un total de 92 compuestos en la fracción volátil, que pertenecen a la clase de furanos (22), pirazinas (13), pirroles (10), cetonas (9), piridinas (9), ésteres (5) fenoles (6), ácidos carboxílicos (5), alcoholes (4), aldehídos (2), pirano (1), azufre (2), hidrocarburos (1), éter (1) y anilina (1). Entre estos, ya se han comprobado 11 compuestos que tienen un impacto en el aroma del café. En general, los furanos fueron responsables del 37 % de la concentración de volátiles, seguidos de las pirazinas con el 14 %. La concentración relativa promedio obtenida fue de 1,50 gramos de volátiles por kilogramo de café. La influencia de los compuestos en el aroma del café se determinó mediante el cálculo del coeficiente de actividad del olor (Odor Active Value - OAV). De esta forma se verificó que 20 compuestos se encuentran en concentraciones perceptibles, sugiriéndose como marcadores de café gourmet los compuestos linalol, 2-oxopropil acetato, 4-vinilguayacol, 2,3-pentadiona y 2-metilpirazina. En general, no se observó ningún compuesto específico de un determinado origen, pero sí una variación significativa en la concentración en comparación con cafés de otras calidades reportados en la literatura. El análisis de componentes principales (PCA) mostró agrupamiento solo para muestras de Paraná, que tienen una menor cantidad de compuestos volátiles.

**Palabras clave:** café *gourmet*; aroma del café; calidad del café; impresión digital.

VALDEZ, Aldo Sindulfo Barboza. **Study of the aromatic profile of gourmet Arabica coffees from the main producing states in Brazil.** 2022. 60. Undergraduate thesis (Graduate in Chemistry) –Federal University of Latin America Integration, *Foz do Iguaçu*, 2022.

## ABSTRACT

Gourmet coffees represent a growing market in Brazil, a demanding market that seeks excellence in product quality. These coffees present more complex and peculiar sensorial characteristics, still little explored. Thus, the objective of the present work was to characterize the volatile composition of Brazilian coffees from the regions with the highest production of Arabica coffee in Brazil, Minas Gerais, São Paulo, Paraná and Bahia, in order to determine the specific compounds that contribute to the beverage aroma. For this purpose, solid phase microextraction (SPME) and analysis by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) were used. A total of 92 compounds were identified in the volatile fraction, which belong to the class of furans (22), pyrazines (13), pyrroles (10), ketones (9), pyridines (9), esters (5) phenols (6), carboxylic acids (5), alcohols (4), aldehydes (2), pyran (1) sulfur (2), hydrocarbons (1), ether (1) and aniline (1). Among these, 11 compounds are proven to have an impact on coffee aroma. Overall, furans were responsible for 37% of the volatile concentration, followed by pyrazines with 14%. The average relative concentration obtained was 1.50 grams of volatiles per kilogram of coffee. The influence of compounds on coffee aroma was determined by calculating the odor activity coefficient (Odor Active Value - OAV), so it was verified that 20 compounds are in perceptible concentrations, being suggested as gourmet coffee markers the compounds linalool, 2-oxopropyl acetate, 4-vinylguaiacol, 2,3-pentadione and 2-methylpyrazine. In general, no specific compound of a certain origin was observed, but there was a significant variation in concentration compared to coffees of other qualities reported in the literature. Principal component analysis (PCA) showed clustering only of samples from Paraná, which have a lower number of volatile compounds.

**Keywords:** gourmet coffee; coffee aroma; coffee quality, fingerprint.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	– Safra de café em 2021..	17
<b>Figura 2</b>	– Classificação de qualidade do café torrado do PQC.	18
<b>Figura 3</b>	– Regiões cafeeiras do Brasil.	20
<b>Figura 4</b>	– Etapas do processo de produção de café torrado e moído	21
<b>Figura 5</b>	– Representação esquemática da relação entre os compostos precursores e os voláteis.	24
<b>Figura 6</b>	– Planejamento experimental.	26
<b>Figura 7</b>	– Esquematização da micro-extração em fase sólida (spme)	28
<b>Figura 8</b>	– Cromatograma típico obtido para o café <i>gourmet</i> .	33
<b>Figura 9</b>	– Comparativo dos teores totais das classes de compostos nas amostras por região.	36
<b>Figura 10</b>	– Componentes principais dos compostos oxigenados	46
<b>Figura 11</b>	– Componentes principais dos compostos nitrogenados	47

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b>	– Características do aroma de cafés das espécies robusta e arábica após torração.	19
<b>Quadro 2</b>	– Comparativo do aroma por região.	20
<b>Quadro 3</b>	– Etapas na produção dos grãos de café e influências no aroma da bebida.	22
<b>Quadro 4</b>	– Identificação das amostras analisadas.	27

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	– Parâmetros das curvas analíticas	34
<b>Tabela 2</b>	– Concentração relativa ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de compostos voláteis oxigenados identificados nos cafés <i>gourmets</i> de diversas regiões brasileiras.	37
<b>Tabela 3</b>	– Concentração relativa ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de compostos voláteis nitrogenados identificados nos cafés <i>gourmets</i> de diversas regiões brasileiras.	38
<b>Tabela 4</b>	– Valores de OAV para os compostos oxigenados	39
<b>Tabela 5</b>	– Valores de OAV para os compostos nitrogenados	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
BSCA	<i>Brazilian Specialty Coffee Association</i>
Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
CG/EM	Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas
PQC	Programa de Qualidade do Café
SCAA	<i>Specialty Coffee Association of America</i>
SPME	Microextração em fase sólida (em inglês: <i>Solid Phase Micro-Extraction</i> )

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 DESENVOLVIMENTO</b> .....	<b>15</b>
2.1 RELEVÂNCIA DO ESTUDO .....	15
2.2 OBJETIVOS DO ESTUDO.....	15
2.3 HIPÓTESES LEVANTADAS.....	15
2.4 ARGUMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.4.1 <i>Panoramas de mercado do café brasileiro e o café gourmet</i> .....	16
2.4.2 <i>Etapas da produção de café e influências no aroma</i> .....	19
2.4.3 <i>Aroma e compostos voláteis de impacto no café</i> .....	22
2.5 METODOLOGIA DE PESQUISA.....	26
2.5.1 <i>Amostras</i> .....	26
2.5.2 <i>Extração dos compostos voláteis por SPME</i> .....	27
2.5.3 <i>Curva analítica</i> .....	29
2.5.4 <i>Análise cromatográfica</i> .....	29
2.5.5 <i>Identificação e quantificação de compostos</i> .....	30
2.5.6 <i>Análise estatística</i> .....	31
2.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
2.6.2 <i>Identificação dos compostos</i> .....	32
2.6.3 <i>Quantificação relativa dos compostos</i> .....	34
2.6.4 <i>Análise dos componentes principais</i> .....	46
<b>3 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>49</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>53</b>
<b>APÊNDICE B</b> .....	<b>55</b>
<b>APÊNDICE C</b> .....	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A produção brasileira de café permite proporcionar produtos de distintas características, capazes de atender a mercados diversificados que posiciona o Brasil como líder mundial, um aspecto econômico importante para o país. Nesse sentido, um mercado interessante em crescimento é o dos cafés *gourmets*, que atende a consumidores internos que são mais exigentes com a qualidade das experiências que outorgam o consumo do produto. Estes cafés representam exclusividade, com notas sensoriais mais sofisticadas, produto da seleção de grãos de alta qualidade e da torração controlada (ABIC, 2020).

Da literatura sabe-se que o aroma depende de diversos fatores genéticos, agronômicos e ambientais, e que é potencializado durante a torração (TOLEDO, 2016). Várias pesquisas demonstraram a presença de compostos específicos que contribuem significativamente para o aroma do café torrado brasileiro (Toci, 2014; Toci e Farah, 2008), Apesar de terem sido estudados cafés de diversas qualidades, no geral, os defeitos e compostos marcadores de má qualidade são mais abordados.

Sobre o perfil aromático de cafés *gourmets* brasileiros ainda existem poucos relatos. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo determinar os compostos voláteis que definem o perfil aromático dos cafés *gourmets* provenientes de regiões de maior produção no Brasil, os estados de Minas Gerais, São Paulo, Paraná e Bahia, mediante uso da metodologia de análise cromatográfica e análise estatística multivariada para a interpretação dos dados. Com tudo isso, este trabalho pretende cooperar com o conhecimento dos diferentes perfis do café brasileiro, dando enfoque aos compostos que contribuem de forma positiva no aroma. Também pretende servir futuramente como medida de controle de qualidade que permitam potencializar o perfil aromático e assim contribuir com a valorização do café brasileiro.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 RELEVÂNCIA DO ESTUDO

O consumo de café *gourmet* se encontra em crescimento no Brasil, representando um grande interesse para o mercado do café brasileiro. Devido à importância que o produto representa para a economia e à existência de poucos dados na literatura sobre a diversidade de cafés produzidos no país, torna-se importante a criação de uma “impressão digital” (*fingerprint*) do perfil aromático dos cafés brasileiros. Desta forma, este trabalho busca contribuir com esta área de pesquisa que sempre vai aliada ao melhoramento do café brasileiro.

### 2.2 OBJETIVOS DO ESTUDO

#### 2.2.1 Objetivo geral

Caracterizar a composição volátil de cafés arábicas comerciais de qualidade *gourmet* das diferentes regiões produtoras de café arábica do Brasil.

#### 2.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o perfil volátil de cafés *gourmets* provenientes das principais regiões produtoras brasileiras (Bahia, Sul de Minas Gerais, Norte de São Paulo e Paraná);
- Identificar e quantificar marcadores voláteis específicos para os cafés *gourmets* das principais regiões produtoras do país;
- Diferenciar, utilizando análises discriminatórias, os cafés *gourmets* através de seu perfil volátil.

### 2.3 HIPÓTESES LEVANTADAS

Sabe-se que os cafés de boa qualidade possuem menor número de compostos voláteis e menor concentração em relação aos cafés de qualidade inferior. Todavia, até o presente momento, nenhum marcador volátil de cafés de qualidade, como o *café gourmet*, foi identificado. Desta forma, pode-se hipotetizar que existem compostos

voláteis específicos, em níveis diferentes de concentração para estes cafés. Além disso, a ocorrência destes compostos também pode estar associada a regiões de produção diferentes.

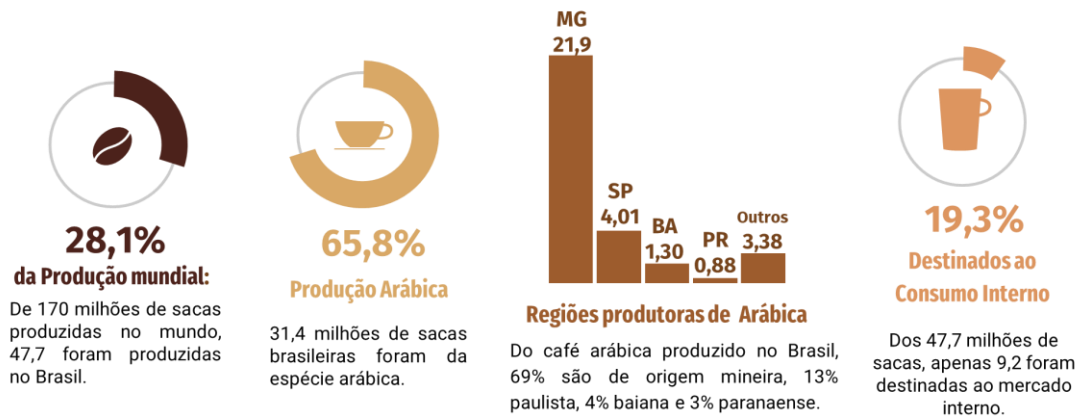
## **2.4 ARGUMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

De forma a estruturar os pressupostos teóricos e a revisão bibliográfica que fundamenta este trabalho, se inicia esta sessão com uma contextualização sobre o panorama geral do mercado interno de café, que dá origem ao sistema de certificação de qualidade da Associação Brasileira de Indústria do café (ABIC). Em seguida são apresentados os diversos fatores que influenciam na qualidade do café e por fim os compostos que dão origem ao aroma identificados na literatura.

### ***2.4.1 Panoramas de mercado do café brasileiro e o café gourmet.***

O café é o produto alimentício mais comercializado no mundo e o Brasil se destaca como o maior produtor mundial há mais de 150 anos (MAPA, 2021). A conquista se deve principalmente à extensa área de cultivo, à diversidade do clima, geografia e ao grande desenvolvimento tecnológico de produção (Saes e Nakazone, 2004). Aspectos que permitem a produção de uma grande variedade de tipos de bebidas e favorece o Brasil frente aos outros países concorrentes. Dados da safra de 2021 são apresentados na [Figura 1](#). De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), na safra passada, onde a produção teve uma queda em relação ao 2020 devido à bialidade negativa do café (redução da produtividade devido a recomposição do cafeeiro), o Brasil foi responsável por 28,1% da produção mundial, sendo a espécie arábica a mais cultivada. Minas Gerais continuou se destacando como a região de maior produção brasileira (Conab, 2022).





**Figura 1** – Safra de café em 2021. Fonte: adaptado de Conab (2022).

O Brasil além de ser o maior produtor é o maior exportador de café beneficiado (grãos verdes secos) do mundo. A maior parte dos países importadores exigem um alto padrão de qualidade. Sendo assim, a disponibilidade de grãos de qualidade diminui para o mercado interno (ABIC, 2022). De modo a atender ao mercado interno, geralmente se recorre aos *blends* (mistura) de grãos de boa qualidade e qualidade inferior, que oferecem ao consumidor um produto com relação qualidade-preço razoável.

Preocupados com o mercado interno de café, no ano de 2004 foi lançado pela ABIC o Programa de Qualidade do Café (PQC), com a finalidade de reorientar o mercado brasileiro de café torrado para o crescimento (ABIC, 2022). O PQC serve como ferramenta de aperfeiçoamento do setor produtivo e da indústria do café, mediante a adoção de padrões de qualidade da matéria-prima e torração, além de assegurar consistência (ABIC, 2022). O PQC recebe associações com produtores e torrefatores de todo o país interessados na valorização de seu produto, mediante a certificação que garante a qualidade do produto na prateleira. A certificação de qualidade é baseada na metodologia da Associação Americana de Cafés Especiais (SCAA). A qual é feita por meio da análise sensorial descritiva da bebida, realizada por uma equipe de juízes selecionados e treinados (LINGLE, 2011). No PQC, os cafés são pontuados de 0 a 10 pontos, considerando os atributos primários que compõem o perfil sensorial de café, como o aroma, uniformidade,

copo limpo, doçura, sabor, acidez, corpo, sabor residual e equilíbrio (ABIC,2022). A soma das pontuações individuais de todos os atributos constitui o resultado, que representa a qualidade global do café. A nota final define a categoria da qualidade, que são quatro conforme observado na [Figura 2](#). As quatro categorias de qualidade do PQC são: tradicional, extraforte, superior e *gourmet*. Para ser classificado como *gourmet*, o café precisa alcançar uma nota de qualidade global entre 7,3 e 10.



**Figura 2** – Classificação de qualidade do café torrado do PQC. Fonte: ABIC (2022).

Os cafés com o selo de qualidade são acompanhados com o selo de pureza da ABIC, estes selos garantem a qualidade da produção das diferentes categorias. O consumo interno de café de 2017 até 2019, antes da crise da pandemia do COVID-19, demonstrou um crescimento anual de 4,80% (Ferreira, 2019). De acordo com uma pesquisa levantada pela ABIC, empresas associadas ao PQC, demonstraram um crescimento maior em relação a empresas não associadas. Nesse mesmo período, o consumo de café *gourmet* aumentou de 6% para 13% do consumo total de cafés das empresas associadas (ABIC, 2019). Estes resultados demonstram que os brasileiros estão cada vez mais exigentes e com maior conhecimento sobre os diferentes atributos dos cafés, evidenciando, de certa forma, o sucesso do PQC.

### 2.4.2 Etapas da produção de café e influências no aroma

O café é obtido a partir das sementes do Cafeeiro, arbusto pertencente à família *Rubiaceae* e ao género *Coffea*. São mais de 120 espécies de arbustos do género *coffea* (Anzueto e colaboradores., 2005), das quais se destacam as espécies *Coffea arabica* (Arabica) e *Coffea canephora* (Robusta) como as mais importantes no mercado de café (Anzueto, 2005). Esses dois géneros, por sua vez, possuem outras variedades como por exemplo Capixaba e Tropical no caso da robusta, e *Borboun*, *Catuai* e Mundo Novo no caso da arábica, entre outras variedades (Anzueto, 2005). Cada espécie e variedade possui características sensoriais distintas e são cultivadas de acordo com os interesses dos produtores. O [quadro 1](#) apresenta um comparativo das características aromáticas do café torrado entre as duas espécies.

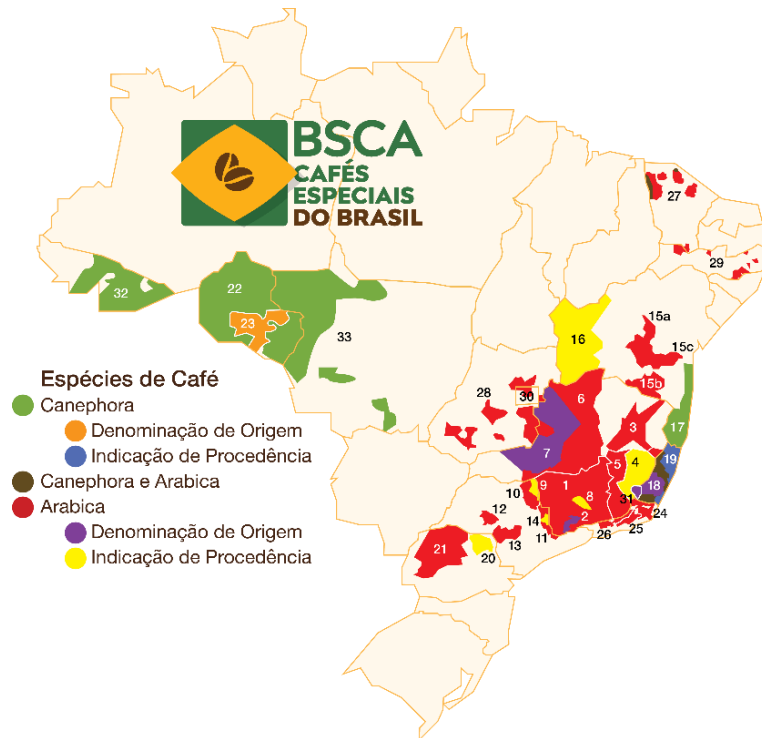
**Quadro 1**– Características do aroma de cafés das espécies robusta e arábica após torração. Fonte: adaptado de Anzueto (2005).

<b>Espécie</b>	<b>Características</b>
Robusta	Baixa complexidade, homogêneo, com notas mais pesadas e amargas, fenólicas e azedas.
Arábica	Alta complexidade, alta diversidade, com notas mais suaves, adocicadas, levemente cítricas, frutais e florais.

Devido a essas características a espécie arábica é mais apreciada no mercado (Bairros, 2022). Todavia, tais características dependem das condições geográficas e climáticas ideais, mais especialmente para a espécie arábica. Esta espécie requer altitudes de 600 a 1200 metros acima do nível do mar, temperaturas entre 18 °C e 23 °C, verões levemente quentes e chuvosos seguidos por invernos secos e frios (MESQUITA, 2016). Com essas condições, na produção de café arábica destacam as regiões marcadas em vermelho no mapa da [Figura 3](#), sendo os principais estados Minas Gerais, São Paulo, Paraná e Bahia. Cada região confere características sensoriais peculiares aos grãos, que tornam a bebida final única e irreproduzível em outros lugares (TOLEDO e colaboradores,

2016). Algumas das características sensoriais típicas de cada região são mencionadas no

Quadro 2.



**Figura 3** – Regiões cafeeiras do Brasil. Em vermelho, de café arábica. Fonte: BSCA (2020).

**Quadro 2**– Comparativo do aroma por região. Fonte: adaptado de BSCA (2020).

Região	Características sensoriais
Minas Gerais	Corpo: aveludado, médio, cremoso e denso. Sabor: acidez com intensidade média e alta, acidez cítrica, doçura alta, notas de capim limão e com finalização longa. Aroma: notas florais, frutais, cítricas, caramelo, chocolate, amêndoa e nozes.
São Paulo	Corpo: aveludado e cremoso. Sabor: acidez média e alta, doçura média e doçura de caramelo com finalização adocicada. Aroma: notas frutais, chocolate, chocolate amargo, nozes e cítricas erva-cidreira e capim-limão.
Paraná	Corpo: médio. Sabor: acidez média e alta e doce. Aroma: notas de chocolate e caramelo.
Bahia	Corpo: médio e aveludado. Sabor: acidez cítrica, adocicado e final prolongado. Aroma: notas chocolate e nozes.

As características mencionadas no quadro 1 e quadro 2, não dependem

unicamente da espécie e das condições geográficas e climáticas (*terroir*) da região de cultivo. Todas as técnicas de pré-processamento, a torração e a estocagem também influenciam para a qualidade do aroma final (Toledo e colaboradores, 2016). Apesar de existirem diversas técnicas, todo café passa pelo processo esquematizado na [Figura 4](#).



**Figura 4** – Etapas do processo de produção de café torrado e moído. Fonte: adaptado de Manual do café: implantação de cafezais (2016).

De acordo com o Manual de implantação de cafés (2016) o cultivo e o desenvolvimento da planta podem ser realizados com exposição direta ao sol ou na sombra, neste período a planta produz flores que rapidamente frutificam. Os frutos são colhidos manualmente ou com sistema mecanizado, geralmente na maturação ideal (café cereja). No mesmo, os frutos vão para a etapa de beneficiamento, onde ocorre a extração da semente do fruto e posterior secagem. Nesta etapa se destacam três métodos: via húmida, via seca e natural. No processo úmido, ocorre a lavagem, descascamento e despulpamento dos grãos em água, e posterior secagem. No processo seco ocorre uma lavagem rápida, despulpamento e secagem dos grãos com a mucilagem e, por fim, no processo natural ocorre a secagem do fruto inteiro, seguido de despulpamento. O processo de secagem pode ser feito com exposição ao sol em terreiros de cimento ou em máquinas secadoras. Por último os grãos são classificados por meio dos critérios da classificação geral do café beneficiado e separados em sacas de 60 Kg.

O café beneficiado é então destinado para os diferentes mercados. Para a torração, existem três tipos básicos: clara, média e escura. Cada torra produz diferentes

notas de sabor e aroma, os mais utilizados são a torra média e escura, sendo a média a mais adequada e apreciada pelos consumidores (Bairros, 2022). Após a torração, os cafés podem ser moídos, com granulometrias específicas para distintos métodos de preparo da bebida (extração). Os tipos comuns são a moagem grossa, fina, média, extrafina ou pulverizada. Finalmente o café é empacotado em embalagens com diferentes sistemas e materiais. As influências de cada etapa do processamento para o aroma do café são mencionadas no [quadro 3](#).

**Quadro 3**– Etapas na produção dos grãos de café e influências no aroma da bebida.

Etapa	Tratamento	Influência
Cultivo e desenvolvimento	Solo Altitude Umidade Temperatura	Todo o conjunto define o desempenho no crescimento da planta e na composição dos grãos que posteriormente formam os voláteis
Colheita	Manual Mecanizada Cereja Verdes Pretos Ardidos	Requer menor supervisão para evitar impurezas Requer maior supervisão para evitar impurezas Prevalecem notas ideais Prevalecem notas alcoólicas e ácidas Prevalecem notas amargas Prevalecem notas azedas
Beneficiamento	Natural (seco) Despolpado (semi-seco) Úmido	Prevalecem notas típicas de grão torrado Prevalecem notas adocicadas Notas frutais ou florais/Defeito Stinker
Blends	100% Arábica Arábica-Robusta	Quando maior a concentração da espécie arábica no blend, melhor a qualidade do aroma
Torração	Clara Média Escura	Prevalecem notas frutais e florais Prevalecem notas de amêndoas e nozes torradas Prevalecem notas amargas e fenólicas
Moagem	Em grãos Grossa Fina Média Extrafina Pulverizada	À medida que diminui o tamanho das partículas, mais facilmente são perdidos os aromas a longo prazo
Armazenamento	Materiais e sistemas de embalagem	O aroma pode ser afetado sem um adequado sistema de expulsão de gás carbônico e em contato com oxigênio

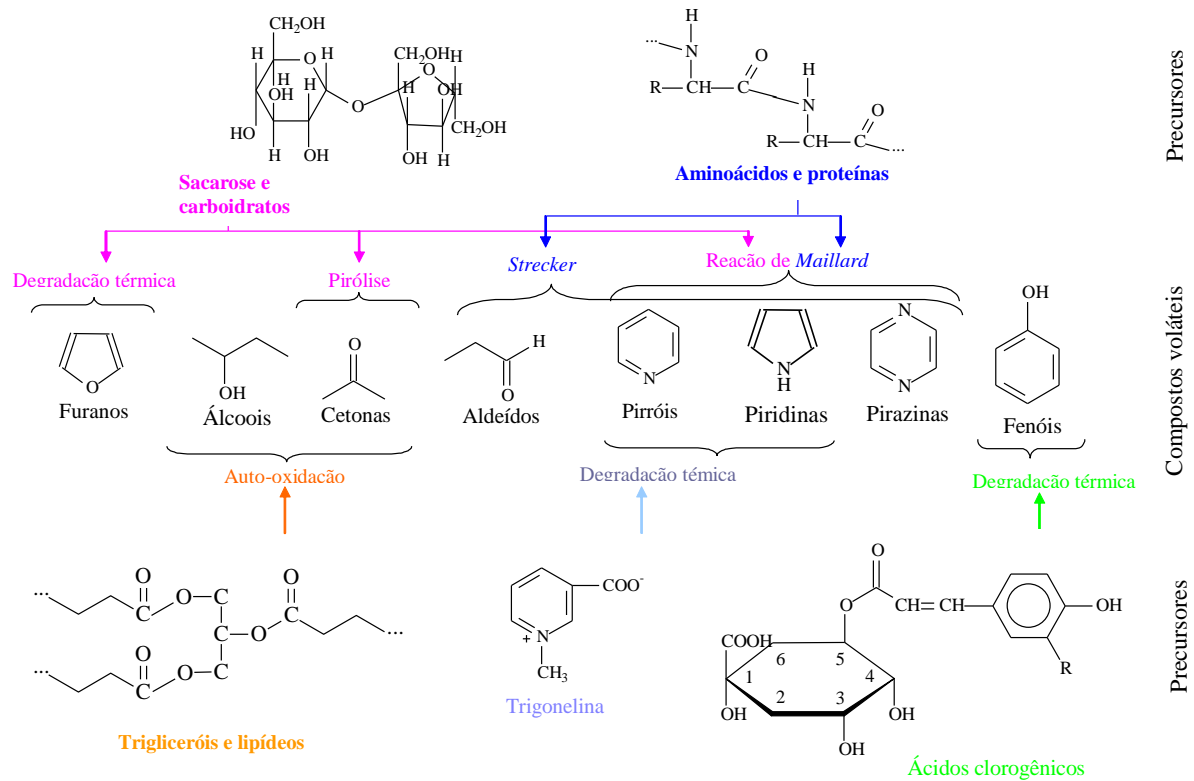
Fonte: adaptado de Toledo e colaboradores (2016).

### 2.4.3 Aroma e compostos voláteis de impacto no café

Do ponto de vista químico, o olfato é uma sensação, uma noção de estímulo

produzido pela interação de uma substância volátil com os receptores olfativos dos seres vivos (Firestein, 2001). O aroma, por sua vez, tem a ver com a percepção subjetiva captadas e decodificadas durante o olfato (Guzman e colaboradores, 2010). O aroma envolve aspectos importantes como o limiar de detecção, a descrição qualitativa e a apreciação. O limiar de detecção é definido como a concentração mais baixa na qual o estímulo é percebido, e varia de substância para substância (Firestein, 2001). A descrição qualitativa e a apreciação está relacionada com percepções de cada indivíduo.

De forma geral, o café torrado, apresenta uma composição bastante complexa de constituintes voláteis. É sabido que apenas 5% dos compostos voláteis está envolvida diretamente na qualidade do aroma (Toci & Boldrin, 2018). Um esquema das principais reações ocorridas durante a torração do café feito por Toci (2010) é apresentado na [Figura 5](#). A esquematização apresenta alguns dos principais mecanismos que ocorrem na torração dos grãos. Os produtos formados são agrupados por classes e cada uma se caracteriza por apresentar notas aromáticas distintas (AKIYAMA, 2005). As principais classes são furanos, piridinas, pirazinas, pirróis, cetonas, aldeídos, álcoois e fenóis. Os processos incluem a degradação térmica e pirólise dos carboidratos que dão origem aos furanos e cetonas; a reação de Maillard, entre aminoácidos, proteínas e carboidratos formando pirazinas, pirróis e piridinas; a degradação de Strecker de aminoácidos que formam aldeídos; a oxidação dos lipídios que produzem álcoois e cetonas; e, a degradação térmica dos ácidos clorogênicos que originam os fenóis (Toci, 2010).



**Figura 5** – Representação esquemática da relação entre os compostos precursores e os voláteis. Fonte: Toci (2010).

Na literatura existem diversos trabalhos onde são comparados o perfil aromático de diferentes tipos de café. Com relação a diferenciação das duas espécies mais importantes, no geral, foram identificados compostos que distinguem as espécies tanto pela presença como pela concentração. Para a espécie arábica foram identificados compostos como 2,3-pentanodiona; 4,5-dimetil-3-hidroxi-2-(5H)-furanona; 2,5-dimetil-4-hidroxi-3-(2H)-furanona e 5-etil-3-hidroxi-4-metil-2-(5H)-furanona (Akiyama e colaboradores, 2005; Blanck e colaboradores, 1991; Freitas e colaboradores, 2001; Mondello e colaboradores, 2005 e Korhoňová e colaboradores, 2009). Estes compostos foram responsáveis por contribuir com notas de caramelo, notas picantes e amanteigadas no aroma. Para o café robusta, foi relatado que os principais compostos que contribuem para o aroma são fenólicos e derivados como, 2-metoxifenol e 4-etilguaiacol que conferem notas fenólicas e terrosas (Pypker, 1969).

Em relação a qualidade, foram identificados compostos marcadores de



grãos defeituosos, como ácido hexanóico, butirolactona, 3-etil-2-metil-1,3-hexadieno, linalool, 2-butil-3,5-dimetilpirazina e 2-pentilfurano (TOCI e FARAH, 2008 e 2014), provavelmente resultados do inadequado manejo do grão, durante a maturação e beneficiamento. Estes dois últimos estudos também revelaram que grãos saudáveis possuem menor número e quantidade de compostos aromáticos em relação aos grãos defeituosos. Em contrapartida, os compostos 3-metilbutanal, 2,3-pentanodiona e 4-vinilguaicol foram relatados como marcadores de grãos de boa qualidade por Ribeiro e colaboradores (2009). Outros compostos como pirrol, 2-metilpirrol, ciclopentanona, di-hidro-2-metil-3-furanona, furfural, 2-etil-5-metilpirazina, 2-etenil-N-metilpirazina e 5-metil-2-propionilfurano foram sugeridos como possíveis marcadores de qualidade geral das bebidas pelos mesmos autores.

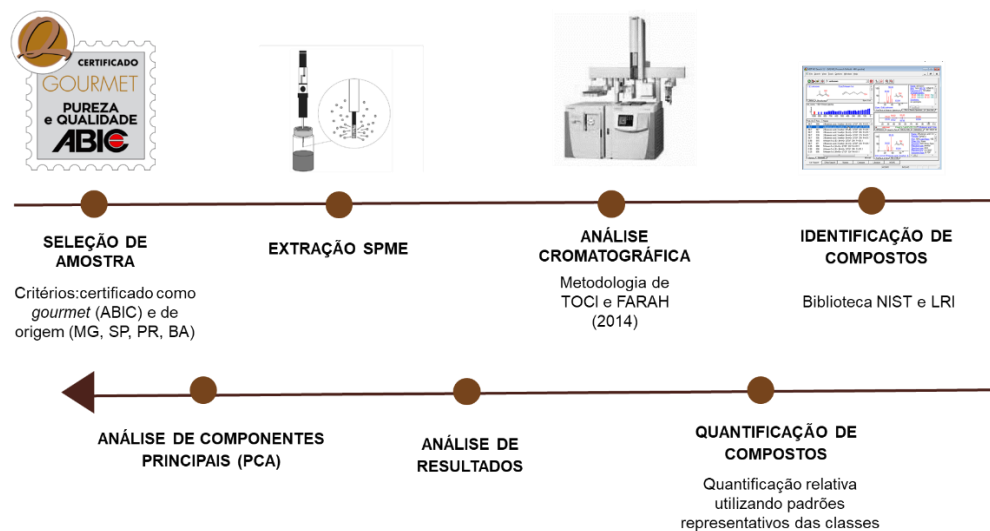
Sobre a composição de compostos voláteis de cafés *gourmets* brasileiros ainda existem poucos trabalhos. Dois trabalhos a serem destacados, Nascimento e colaboradores (2003) realizaram um estudo da composição volátil de cafés *gourmet* provenientes do Cerrado e do Triângulo Mineiro e compararam com café de outra qualidade inferior. Em seu estudo os autores não identificaram compostos diferenciados aos relatados em cafés de outras qualidades, e ainda não obtiveram diferenciação por origem. Por outro lado, Toledo e colaboradores (2016) analisaram grãos de cafés destinados para o selo *gourmet* da ABIC, onde identificaram maiores teores de 2-metilfenol, 4-etilguaicol, 4-vinifenol, 2,6-dietilpirazina, 2-metil-6-vinil-pirazina, 6,7-dihidro-5-metil-5H-ciclopentapirazina, 5-metilfurfural, 2-etil-4-hidroxi-5-metil-3-(2H)-furanona, furfural acetato, furaneol, linalol e trans- $\beta$ -damascenona que conferem notas frutadas, notas de avelãs torradas, notas de cravo e notas florais para o aroma.

A maior parte dos estudos citados foram realizados com variáveis controláveis em laboratório, como grau de torração, pureza, e tipos de grãos. Estes estudos

demonstram a complexidade na composição volátil do café e permitem um direcionamento para os resultados esperados nesta pesquisa.

## 2.5 METODOLOGIA DE PESQUISA

Para analisar os compostos voláteis dos cafés *gourmets* foi adaptada a metodologia de determinação relativa de compostos voláteis em café torrado proposta por Toci (2010), seguindo o planejamento experimental ([Figura 6](#)).



**Figura 6** – Planejamento experimental.

A metodologia emprega o uso da técnica de *Headspace* com micro-extração em fase sólida (em inglês: *Solid phase microextraction* ou *SPME*) como método extrativo. Esta técnica permite a extração do maior número possível de compostos voláteis em uma única extração sem nenhuma manipulação da amostra (TOCI, 2010). Após obtenção do extrato volátil, foi feita a análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (em inglês: *Gas chromatography–mass spectrometry* ou *CG/EM*) para a identificação e quantificação relativa dos compostos voláteis, por último os dados foram tratados com o auxílio da quimiometria.

### 2.5.1 Amostras

Foram estudadas vinte e duas amostras de cafés arábica *gourmets*, sendo

elas provenientes dos estados de Minas Gerais (dez amostras), São Paulo (cinco amostras), Paraná (cinco amostras) e Bahia (duas amostras). A diferença na quantidade de amostras por região é justificada pela diferença na disponibilidade de amostras certificadas vendidas no mercado. As amostras continham no rótulo de identificação comercial, a certificação *gourmet* outorgada pela ABIC. Foram adquiridas amostras moídas e em grãos, as amostras em grãos foram moídas utilizando o moedor elétrico Hamilton Beach modelo BZ 220 (EUA), ajustado no nível tradicional. Para homogeneizar a superfície de contato das partículas, as amostras foram peneiradas a uma abertura de 500 micrometros (ABNT/ASTM: 35; TYLER/MESH: 32). As informações e codificação das amostras são mencionadas no quadro 4.

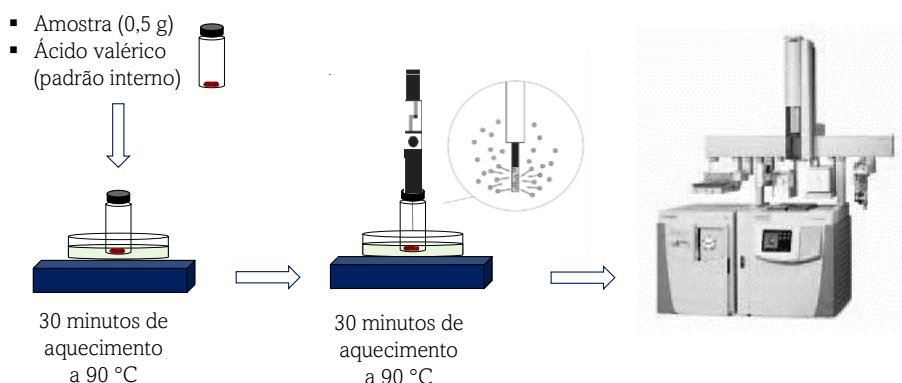
**Quadro 4** – Identificação das amostras analisadas.

Amostra	Origem	Informações	Amostra	Origem	Informações
MG01	Minas Gerais	Moído	BA02	Bahia	Moído
MG02	Minas Gerais	Moído	SP01	São Paulo	Moído
MG03	Minas Gerais	Moído	SP02	São Paulo	Em grãos
MG04	Minas Gerais	Em grãos	SP03	São Paulo	Moído
MG05	Minas Gerais	Moído	SP04	São Paulo	Moído
MG06	Minas Gerais	Em grãos	SP05	São Paulo	Moído
MG07	Minas Gerais	Moído	PR01	Paraná	Moído
MG08	Minas Gerais	Moído	PR02	Paraná	Moído
MG09	Minas Gerais	Moído	PR03	Paraná	Em grãos
MG10	Minas Gerais	Moído	PR04	Paraná	Em grãos
BA01	Bahia	Moído	PR05	Paraná	Moído

### 2.5.2 Extração dos compostos voláteis por SPME

O método SPME utiliza uma microfibras que pode possuir diferentes tipos de adsorventes químicos (polímeros líquidos ou sorventes sólidos) capaz de extrair compostos voláteis de diferentes polaridades em fases líquida ou gasosa (Franco, 2004) O número de moléculas extraídas pela fibra é proporcional à sua concentração na amostra, desde que seja atingido o equilíbrio termodinâmico (Toci, 2010). Após a extração, a fibra é transferida para a porta de injeção do instrumento de separação (geralmente um aparelho de cromatografia gasosa), onde ocorre a dessorção das moléculas ([Figura 7](#)).

### Micro-extração em fase sólida (SPME)



**Figura 7** – Esquemática da Micro-extração em fase sólida (SPME)

A cromatografia gasosa permite a separação dos compostos e a espectrometria de massa, a identificação e quantificação.

Inicialmente, 0,5 g de amostra foi pesada diretamente em vial de 25 mL próprio para análise por *headspace*. Foi adicionado 500  $\mu\text{L}$  de solução de ácido valérico ( $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) em hexano, como padrão interno (PI). Este PI foi utilizado de maneira a reduzir as variabilidades nas medidas causadas por todo o procedimento de extração e instrumentação (erros aleatórios) que são difíceis de controlar. Foi escolhido o ácido valérico por não estar presente na composição volátil do café. Após a adição do PI, o vial foi lacrado e a amostra foi mantida em equilíbrio de fases (sólido/vapor) por 12 horas a temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Após o equilíbrio, o frasco foi colocado em banho de silicone a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos, para a volatização e novo estado de equilíbrio de fases dos compostos de interesse. Ao completar o tempo, foi introduzida a fibra de 50/30  $\mu\text{m}$  de fase tripla (divinilbenzeno/carboxeno/polidimetilsiloxano), adquirida da Supelco (EUA). A fibra foi exposta ao *headspace* a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos, e, imediatamente foi inserida no injetor do cromatógrafo. No injetor os compostos extraídos pela fibra foram desorvidos termicamente por 12 minutos a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  e logo direcionadas para a coluna. Seguidamente para garantir a eliminação completa dos compostos e disponibilizar a fibra para outra

análise, a mesma foi mantida nas mesmas condições por 7 minutos. As amostras foram analisadas em duplicata.

### **2.5.3 Curva analítica**

Foram preparadas cinco curvas analíticas utilizando como padrões analíticos (PAs): 3-metilbutanol, álcool benzílico, benzaldeído, furfural e piridina, todos adquiridos da Sigma-Aldrich. Foi preparada uma única solução ( $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) contendo todos os PAs, utilizando hexano como solvente. Parte da solução foi diluída a  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  para os pontos de menor concentração. Em seis vials de 25 mL foram pesadas 0,5 g de café, previamente seco em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas, de modo a eliminar os compostos voláteis. O café, sem compostos voláteis, foi utilizado para minimizar o efeito de matriz. Em ordem crescente, foram adicionados 50, 100 e 250  $\mu\text{L}$  da solução de PAs ( $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) nos primeiros três pontos e 50, 75 e 100  $\mu\text{L}$  da solução  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  nos pontos restantes, de modo a obter a quantidade final de 5; 10; 25; 50; 75 e 100  $\mu\text{g}$  de PAs por vial. Adicionou-se também 500  $\mu\text{L}$  de PI (ácido valérico  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e logo procedeu-se para a extração e análise, seguindo o mesmo procedimento que as amostras.

### **2.5.4 Análise cromatográfica**

O extrato volátil foi analisado em cromatógrafo de fase gasosa, modelo TRACE 1300 *Gas Chromatograph* da *Thermo Scientific* (EUA), acoplado a um detector de massas tipo quadrupolo *ISQ Single Quadrupole* também da *Thermo Scientific* (EUA). A coluna utilizada foi do tipo DB-WAX com comprimento de 30 m, diâmetro de 0,25 mm e película de 0,25  $\mu\text{m}$  da *Agilent* (EUA). As condições cromatográficas foram as seguintes: sistema de injeção *splitless*; tempo 5 minutos; temperatura de injeção:  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; programa de temperatura de:  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (5 min) -  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  (15 min) -  $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$  a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$  (4 min); temperatura:  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; gás de arraste: hélio; taxa de fluxo: 1,5 mL/min com voltagem do detector MS de 1,2 kV. Detector quadrupolo. O tempo de corrida foi de 75 minutos por

amostra.

### 2.5.5 Identificação e quantificação de compostos

Para a identificação dos compostos foi utilizado o software *Thermo Xcalibur* 2.2 integrado ao espectrômetro de massas, tendo como referência a biblioteca *NIST MS Search*, versão 2.2 (2014) que dispõe de 82.868 compostos na sua base de dados. A identificação foi feita levando em consideração o maior grau de semelhança espectral de cada composto entre o gerado pelo espectrômetro de massas e o apresentado pela biblioteca. Adicionalmente foram determinados os índices de retenção linear (*LRI-Linear retention index*) para coluna apolar. Este índice é calculado (equação 1) levando-se em consideração a retenção dos compostos em uma determinada polaridade de coluna em relação aos tempos de retenção de uma série de alcanos, este trabalho demandou a serie entre C<sub>10</sub> e C<sub>24</sub> ([Apêndice C](#)). Isto elimina a variação relativa à rampa de eluição, permitindo a comparação com outros artigos que identificaram os mesmos compostos.

$$LRI = 100 * \left( \frac{t_c - t_n}{t_{n+1} - t_n} + n \right) \quad (1)$$

Onde: LRI – Índice de retenção linear;  $t_c$  – tempo de retenção do composto de interesse;  $t_{n+1}$  – tempo de retenção do hidrocarboneto posterior;  $n$  – número de carbonos do hidrocarboneto anterior.

A quantificação foi realizada de forma relativa utilizando padrões representando as principais classes de compostos no café torrado. Na literatura existente, esta abordagem é bastante utilizada na quantificação da composição volátil do café e de outros alimentos, mesmo sabendo-se a diferença na resposta do detector de massas para cada composto. Esta prática se deve à dificuldade de obtenção de padrões para todos os compostos identificados e ao enorme tempo para se realizar as curvas padrões (Toci e Farah, 2008). Desta forma para os furanos e piranos foi utilizado o padrão de Furfural, para os compostos nitrogenados o padrão de piridina, para os ácidos e álcoois o

3-metilbutanol, para as cetonas e ésteres o benzaldeído e para os fenóis o álcool benzílico. As áreas obtidas foram divididas pelas áreas do PI, para eliminação de erros aleatórios. Foram construídas as curvas analíticas em planilhas no Excel, onde também foram determinados os limites de detecção e quantificação (equações 2 e 3) para observar a confiabilidade nos resultados no intervalo de confiança de 90%.

$$LD = \frac{y_b + 3 * S_b}{b} \quad (2) \qquad LQ = \frac{y_b + 10 * S_b}{b} \quad (3)$$

onde:  $y_b$  – sinal médio do branco;  $S_b$  – desvio padrão do branco e  $b$  – coeficiente angular obtido a partir da regressão linear do analito.

Mediante a relação linear entre a área e a concentração da curva foram determinadas as concentrações das amostras, os resultados foram expressos em quantidade de massa do composto volátil, em miligramas, presente por quilo de café ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ).

### **2.5.6 Análise estatística**

Para a diferenciação dos valores entre amostras, os dados foram tratados por análise de variância (ANOVA), aplicando o teste de Fisher LSD para comparação das médias. Para a verificação da semelhança entre amostras e verificação das variáveis que mais influenciaram os possíveis grupamentos foi utilizada a análise dos componentes principais (PCA). Todas as análises estatísticas foram realizadas no *software Statistica*, da *Statsoft South America* (EUA), versão 10.0.

## **2.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Como já mencionado, a certificação de qualidade da ABIC é realizada em cafés torrados com a finalidade de garantir a qualidade do produto pronto para consumo. Portanto, vale destacar que pode existir inúmeras variações nos processos em que as amostras foram submetidas e que não são esclarecidas nas informações do produto. As

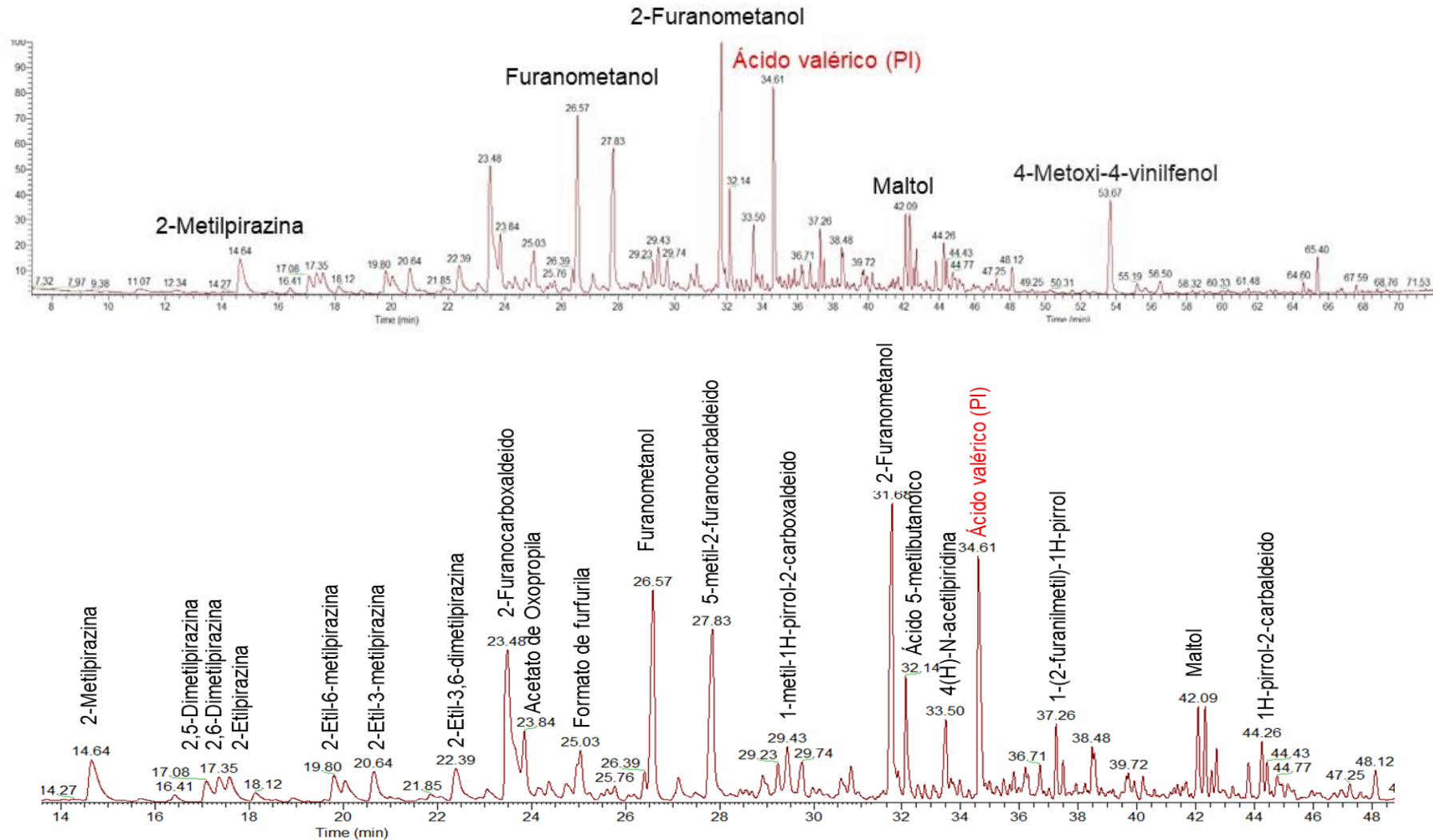
únicas informações explícitas foram a origem, o *terroir* e o nível de torração. Outras informações como técnicas de pré-processamento e a variedade de café arábica, que podem afetar a qualidade do aroma, não foram disponibilizadas na embalagem. As notas de qualidade geral atribuídas aos cafés também não são informadas pela ABIC. Desta forma, para a interpretação dos dados foi levado em consideração a heterogeneidade da produção do café e, conseqüentemente, a variação de qualidade dentro da escala *gourmet* que podem explicar os desvios entre as amostras.

### **2.6.2 Identificação dos compostos**

O cromatograma da [Figura 8](#) apresenta os típicos picos identificados num café *gourmet* torrado. Realizando-se uma análise exploratória entre os cromatogramas foram observadas pequenas variações no número de picos entre as amostras. Em relação à intensidade, os picos apresentaram comportamento variado e os menos intensos, perto da linha de base, foram desconsiderados. Desta forma, no total foram selecionados 92 picos, os quais por meio da verificação da semelhança espectral e a determinação dos índices de retenção linear, foram identificados e classificados nas suas classes, sendo 22 furanos, 13 pirazinas, 10 pirroles, 9 cetonas, 9 piridinas, 6 fenóis, 5 ésteres, 5 ácidos carboxílicos, 4 álcoois, 2 aldeídos, 1 pirano, e outros cinco compostos sendo 2 sulfurados, 1 hidrocarboneto 1 éter e 1 anilina. A lista de todos os compostos identificados, com seus respectivos índices de retenção linear encontra-se no [Apêndice B](#).

Os compostos que mais se destacaram no cromatograma, por apresentarem picos mais intensos pertencem à classe dos furanos ([Figura 8](#)). O padrão interno, ácido valérico, encontra-se no tempo de retenção de 34,61 min.





**Figura 8** – Cromatograma típico obtido para o café *gourmet* torrado brasileiro. Descrição: a imagem superior representa o cromatograma completo obtido na análise por cromatografia em fase gasosa e a imagem inferior é ampliação da faixa de retenção com maior número de compostos. Fonte: Imagem gerada pelo software Thermo Xcalibur 4.

### 2.6.3 Quantificação relativa dos compostos

A partir das curvas analíticas dos padrões, apresentadas no [apêndice A](#), foram determinadas as concentrações relativas dos 92 compostos identificados. Todas as amostras estiveram acima dos limites de detecção e quantificação mencionadas na tabela de parâmetros da curva ([Tabela 1](#)). Desta forma, os resultados apresentam uma confiabilidade de 90%.

**Tabela 1** – Parâmetros das curvas analíticas

COMPOSTO	COEFICIENTE ANGULAR	COEFICIENTE LINEAR	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg kg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
3-Metil-1-butanol	0,0132	-0,0249	0,00642	0,00952	0,9810
Álcool Benzílico	0,0354	0,0695	0,00674	0,01003	0,9791
Benzaldeído	0,0475	0,2542	0,00751	0,01121	0,9741
Furfural	0,0167	-0,0067	0,00722	0,01074	0,9761
Piridina	0,0222	-0,08	0,00842	0,01251	0,9676

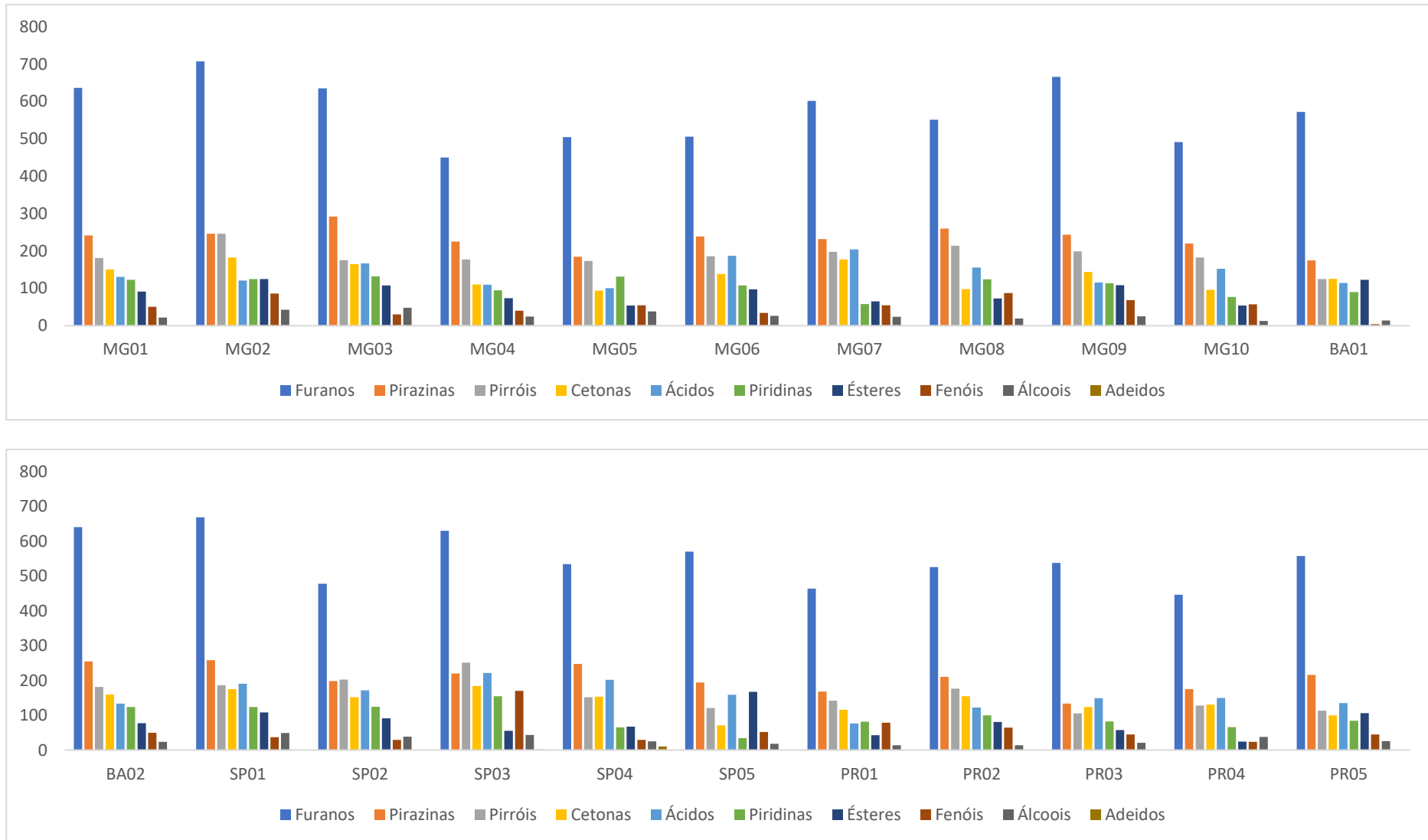
Todas as curvas apresentaram boa linearidade, o que pode ser avaliado pelo valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), onde todas as curvas apresentaram valores superiores a 0,9 ([Tabela 1](#)). O INMETRO estabelece valores de 7,3 a 11% de coeficiente de variância para concentrações da ordem de 1 a 10 mg kg<sup>-1</sup> (Inmetro, 2020). Todavia, considerando que a análise de compostos voláteis possui uma variabilidade superior a outras análises em estado sólido e líquido, pode-se considerar que os coeficientes de variância (14,7 a 18,2 %) estão razoáveis.

Em média os cafés *gourmets* apresentaram o teor de 1,50 gramas de compostos voláteis por quilograma de café. Esta concentração é dez vezes menor que o encontrado por Toci e colaboradores (2008 e 2014), que encontrou valores médios de 10 g kg<sup>-1</sup>. Nestes estudos, os autores concluem que cafés de melhor qualidade possuem menor número e quantidade de compostos voláteis, o que corrobora nossos resultados.

O perfil das amostras em relação a concentração das classes de

compostos pode ser observado na [Figura 9](#). Os dados mostram que os compostos da classe dos furanos é a classe mais abundante. Seguido pelas pirazinas, com exceção das amostras MG02, MG05 e SP02 onde foi observada uma concentração aproximada entre pirazinas e pirróis, e na amostra PR03 onde os ácidos se destacaram frente às pirazinas. Este gráfico demonstra, a priori e de forma generalizada, como os cafés *gourmets* podem apresentar composições variadas, demonstrando suas peculiaridades. Todavia, a concentração não é o único fator que define a influência no aroma, existem outros fatores como os efeitos sinérgicos e antagônicos (interação entre os compostos que influencia na percepção) e o *threshold* (concentração mínima perceptível) dos compostos (Toci e Boldrin, 2018).

De forma mais específica, a [Tabela 2](#) apresenta a concentração de compostos oxigenados identificados no estudo e a [Tabela 3](#) os compostos nitrogenados. Nas tabelas foram evidenciados os compostos relatados como de impacto para o aroma do café torrado (Toci e Boldrin, 2018) e outros compostos que não foram relatados como de impacto, mas apresentaram concentração relativamente alta. Os demais compostos identificados, que não foram relatados como de impacto e de concentração menor não foram incluídas nas discussões, neste estudo foram colocados no [Apêndice B](#).



**Figura 9** – Comparativo dos teores totais em  $\text{mg Kg}^{-1}$  das classes de compostos nas amostras por região.

**Tabela 2** – Concentração relativa (mg kg<sup>-1</sup>) de compostos voláteis oxigenados identificados nos cafés *gourmets* dos principais estados produtores do Brasil (MG, SP, PR e BA).

n°	Compostos	IRL	MG01	MG02	MG03	MG04	MG05	MG06	MG07	MG08	MG09	MG10	SP01	SP02	SP03	SP04	SP05	PR01	PR02	PR03	PR04	PR05	BA01	BA02
<b>Ácidos</b>																								
1	Ácido acético	1418	nd	nd	58,0	43,7	34,7	79,2	120,8	58,7	nd	73,3	67,5	49,1	69,8	119	95,8	nd	29,1	44,2	57,9	25,6	3,76	nd
2	Ácido 3-metilbutanoico	1657	71,8	77,7	60,1	31,1	43,6	58,8	25,4	49,1	74,7	44,2	74,3	63,1	82,1	23,5	26,3	36,4	48,6	47,9	50,0	60,2	63,0	t
<b>Álcoois</b>																								
3	3,7-Dimetilocta-1,6-dien-3-ol (Linalool)	1507	nd	14,1	21,0	6,1	8,1	t	6,5	7,2	nd	nd	22,3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17,6	nd	nd	8,7
<b>Cetonas</b>																								
4	2,3-Pentadiona	1492	15,9	15,1	20,5	12,1	13,4	18,1	15	15,2	15,5	15,4	20,1	11,8	0	0	87,2	7,54	11,4	8,63	0	15,8	13,7	18
<b>Ésteres</b>																								
5	Acetato de benzila	1589	7,7	10,9	6,9	15,9	12,7	14,5	t	11,5	9,3	t	6,5	9,5	t	15,5	t	8,4	t	t	t	35,0	6,6	t
6	2-acetato de oxopropilo	1432	39,9	33,9	58,0	22,3	12,5	38,7	40,5	27,6	36,9	29,9	54,3	35,4	20,2	34,4	37,5	18,4	38,3	nd	24,3	32,6	31,5	38,3
<b>Furanos</b>																								
7	2-Furancarbaldeído (Furfural)	1424	119,3	116,7	104,2	51,4	69,7	64,7	69,0	71,4	118,0	104,1	121,0	112,2	26,3	77,4	96,1	75,3	86,7	129,5	74,7	109,2	143,6	106,4
8	Formato de 2-furfurilmetila	1460	28,1	27,0	34,0	24,7	nd	28,7	33,5	30,7	27,5	t	32,4	27,9	17,7	9,3	31,8	14,3	26,2	26,7	21,1	24,3	28,4	27,1
9	Acetato de 2-furanometanol	1496	101,1	109,3	100,1	82,1	66,3	77,6	88,9	93,2	105,2	81,5	84,1	68,6	155,9	77,9	76,7	61,8	91,9	53,1	53,2	72,9	59,6	84,7
10	5-Metil-2-furancarbaldeído	1525	90,8	84,4	80,8	67,7	69,8	77,0	82,7	89,1	87,6	79,6	95,5	0,0	29,1	80,0	91,3	52,1	63,8	82,7	69,5	82,9	83,9	85,5
11	2-Furanometanol	1634	156	180	194	121	118	155	178	138	168	147	203	157	194	156	152	99,2	158	125	145	147	164	186
<b>Pirano</b>																								
12	3-hidroxi-2-metil-4-H-pirano-4-ona (Maltol)	1892	50,1	62,8	51,0	30,4	13,8	46,9	75,8	42,1	56,4	44,7	67,2	41,6	41,0	36,6	nd	30,4	56,0	23,4	39,5	20,0	39,9	51,6
<b>Fenóis</b>																								
13	2-metoxifenol (o-Guaiacol)	2065	3,6	8,3	3,4	1,6	0,6	1,6	nd	3,1	6,0	1,0	1,9	0,1	28,8	nd	0,4	6,8	4,5	t	nd	nd	t	t
14	4-Metoxi-4-vinilfenol	2023	39,7	54,6	22,8	33,6	49,5	28,6	42,9	70,1	47,2	47,8	30,8	21,4	49,1	27,2	51,3	52,9	46,3	43,2	23,4	43,4	nd	40,3

IRL- Índice de retenção linear. t – traços. nd – não detectado.

**Tabela 3** – Concentração relativa (mg kg<sup>-1</sup>) de compostos voláteis nitrogenados identificados nos cafés *gourmets* dos principais estados produtores do Brasil (MG, SP, PR e BA)

n°	Compostos	IRL	MG01	MG02	MG03	MG04	MG05	MG06	MG07	MG08	MG09	MG10	SP01	SP02	SP03	SP04	SP05	PR01	PR02	PR03	PR04	PR05	BA01	BA02
<b>Pirazinas</b>																								
15	2-Metilpirazina	1229	36,1	32,3	54,1	37,6	16,5	40,9	42,2	40,8	34,2	35,1	48,1	38,3	30,6	42,9	42,5	22,7	38,5	26,5	38,2	36,0	34,2	40,3
16	2,5-Dimetilpirazina	1282	18,7	19,3	25,1	18,7	10,9	19,7	19,9	21,8	18,9	18,1	21,4	20,2	18,9	19,9	nd	14,4	21,3	14,6	17,7	19,8	17,5	21,8
17	2-Etilpirazina	1293	23,6	22,3	28,1	21,4	11,6	22,9	22,7	23,8	23,0	20,2	25,4	23,5	21,4	21,8	24,8	17,2	22,9	17,2	19,0	21,1	20,9	23,8
18	2,3-Dimetilpirazina	1305	10,8	10,8	13,2	10,4	8,43	11,1	11,4	12,8	10,8	11,0	11,9	nd	nd	11,4	11,3	9,38	11,4	nd	nd	10,4	nd	11,7
19	2-Etil-6-metilpirazina	1342	19,9	21,3	22,7	21,5	14,9	21,4	20,7	24,6	20,6	20,4	20,2	19,3	21	21,1	20,9	16,8	21,3	13,6	17,2	19,6	17,7	21,6
20	2-Etil-5-metilpirazina	1347	20,7	22,2	24,2	20,3	13,9	19,9	21,4	24,7	21,5	20,3	19,9	20,2	12,6	20,8	nd	16,9	21,9	13,6	16,9	21,1	17,8	22,4
<b>Pirróis</b>																								
21	1-Furfurilpirrol	1919	29,2	40,8	22,5	26,4	30,5	23,3	28,7	34,5	35,0	29,2	23,0	23,3	59,2	24,7	25,5	29,0	27,8	19,5	16,9	11,0	20,9	23,9
22	3-Acetilpirrol	1995	31,7	40,3	32,5	26,3	19,4	31,2	33,6	28,3	36,1	28,3	35,5	20,7	46,1	nd	nd	25,7	35,2	19,7	23,9	10,4	25,9	30,3
23	Pyrrole-2-carboxaldeido	2081	25,7	27,1	24,6	23,5	10,1	27,0	31,3	25,2	26,4	23,4	30,1	19,8	16,7	26,4	19,8	21,4	25,1	17,3	22,0	nd	22,9	13,8
24	1-Metilpirrole-2-carboxaldeido	1845	20,5	26,6	19,8	18,7	20,8	20,1	25,6	24,3	23,5	22,7	21,8	54,6	18,6	19,9	nd	18,1	24,6	15,4	16,4	22,5	nd	21,8
<b>Piridinas</b>																								
25	N-acetil-4H-piridina	1724	39,1	56,4	35,5	34,8	57,4	36,1	14,3	42,7	47,7	37,6	35,0	37,3	73,8	32,3	37,3	14,6	40,8	50,0	28,0	26,2	38,0	41,0

IRL- Índice de retenção linear. t – traços. nd – não detectado.

Para a discussão dos resultados utilizaram-se três critérios. O primeiro critério foi a seleção de compostos relatados como de impacto para o aroma. O segundo critério foi a seleção de compostos com concentração relativamente alta. Para determinar a contribuição no aroma foi calculado o coeficiente de atividade odorífera (OAV), onde foi dividida a concentração de cada composto com a concentração mínima perceptível (limiar de detecção - *threshold*). E por fim, dividiu-se os compostos em nitrogenados e oxigenados, tendo em vista que as rotas reacionais de formação dos mesmos são diferenciadas.

#### 2.6.4 Compostos oxigenados (furanos, cetonas, ésteres, fenóis, ácidos carboxílicos e aldeídos)

A [Tabela 4](#) apresenta os valores de OAV calculados para os compostos oxigenados.

**Tabela 4** – Valores de atividade de odor (OAV) para os compostos oxigenados.

Composto	Concentração (mg Kg <sup>-1</sup> )	Limiar de odor em água (µg Kg <sup>-1</sup> )	OAV	Nota sensorial
1 Ácido acético	3,76 – 119	22000 <sup>(1)</sup>	<1 – 5	Ácida/vinagre <sup>(1)</sup>
2 Ácido 3-metilbutanoico	25,4 – 77,7	540 <sup>(1)</sup>	47 - 144	Doce/ácida <sup>(1)</sup>
3 3,7-Dimetilocta-1,6-dien-3-ol (Linalool)	6,10 – 22,3	6 <sup>(1)</sup>	1016 - 3717	Floral <sup>(1)</sup>
4 2,3-pentadiona	7,5 – 87,2	30	250 - 2907	Amanteigado/doce <sup>(1)</sup>
5 3-metilciclopentano-1,2-diona	11,7 – 24,3	300 <sup>(2)</sup>	39 - 81	Frutado, amanteigado, lácteo <sup>(3)</sup>
6 2-acetato de oxopropila	12,5 – 58,0	20 <sup>(1)</sup>	625 - 2900	Frutado, amanteigado, lácteo <sup>(3)</sup>
7 Acetato de isopropila	7,50 – 87,2	2000 <sup>(2)</sup>	3 – 43	Frutado, amanteigado, lácteo <sup>(3)</sup>
8 Acetato de benzil	6,50 – 35,0	364 <sup>(2)</sup>	18 - 96	Doce/floral/frutal <sup>(3)</sup>
9 2- Furancarbaldeido (furfural)	26,3 – 144	3000 <sup>(1)</sup>	8 - 48	Doce/queimado/ Pão/noz/caramelo <sup>(1)</sup>
10 Formato de 2-furfurilmetila	9,30 – 34,0	Nd	-	Frutal <sup>(3)</sup>
11 Acetato de 2-furilmetanol	53,1 – 156	Nd	-	Floral <sup>(3)</sup>
12 5-Metilfurfural	29,1 – 95,5	1100 <sup>(1)</sup>	26 - 87	Caramelo <sup>(1)</sup>
13 2-Furanometanol	99,2 - 203	1900 <sup>(1)</sup>	52 - 107	Doce/caramelo <sup>(1)</sup>
14 3-Hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona (Maltol)	13,8 – 75,8	20000 – 35000 <sup>(1)</sup>	<1 – 4	Doce/caramelo <sup>(1)</sup>
15 2-Metoxifenol (o-Guaiacol)	0,10 – 28,8	25 <sup>(1)</sup>	4 - 1152	Fenólica/torrado <sup>(1)</sup>
16 4-Vinilguaiacol	21,4 – 70,1	20 <sup>(1)</sup>	1070 – 3505	Fenólica/cravo <sup>(1)</sup>

Fontes: (1) Toci e Boldrin (2018); (2) Van Gemert (2011); (3) Dark e colaboradores, (1985). Nd – não determinado

## Furanos

Os furanos são formados pela degradação pirolítica de açúcares, pelo qual geralmente possuem notas aromáticas adocicadas e de caramelo na torra média (Dark y Nursten, 1985). Dos 22 furanos identificados foram destacados os compostos 2-furancarbaldeido; formato de furfurila; acetato de 2-furanometanol; 5-metilfurfural e 2-furanometanol, os quais representaram em média 80% da concentração dos furanos nas amostras. Foi obtida uma notável variância na comparação das medias de concentrações dos compostos dentro de uma mesma região. O composto 2-furancarbaldeido apresentou coeficiente de variância (CV) de 29,2% em Minas Gerais; 43,4% em São Paulo; 25,0% no Paraná e 21,1% na Bahia. As concentrações variaram de 26,3 a 144 mg Kg<sup>-1</sup> ([Tabela 2](#)). Desta forma, o composto apresentou OAV variando de 8 a 48, demonstrando ser perceptível em todas as amostras.

O formato de 2-furfurilmetila apresentou maior variância nos estados de Minas Gerais (CV= 54,1%) e São Paulo (CV= 42,0%), um valor médio no Paraná (22,6%) e menor na Bahia (3,47%). Em comparação, o acetato de 2-furilmetanol apresentou menor variação em Minas (15,1%) e São Paulo (38,6%) e um variação maior no Paraná e Bahia (24,5% cada região). Estes compostos foram selecionados para análise por serem ésteres furfurílicos, o que confere a estes compostos notas frutais e florais ([Tabela 4](#)). Como não foi possível consultar o *threshold* destes compostos na literatura, não foi possível verificar sua influência para o aroma.

O 5-metilfurfural apresentou maior variação em São Paulo (CV= 71,6%), seguido pelo Paraná (CV= 18,7%) e foram menores em Minas Gerais e Bahia (CV= 9,56 e 1,27%, respectivamente). O 2-furanometanol foi o furano de maior concentração (99,2 – 203 mg kg<sup>-1</sup>), e também foi o de menor variância, sendo mais acentuado no Paraná (CV= 17,3%) e Minas (CV= 16,2%), seguidos por São Paulo (CV= 13,95) e Bahia (CV= 8,76%).



O 2-furanometanol apresentou o maior OAV entre os furanos, de 52 a 107 ([Tabela 4](#)). Com esses dados o 2-furanometanol demonstrou ser o principal composto de sua classe, sendo o mais perceptível no aroma dos cafés *gourmets*.

Aplicando o teste de Tukey pelo procedimento HSD no nível de significância de 0,05 para os compostos agrupados por região foi observado uma variação significativa apenas para o 2-furanometanol nas amostras do Paraná ( $p= 0,48$ ), que em média apresentaram menor concentração deste composto que as demais regiões. Este composto já foi relatado como composto marcador de diferenciação de região por Freitas e Mosca (1999) que compararam amostras de diferentes países. De acordo com Ribeiro e colaboradores (2009), altas concentrações de furfural e 2-furanmetanol estão relacionadas com a boa qualidade sensorial do café. No seu estudo comparativo de blends de diferentes qualidades Toci e Farah (2014) reportaram que os blends de melhor qualidade apresentaram maior concentração de formato de furfurila e acetato de 2-furanometanol.

## Cetonas

O aroma das cetonas varia consideravelmente, de frutado doce a amanteigado e picante, e são responsáveis por notas positivas identificadas na análise sensorial (Iamanaka, 2014). As cetonas de baixo peso molecular são abundantes no café torrado, mas são perdidos no armazenamento (Toledo e colaboradores, 2016). Nas amostras avaliadas, a cetona mais destacada foi o 2,3-pentadiona. O composto apresentou média de concentração de 15 mg Kg<sup>-1</sup> ([Tabela 2](#)), com exceção das amostras SP03, SP04 e PR04 onde não foi identificado e na amostra SP05, com valor bem superior de 87,2 mg kg<sup>-1</sup> ([Tabela 2](#)). Esses valores conferem OAV de 250 a 2907, sendo o quarto composto de maior OAV. A 2,3-pentadiona já foi relatada como marcador volátil para bebidas de alta qualidade (Ribeiro e colaboradores, 2009), o que corrobora os resultados, sendo então sugerido como marcador de qualidade *gourmet*, com notas agradáveis de amanteigado e

doce ([Tabela 4](#)).

### Éster

O 2-acetato de oxopropila apresentou concentração de 12,5 a 58 mg Kg<sup>-1</sup> em Minas Gerais ([Tabela 2](#)); variou de 20,2 a 54 mg Kg<sup>-1</sup> em São Paulo, de 18,4 a 38,3 mg Kg<sup>-1</sup> no Paraná e de 31,5 a 38,3 mg Kg<sup>-1</sup> na Bahia. Este composto apresentou OAV variando de 625 a 2900, sendo o terceiro composto com maior OAV, apresentando notas frutais e amanteigadas. Este composto não foi muito relatado na literatura, pelo qual pode ser sugerido como potencial marcador de qualidade dos *cafés gourmets*.

### Fenóis

Os compostos fenólicos que mereceram destaque foram o 2-metoxifenol e 4-vinilguaiacol. Estes compostos foram relatados como marcadores de café robusta e de torra escura (Pypker, 1969), conferindo notas negativas ao aroma. Com exceção da amostra SP03 que apresentou 28,8 mg Kg<sup>-1</sup> ([Tabela 2](#)), este composto se apresentou em baixas concentrações em nove amostras de Minas Gerais variando de 0,6 a 8,3 mg Kg<sup>-1</sup> (tabela 2), três amostras de São Paulo variando de 0,1 a 1,9 mg Kg<sup>-1</sup> ([Tabela 2](#)) e duas amostras do Paraná com concentrações 4,5 e 6,8 mg Kg<sup>-1</sup>. A amostra SP03 apresentou uma variação significativa, em relação aos demais e no apêndice B pode ser observado como a referida amostra apresentou altos teores de outros compostos fenólicos, mostrando-se então singular frente as demais.

O 4-vinilguaiacol, apesar de ser um composto fenólico, foi relatado como marcador volátil para bebidas de alta qualidade (Ribeiro e colaboradores, 2009). De fato as amostras apresentaram concentração deste composto entre 21,4 e 70,1 mg k<sup>-1</sup>, e o OAV variando de 1070 a 2730, sendo o segundo composto de maior OAV. Nas amostras de café analisadas por Toci e colaboradores (2008 e 2014), este composto foi determinado em concentrações menores, todavia estas eram de menor qualidade. Esses dados possibilitam

considerar também o 4-vinilguaiacol como possível marcador dos cafés *gourmet*.

### Ácidos carboxílicos

Entre os ácidos identificados nos cafés *gourmets*, os que mereceram menção foram o ácido acético e ácido 3-metilbutanoico. O ácido acético foi identificado em 18 amostras, apresentando uma variação do teor de 3,8 a 120,8 mg kg<sup>-1</sup>. O composto foi relatado como responsável por notas negativas de vinagre em altas concentrações no café verde (Toci e Farah, 2008). Sua formação indica processos fermentativos da mucilagem (Toledo e colaboradores, 2016). Foi observado que em grãos saudáveis este composto se apresenta em concentrações baixas e que a concentração diminui facilmente com a torração (Toci, 2010). Em níveis de concentração menores apresenta notas cítricas de lima e devido ao sinergismo com notas adocicadas apresenta aromas de vinho e champanha. O composto apresentou um OAV que variou de 0,17 a 5,41, sendo superior a 1 em 16 amostras, o que indica que o composto é perceptível ao odor.

O ácido 3-metilbutanoico apresentou concentrações entre 25,4 e 77,7 mg kg<sup>-1</sup>, este composto demonstrou maior variação nas amostras de São Paulo (CV= 43,4%) e Minas Gerais (CV= 33,7%) e foi menos acentuado no Paraná (CV= 17,3%) e Bahia (2,53%). Este composto apresentou OAV entre 47 e 144 ([Tabela 4](#)) e suas notas vão de ácidas a adocicadas ([Tabela 4](#)). Este composto já foi relatado como responsável do defeito de “queijo velho” pelo qual provavelmente atuam efeitos de sinergismo.

### Álcoois

O mais destacável do grupo foi o β-linalol, este composto foi identificado em nove amostras com teores entre 6,6 a 22,3 mg Kg<sup>-1</sup> ([Tabela 4](#)). O β-linalol já foi relatado como sendo negativo no café em altas concentrações, o que indica a presença do efeito Stinker, que é causado pela fermentação excessiva do grão durante o beneficiamento (Toledo, 2016). Em concentrações baixas apresenta notas agradáveis, florais e cítricas

(Flament, 2001). Desta forma, devido à baixa concentração deste composto nas amostras, mas com OAV variando de 1016 e 3717, sugere-se que este composto contribui positivamente para o aroma das amostras *gourmets*.

## Pirano

O maltol foi o único composto pertencente à esta classe. Assim como a maioria dos furanos, este composto possui notas de caramelo ([Tabela 4](#)). A concentração deste composto variou de 13,8 a 75,8 mg kg<sup>-1</sup> ([Tabela 2](#)) e a comparação por região mostrou CV de 34,6; 25,8; 38,2 e 12,8% para as regiões de Minas, São Paulo, Paraná e Bahia, respectivamente. O teste de Tuckey não revelou uma diferenciação significativa deste composto em comparação por regiões.

### 2.6.5 Grupo 2: Compostos nitrogenados (pirazinas, pirroles e piridinas)

A [Tabela 5](#) apresenta os valores de OAV calculados para os compostos nitrogenados.

**Tabela 5** – Valores de atividade de odor (OAV) para os compostos nitrogenados

	Odorante de impacto	Concentração mg Kg <sup>-1</sup> (mínima/máxima)	Limiar de odor em água (mg Kg <sup>-1</sup> )	OAV	Nota sensorial
1	2-Metilpirazina	16,5 – 54,1	60	275 – 902	Noz/chocolate/amendoim
2	2,5-Dimetilpirazina	10,9 – 25,1	3500	3 – 7	avelã/torrado
3	2-Etilpirazina	11,6 – 28,1	62	187 - 461	Amendoim/torrado
4	2,3-Dimetilpirazina	8,40 – 13,0	2500	3 – 5	Avelã/torrado
5	2-Etil-6-metilpirazina	13,6 – 24,6	400	34 - 61	Amendoim/torrado
6	2-Etil-5-metilpirazina	12,6 – 24,7	100	126 - 247	Avelã/torrado "

Fontes: (1) Toci e Baldrin (2018)

## Pirazinas

As pirazinas são formadas na fase de torração na reação de Maillard, pelas interações de aminas (derivadas da degradação de proteínas) com carboidratos (Toci, 2010). As alquilpirazinas geralmente possuem notas de nozes, amendoim, amendoas, notas terrosas e queimadas (Illy e Viani, 1995). As pirazinas selecionadas representaram em média 78% da concentração desta classe. O composto 2-metilpirazina foi o de maior

concentração da classe. Apresentou maior teor em São Paulo com 40,5 mg kg<sup>-1</sup> (CV= 16,1%); em Minas Gerais e Bahia os teores se aproximaram com 37,0 mg kg<sup>-1</sup> (CV= 16,1%) e 37,3 mg kg<sup>-1</sup> (CV= 11,6%), respectivamente e no Paraná o teor foi de 32,3 mg kg<sup>-1</sup> (CV= 22,5%) ([Tabela 3](#)). Com essa concentração o 2-metilpirazina apresentou OAV de 275-902, sendo o quinto composto de maior OAV.

Os compostos 2,5-dimetilpirazina; 2-etilpirazina; 2-etil-5-metilpirazina; 2-etil-6-metilpirazina e 2-etil-3,6-dimetilpirazina apresentaram concentrações bastante semelhantes em todas as amostras, variando em média de 17,9 a 21,4 mg kg<sup>-1</sup> ([Tabela 3](#)), com CV menores de 20%. Também, o 2-etil-3-metilpirazina apresentou concentrações de 23,3 e 25,5 mg kg<sup>-1</sup> em Minas Gerais e São Paulo. Por último o 2,3-dimetilpirazina apresentou em média 11 mg Kg<sup>-1</sup> em todas as regiões com CV menor a 12%. Aplicando o teste Tuckey no conjunto de compostos e comparando por regiões não foi possível observar uma diferenciação significativa entre as amostras.

Todos os referidos compostos possuem OAV superiores a 1 ([Tabela 5](#)), sendo os mais destacados 2-metilpirazina, 2-etilpirazina e o 2-etil-5-metilpirazina com OAV mínimos de 275, 187 e 126 respectivamente. De forma geral, as pirazinas foram relatadas como sendo negativas para o aroma, mas foram identificadas em amostras de diferentes qualidades, tendo maior concentração em amostras de qualidade inferior (Toci, 2014; Sanz e colaboradores, 2001; Flament, 2002).

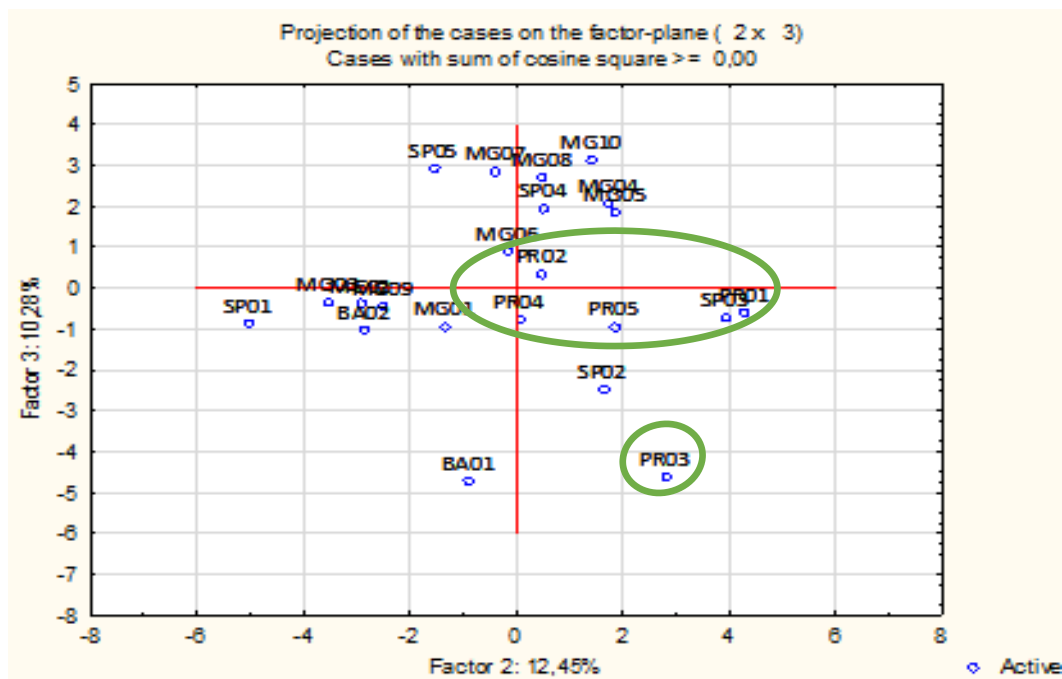
### **Piridinas e pirróis**

As piridinas e os pirróis identificados neste estudo, e que são listados no apêndice B, não foram reportados como de impacto para o aroma de acordo com Toci e Baldrin (2018). Além disso, não foi possível consultar o *threshold* destes compostos, pelo qual apesar da concentração bastante similar às das pirazinas (em média 20 mg kg<sup>-1</sup> para cada composto), estes foram descartados para discussão.

## 2.6.4 Análise dos componentes principais

A análise dos componentes principais foi realizada com o objetivo de averiguar se seria possível distinguir e agrupar estatisticamente os cafés *gourmets* por região, utilizando-se todos os compostos voláteis identificados. A análise de componentes principais foi realizada separadamente para as classes de compostos nitrogenados e oxigenados, devido a impossibilidade do programa de rodar todas as variáveis juntas.

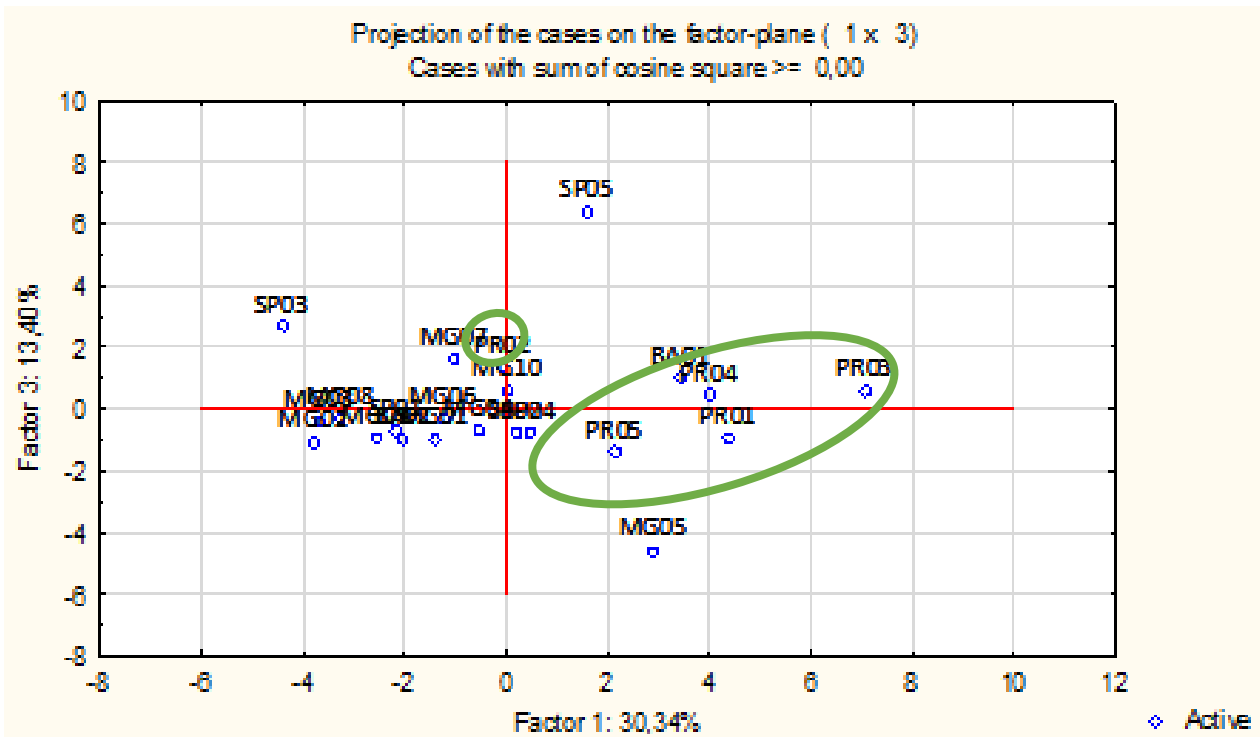
Para os compostos oxigenados, o sistema foi representado por 25 fatores que representam 100% da variabilidade do sistema, uma redução de 35 variáveis. No cruzamento dos primeiros 8 fatores que representam mais que 90% da variabilidade total não foi observado nenhum agrupamento significativo das amostras. O cruzamento dos fatores 2 x 3, que representam juntos 22,7% da variabilidade total do sistema é apresentado na [Figura 10](#). Nele foi possível distinguir a distinção das amostras do Paraná (círculo verde), todas situadas nos quadrantes direito, com predominância do direito inferior.



**Figura 10** – Componentes principais, representando os fatores 2X3, dos compostos oxigenados  
Para a análise dos compostos nitrogenados o sistema foi representado por

20 fatores, que representam uma redução de 12 variáveis, foram analisados os primeiros 9

fatores que representam mais que 90% das variáveis do sistema. Porém, assim como no caso dos compostos oxigenados, não houve nenhuma diferenciação significativa. [A figura 11](#) corresponde à representação gráfica dos fatores 1X3 que explicam 43,7% da variabilidade do sistema. Nela pode ser observada novamente a distinção das amostras do Paraná (círculo verde).



**Figura 11** – Componentes principais, representando os fatores 1X3 dos compostos nitrogenados.

Estes dois agrupamentos provavelmente são decorrentes da menor concentração de compostos voláteis, tanto oxigenados como nitrogenados, das amostras oriundas do Paraná. Em média, o Paraná apresentou  $0,89 \text{ g kg}^{-1}$  de compostos voláteis oxigenados, São Paulo apresentou  $1,11 \text{ g kg}^{-1}$ , Minas Gerais e Bahia apresentaram concentração de  $1,02 \text{ g kg}^{-1}$ . Em relação aos compostos nitrogenados o Paraná apresentou  $0,40 \text{ g kg}^{-1}$ , e os estados de São Paulo, Minas Gerais e Bahia apresentaram  $0,51$ ;  $0,54$  e  $4,8 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivamente.

### 3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo foi possível determinar que os cafés *gourmets* possuem menor concentração de compostos voláteis que outros tipos de cafés de menor qualidade relatados na literatura, corroborando com as observações já apresentadas em outros estudos. Do total de compostos identificados neste estudo, os mais destacados, pelos maiores valores de OAV, foram linalool, 2-acetato de oxopropila, 4-vinilguaiacol, 2,3-pentadiona e 2-metilpirazina. Apesar destes compostos já terem sido identificados em cafés de qualidades diferentes, os níveis de concentração diferem significativamente para as amostras *gourmets*, que possuem maiores teores. De acordo com os relatados consultados, estes compostos conferem, de forma geral, notas positivas de frutas, avelãs torradas, cravo e florais.

Foi observada grande variabilidade entre as amostras dentro de uma região e por meio da Análise de Componentes Principais foi possível agrupar apenas as amostras provenientes do Paraná. Estas se destacaram por apresentar menor teor de compostos voláteis em relação as demais regiões. Todavia outros tipos de análise discriminante como DA, PLS e análise canônica, podem ser aplicados como etapa futura, de forma a verificar a possível similaridade entre as regiões. A análise sensorial permitiria também comprovar se os compostos sugeridos como de impacto neste estudo são de fato perceptíveis nas amostras *gourmets*.



## REFERÊNCIAS

ABIC. Programa de Qualidade do Café. Acessado em fevereiro de 2022. Disponível em: <<https://www.abic.com.br/certificacoes/qualidade/>>.

ABIC (2019, fevereiro). Consumo de Café no Brasil aumenta 4,80% e chega a 21 milhões de sacas. Assessoria de Imprensa da ABIC. [http://consorciopesquisacafe.com.br/arquivos/consorcio/consumo/Press\\_release\\_consumo\\_final\\_vs\\_04\\_02\\_19.pdf](http://consorciopesquisacafe.com.br/arquivos/consorcio/consumo/Press_release_consumo_final_vs_04_02_19.pdf)

AKIYAMA, M.; MURAKAMI, K.; IKEDA, M.; IWATSUKI, K.; KOKUDO, S.; WADA, A.; TANAKA, K. Characterization of flavor compounds released during grinding of roasted robusta coffee seeds. *Food Sci Technol Res*, v.11, p.298-307, 2005.

ALVES, M. H. E.; Análise sensorial química e perfil de voláteis de cafés especiais das quatro regiões cafeeiras do estado de Minas Gerais. Universidade Federal de Lavras, 2016

Anzueto, F.; Baumann, T.W.; Graziosi, G.; Piccin, C.R.; Söndahl, M.R. y Van der Vossen, H.A.M. 2005. The Plant. En: *Espresso Coffee The Science of Quality*, 2da ed.; Illy, A., Viani, R., Eds.; Elsevier Academic Press: California, U.S.A. pp. 21-86.

BLANK, I.; SEN, A. Aroma impact compounds of arabica and robusta coffee. Qualitative and quantitative investigations. *ASIC. 14e Colloque*, p. 117–129, 1991.

BOAVENTURA, P. S. M. Cocriação de valor na cadeia do café especial: o movimento da terceira onda do café. *RAE*, v. 58, n. 3, 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 8, de 11 de junho de 2003. *Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 13 jun. 2003. Seção 1, p. 4-6.*

BRONZERI, M. S.; BULGACOV, S. Estratégias na cadeia produtiva do café no norte pioneiro do Paraná: competição, colaboração e conteúdo estratégico. *Organizações Rurais & Agroindustriais*, v. 16, n. 1, p. 77-91, 2014.

CANTERGIANI, E.; BREVARD, H.; AMADO, R.; KREBS, Y.; FERIA-MORALES, A.; YERETZIAN, C. Characterisation of mouldy/early defect in green Mexican coffee. In: *Proc. of the 18th Int. Coll. on the Chem. of Coffee*, Helsinki, Finlandia, 1999

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de café. *Boletim da Safra 2021, 2022. v. 9, n. Terceiro levantamento*, p. 60. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/>>.

DONNET, M. L.; WEATHERSPOON, D. D.; HOEHN, J. P. What adds value in specialty coffee? Managerial implications from hedonic price analysis of central and south American e-auctions. *International Food and Agribusiness Management Review*, v. 10, n. 3, 2007.

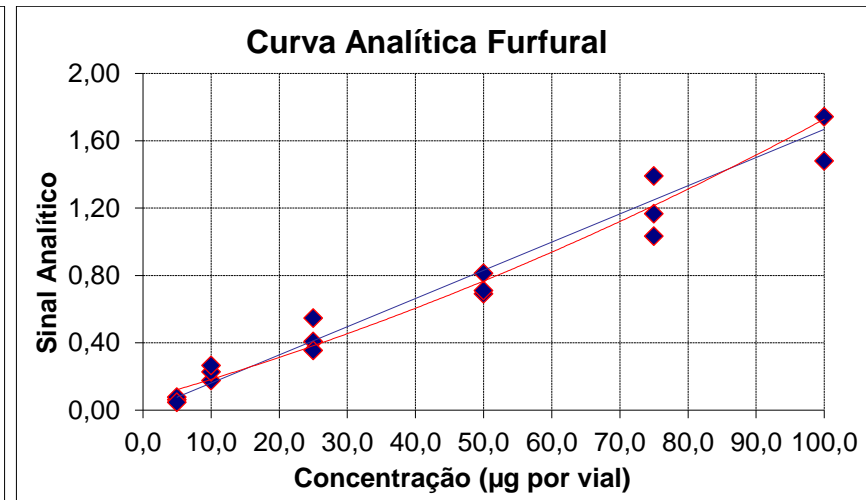
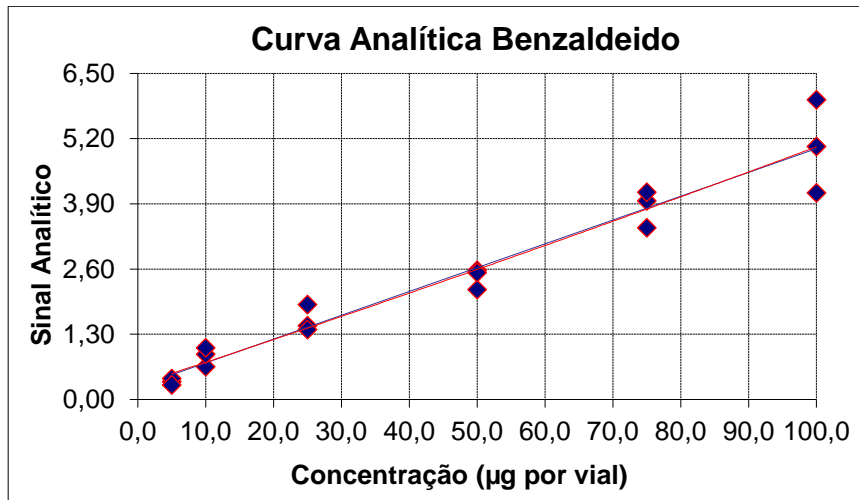
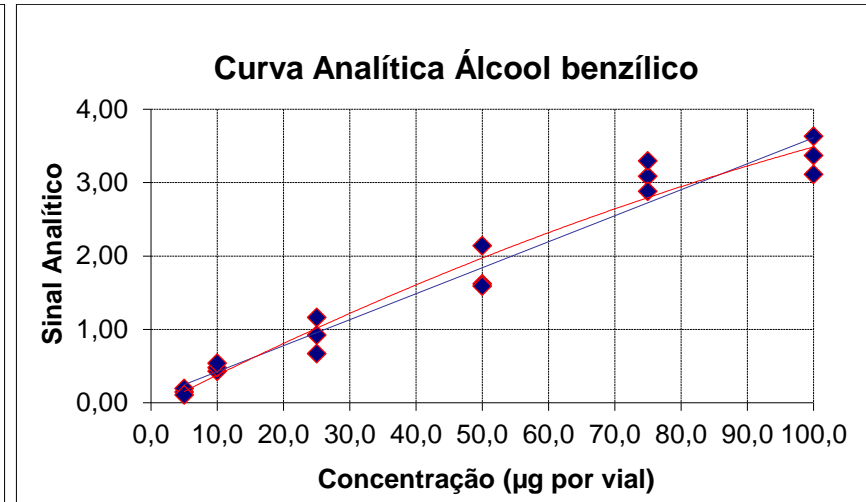
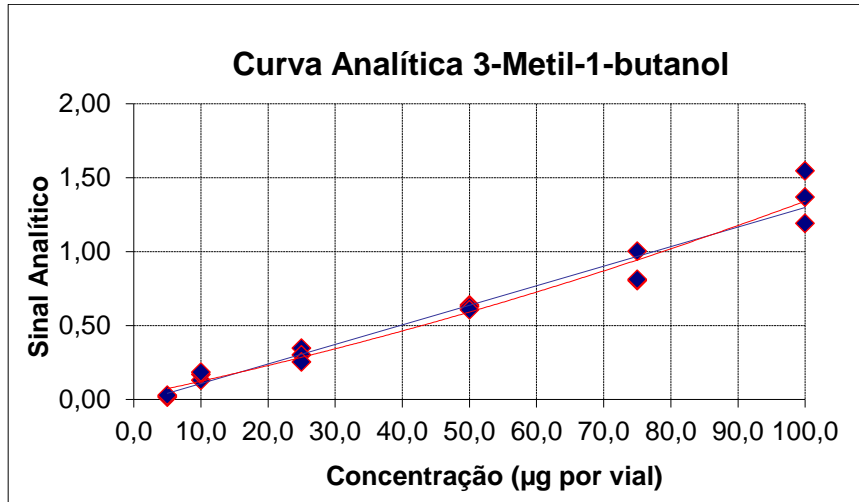
Ferreira, L. T. (2019, 12 fevereiro). Consumo de Café no Brasil. Consórcio Pesquisa Café. Acessado em: 2 de agosto de 2022, de <http://www.consorciopesquisacafe.com.br/index.php/imprensa/noticias/909-2019-02-12-13-16-41>

- FLAMENT, I. Coffee Flavor Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, Chichester. 2002
- Firestein, S. (2001). How the olfactory system make sense of scents. *Nature*, 413, 211-218.
- FRANCK, A. G. S.; SILVA, M. L.; SILVA, R. A.; CORONEL, D. A. Análise da competitividade do mercado exportador brasileiro de café. *Desafio Online*, Campo Grande, v.4, n. 3, art.1, 2016.
- FREITAS, A.M.C.; PARREIRA, C. The Use of an Electronic Aroma-sensing Device to Assess Coffee Differentiation c Comparison with SPME Gas Chromatography 9 Mass Spectrometry Aroma Patterns. 2001
- Freitas, A.; Mosca, A. Coffee geographic origin—an aid to coffee differentiation. *Food research international*, 1999.
- GUZMAN, Y. H; BARRADAS, O. G; SANCHEZ, S. C; MUÑIZ, O. M. El fascinante mundi de los olores. *La Ciencia y el Hombre. El Fascinante mundo de los olores*, Revista de divulgación y tecnología de la Universidad Veracruzana 13(1), 2010.
- VAN GEMERT, L. J. Compilations of odour thresshold values in air, water and other media. editorial Oliemans Punter and Partners, Países Baixos, 2011
- KORHONOVÁ, M.; HRON, K.; KLIMCÍKOVÁ, D.; MULLER, L.; BEDNÁR, P.; BARTÁK, P. Coffee aroma-statistical analysis of compositional data. *Talanta*, v.80, p.710-15, 2009.
- IAMANAKA, B.T.; TEIXEIRA, A.A. Potential of volatile compounds produced by fungi to influence sensory quality of coffee beverage. *Food Research International*, v. 64, p. 166–170, 2014.
- ILLY, A. y VIANI, R. 1995. Espresso Coffee. *The Chemistry of Quality*, 1ra ed.; Academic Press: Londres, UK. p. 253.
- LINGLE, T.R. The coffee cupper's handbook: Systematic guide to the sensory evaluation of coffee's flavor. 4rd ed. LINGLE, T.R. The coffee cupper's handbook: Systematic guide to the sensory evaluation of coffee's flavor. 4rd ed. Long Beach: California. Specialty Coffee Association of America, p 66, 2011.
- MAEZTU, L.; SANZ, C. Characterization of espresso coffee aroma by static Headspace GC-MS and sensory flavor profile. *Journal of Agricultural ...*, v. 49, n. 11, p. 5437–5444, 2001.
- MAPA. Sumário Executivo Café Dezembro-2021.
- MARESCOTTI, A.; BELLETTI, G. Differentiation strategies in coffee global value chains through reference to territorial origin in Latin American countries. *Culture & History Digital Journal*, v. 5, n.1, 2016
- MAYER, F.; CZERNY, M. Influence of provenance and roast degree on the composition of potent odorants in Arabica coffees. *European Food Research and Technology*, v. 209, n. 3–4, p. 242–250, 1999.
- MESQUITA, Carlos Magno de. Manual do café: implantação de cafezais *Coffea arábica* L. Belo Horizonte: EMATER-MG, 2016. 50 p. il.

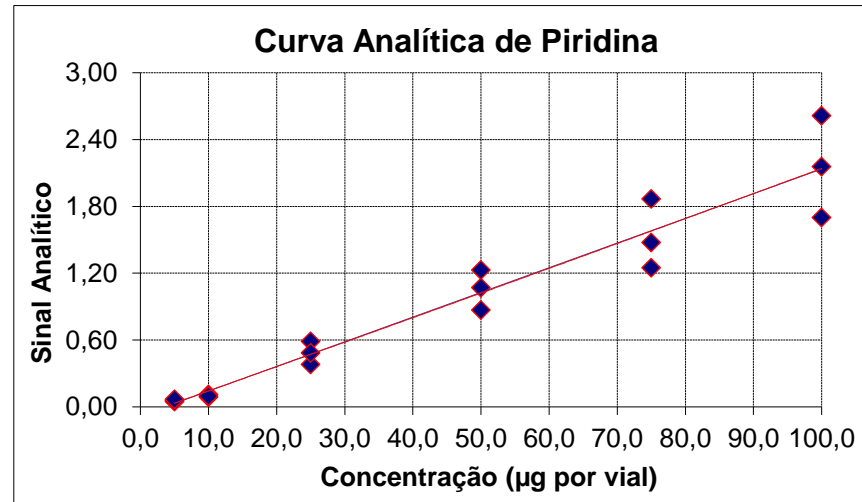
- MINTEN, B.; DEREJE, M.; LEGESSE, E. E.; KUMA, T. Coffee value chains on the move: evidence in Ethiopia. *Food Policy*, 2017.
- MONDELLO, L.; COSTA, R. Reliable characterization of coffee bean aroma profiles by automated Headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry with the support of a dual-filter mass spectra library. *Journal of Separation Science*, v. 28, n. 9–10, p. 1101–1109, 2005
- NASCIMENTO, E.; MORAIS, S.; ROCHA, R. Constituintes voláteis de cafés “gourmet” e mole do cerrado do triangulo mineiro em função da torra. *Ciencia e Tecnologia Alimentos*, Campinas ,v. 23, p. 282-284, 2003.
- PEREIRA, V. F.; VALE, S. M. L. R.; BRAGA, M. J.; RUFINO, J. L. S. Riscos e Retornos da Cafeicultura em Minas Gerais: uma análise de custos e diferenciação. *RESR*, v. 48, n. 03, p. 657-678, 2010.
- Pypker, J.; Brouwer, H. Headspace analysis of less volatile constituents of coffee. In: *Colloque International sur la Chimie des Cafés*, 4. Amsterdam (Holanda), Junho 2-6, 1969.
- Ribeiro, J.S.; Augusto, F. Prediction of sensory properties of Brazilian Arabica roasted coffees by 71 Headspace solid phase microextraction-gas chromatography and partial least squares. *Analytica Chimica Acta*, v. 634, n. 2, p. 172–179, 2009.
- SAES, A. M. Do vinho ao café: aspectos sobre a política de diferenciação. *Informações Econômicas*, v. 36, n. 2, p. 7-19, 2006.
- SAES, M. S. M.; NAKAZONE, D. O agronegócio café do Brasil no mercado internacional. *Revista Fae Business*, v. 9, p. 40-42, 2004
- SANTOS, F. L.; NANTES, J. F. D. Coordenação no mercado do café brasileiro: o desserviço da classificação por defeitos. *Gestão da Produção*, v. 21, n. 3, p. 586-599, 2014.
- TOCI, A.T., & FARAH, A. Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers. *Food Chemistry*, v.108, p.1133–1141, 2008.
- TOCI, A.T., & FARAH, A. Volatile fingerprint of brazilian defective coffee seeds: Corroboration of potential marker compounds and identifications of new low quality indicators. *Food Chemistry*, v.153, p. 298–314, 2014.
- TOLEDO, R.A.B.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R.; TOCI, A.T. Relationship between volatile compounds and aspects with influence on the coffee quality. *Comprehensive reviews in food science and food safety* (partial accepted manuscript, february 2016).
- VOTTA, T. B; VIAN, C. E; PITELLI, M. M. A desregulamentação no mercado de café torrado e moído e a emergência de campos organizacionais: uma análise prospectiva e uma agenda de pesquisa. In: *44º CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL*. Anais... (SOBER) Fortaleza, Ceará, Brasil: Universidade Federal do Ceará, 2006.

## APÊNDICES

## APÊNDICE A



## APÊNDICE A (CONTINUAÇÃO)



## APÊNDICE B

**Tabela 6** – Concentração relativa (mg kg<sup>-1</sup>) de compostos voláteis oxigenados identificados nos cafés *gourmets* de diversas regiões brasileiras.

Compostos	IRL	ID	MG01	MG02	MG03	MG04	MG05	MG06	MG07	MG08	MG09	MG10	SP01	SP02	SP03	SP04	SP05	PR01	PR02	PR03	PR04	PR05	BA01	BA02		
<b>ÁCIDOS</b>																										
1	Ácido acético	1418	B	nd	nd	58,0	43,7	34,7	79,2	120,8	58,7	nd	73,3	67,5	49,1	69,8	119,4	95,8	nd	29,1	44,2	57,9	25,6	3,8	10,5	
2	Ácido 4-metilhexanoico	1503	B	20,3	t	t	9,1	8,2	12,7	17,3	12,3	nd	12,6	nd	16,8	t	17,5	7,6	10,1	t	17,9	t	12,6	14,1	14,6	
3	Ácido 4-Hidroxi-butanoico	1570	B	21,9	23,6	31,2	15,1	14,1	20,6	32,9	20,7	22,8	22,1	30,2	20,3	53,8	25,6	21,8	15,0	25,2	14,2	21,1	17,2	16,7	26,9	
4	Ácido 3-metilbutanoico	1657	B	71,8	77,7	60,1	31,1	43,6	58,8	25,4	49,1	74,7	44,2	74,3	63,1	82,1	23,5	26,3	36,4	48,6	47,9	50,0	60,2	63,0	60,8	
5	Ácido 3-bromo-3-metilbutírico	1891	B	16,8	19,8	17,6	10,6	0,0	16,2	7,9	14,9	18,3	t	18,4	22,2	15,6	16,1	7,6	14,9	19,6	24,6	21,0	19,7	17,1	20,5	
<b>ÁLCOOIS</b>																										
6	Linalool	1507	B	nd	14,1	21,0	6,1	8,1	t	6,5	7,2	nd	nd	22,3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17,6	nd	nd	8,7	
7	2-Feniletanol (Álcool feniletílico)	1878	B	12,0	15,8	10,8	11,4	9,5	12,5	17,5	12,2	13,9	12,9	12,3	16,4	27,2	16,6	nd	13,8	14,0	20,7	10,2	12,9	13,9	15,1	
8	(E)-2-butenol	2001	B	10,0	12,8	16,0	nd	8,7	7,7	t	nd	11,4	nd	14,3	t	16,2	8,3	t	nd	t	t	9,7	nd	nd	nd	
9	1-Hexadecanol	2357	B	nd	nd	nd	7,1	12,1	5,9	t	nd	t	nd	0,0	22,0	nd	nd	18,0	nd	nd	nd	nd	12,9	nd	nd	
<b>Aldeídos</b>																										
10	Benzaldeído	1470	A	t	t	t	nd	nd	0,21	0,43	nd	nd	0,32	T	nd	1,71	9,86	nd	nd	nd	nd	t	nd	nd	0,3	
11	4-Indanocarbaldeído	1900	B	nd	nd	t	t	t	0,2	0,5	nd	t	t	t	t	1,8	10,5	t	t	t	t	t	t	t	t	
<b>Cetonas</b>																										
12	1-Hidroxiopropan-2-ona (Acetol)			0,0	10,5	14,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,1	22,8	0,0	0,0	0,0	9,3	11,3	20,5	0,0	14,2	17,8	15,1	
13	Alcanfor	1453	B	15,91	10,39	15,63	31,97	10,67	25,15	13,40	15,05	0,00	14,05	0,00	26,44	12,93	13,16	15,19	20,40	25,51	13,19	11,82	20,82	13,14	0,00	
14	2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	1484	B	6,63	8,16	7,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,40	0,00	6,39	0,00	0,00	17,20	4,89	0,00	0,00	0,00	12,96	0,00	0,00	6,21	
15	1,4-benzodioxin	1542	B	13,62	16,42	14,40	8,58	7,30	8,99	9,68	8,46	15,02	8,61	14,92	9,77	24,23	7,85	8,73	8,33	12,90	8,51	0,00	10,78	10,73	10,47	
16	2-Methoxi-4,4-dimetil-2-ciclohexen-1-ona	1870	B	18,02	22,61	19,72	16,18	16,05	23,08	23,55	19,12	20,32	20,45	24,35	17,88	20,49	24,04	22,28	11,67	19,08	12,66	19,56	16,41	16,90	20,89	
17	3-metilciclopentane-1,2-diona	1931	B	12,38	15,56	16,90	0,00	9,72	18,75	22,50	0,00	13,97	0,00	15,83	0,00	36,30	9,85	0,00	0,00	0,00	27,39	13,78	8,19	11,64	22,58	
18	2-Ciclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy	1850	B	8,53	0,00	7,75	12,53	16,72	12,21	0,00	0,00	0,00	0,00	8,00	13,43	17,56	11,75	0,00	9,97	3,8	0,00	10,09	16,40	0,00	19,69	
19	2,3-Pentadiona (acetilpropionil)																									
20	1-hydroxy-2-acetyl-4-methylbenzene	2038	B	18,12	23,41	13,32	12,71	8,76	12,68	23,11	21,69	20,76	16,56	16,24	18,11	34,29	14,86	14,60	22,44	19,69	13,72	13,06	3,77	15,36	0,00	

IRL- Índice de Retenção Linear. ID – modos de identificação: A – padrão; B – Biblioteca Nist e IRL. t – traços. nd – não detectado

## APÊNDICE B (CONTINUAÇÃO)

**Tabela 6 – Concentração relativa (mg kg<sup>-1</sup>) de compostos oxigenados identificados nos cafés *gourmets* (continuação)**

n°	Compostos	IRL	ID	MG01	MG02	MG03	MG04	MG05	MG06	MG07	MG08	MG09	MG10	SP01	SP02	SP03	SP04	SP05	PR01	PR02	PR03	PR04	PR05	BA01	BA02	
<b>Éteres</b>																										
21	3,4-Dimetoxiestireno	1432	B	18,1	23,4	13,3	12,7	8,8	12,7	23,1	21,7	20,8	16,6	16,2	18,1	34,3	14,9	14,6	22,4	19,7	13,7	13,1	3,8	15,4	0,0	
<b>Ésteres</b>																										
22	1,2-acetato glicerol	1432	B	14,2	48,8	7,7	7,9	0,0	11,1	nd	10,4	31,5	t	12,4	25,0	11,2	9,7	25,1	nd	18,0	nd	nd	12,1	37,1	10,6	
23	Acetato de benzila	1453	B	7,7	10,9	6,9	15,9	12,7	14,5	t	11,5	9,3	t	6,5	9,5	t	15,5	0,0	8,4	nd	nd	nd	35,0	6,6	nd	
24	2-acetato de oxopropilo	1484	B	39,9	33,9	58,0	22,3	12,5	38,7	40,5	27,6	36,9	29,9	54,3	35,4	20,2	34,4	37,5	18,4	38,3	0,0	24,3	32,6	31,5	38,3	
25	Acetato de neomentol	1492	B	13,6	16,4	14,4	8,6	7,3	9,0	9,7	8,5	15,0	8,6	14,9	9,8	24,2	7,8	8,7	8,3	12,9	8,5	t	10,8	10,7	10,5	
26	1-Acetato-1-hexadecanol	1509	B	nd	nd	nd	7,0	8,1	5,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	t	8,8	t	nd	40,7	nd	nd	23,5	0,0	
<b>Furanos</b>																										
27	2-furancarbaldeído (Furfural)	1424	A	119,3	116,7	104,2	51,4	69,7	64,7	69,0	71,4	118,0	104,1	121,0	112,2	26,3	77,4	96,1	75,3	86,7	129,5	74,7	109,2	143,6	106,4	
28	Formato de 2-furfurilmetila	1460	B	28,1	27,0	34,0	24,7	0,0	28,7	33,5	30,7	27,5	0,0	32,4	27,9	17,7	9,3	31,8	14,3	26,2	26,7	21,1	24,3	28,4	27,1	
29	2-Butilfurano	1477	B	7,5	5,0	5,1	10,3	7,9	8,0	11,4	11,0	6,3	9,6	7,0	0,0	0,0	10,2	3,9	0,0	0,0	0,0	6,4	5,0	0,0	6,6	
30	Acetato de 2-furanometanol	1496	B	101,1	109,3	100,1	82,1	66,3	77,6	88,9	93,2	105,2	81,5	84,1	68,6	155,9	77,9	76,7	61,8	91,9	53,1	53,2	72,9	59,6	84,7	
31	5-Metil-2-furancarbaldeído	1525	B	90,8	84,4	80,8	67,7	69,8	77,0	82,7	89,1	87,6	79,6	95,5	0,0	29,1	80,0	91,3	52,1	63,8	82,7	69,5	82,9	83,9	85,5	
32	Furfuryl propanoate	1550	B	14,7	18,6	13,5	14,2	12,6	13,0	16,1	15,6	16,6	14,3	8,7	12,7	27,8	12,7	0,0	12,4	15,6	11,2	8,1	12,4	0,0	12,8	
33	2-Furfurilfurano	1558	B	10,8	16,3	9,3	10,1	8,5	8,8	11,0	11,2	13,5	9,9	8,2	6,8	32,2	8,7	7,7	10,9	10,7	4,9	5,1	6,9	6,2	8,0	
34	5-Etilfurfural	1582	B	1,8	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,4	
35	2-Furanometanol	1634	B	156	180	194	121	118	155	178	138	168	147	203	157	194	156	152	99,2	158	125	145	147	164	186	
36	3,4-dimetil-2,5-furanodiona	1734	B	4,5	21,3	15,5	0,0	8,3	6,9	52,2	0,0	12,9	0,0	9,8	0,0	18,9	6,2	50,6	39,7	0,0	0,0	0,0	8,8	0,0	12,7	
37	2-Etil-5-metilfurano	1826	B	8,0	9,3	8,1	0,0	4,6	5,0	5,1	0,0	8,7	0,0	9,3	8,1	27,5	0,0	3,9	5,1	0,0	9,5	0,0	6,6	9,0	4,6	
38	2-Butanoil-5-metilfurano	1919	B	17,0	19,2	14,0	14,1	16,9	14,0	5,8	18,8	18,1	13,8	17,0	16,8	0,0	13,7	18,1	11,1	14,4	5,9	8,6	0,0	18,4	27,4	
39	trans-Furfurilidenoacetona	1987	B	6,2	7,0	5,5	6,2	11,0	4,9	16,2	0,0	6,6	0,0	6,2	5,4	0,0	0,0	0,0	4,5	0,0	7,5	0,0	8,9	5,7	3,3	
40	Furfural acetona	1860	B	4,8	3,7	2,5	3,4	29,8	0,0	0,0	0,0	4,2	0,0	3,3	4,4	0,0	4,4	0,0	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	2,9	
41	2-Metil-5-propionilfurano	1937	B	7,5	10,1	6,8	0,0	14,2	0,0	0,0	9,3	8,8	0,0	6,8	19,5	18,5	38,4	0,0	6,6	0,0	0,0	7,0	9,6	6,2	5,2	
42	Difurui éter	1960	B	17,1	30,2	12,8	14,7	12,1	11,9	15,0	14,8	23,6	13,5	12,3	8,0	55,1	8,7	0,0	21,7	21,2	10,9	8,0	22,3	3,8	11,9	

IRL- Índice de Retenção Linear. ID – modos de identificação: A – padrão; B – Biblioteca Nist e IRL. t – traços. nd – não detectado



## APÊNDICE B (CONTINUAÇÃO)

**Tabela 6 – Concentração relativa (mg kg<sup>-1</sup>) de compostos oxigenados identificados nos cafés *gourmets* (continuação)**

n°	Compostos	IRL	ID	MG01	MG02	MG03	MG04	MG05	MG06	MG07	MG08	MG09	MG10	SP01	SP02	SP03	SP04	SP05	PR01	PR02	PR03	PR04	PR05	BA01	BA02	
43	2,5-Dimetilfurano-3,4(2H,5H)-diona	2013	B	9,5	0,0	5,0	0,0	5,4	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	12,2	10,8	0,0	0,0	0,0	13,9	0,0	15,4	13,9	8,3	18,1	8,5	
44	5-acetildihidro-2(3H)-furanona	2119	B	3,5	5,3	3,9	3,7	4,8	4,0	0,0	5,2	4,4	0,0	4,5	0,0	9,9	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9	0,0	0,0	4,8	
45	N-Furfuridienfurfurilamina	2156	B	15,0	25,2	10,4	14,3	20,1	12,1	16,7	23,5	20,1	18,1	13,7	13,0	10,0	10,9	14,2	18,5	20,0	11,8	8,9	20,9	0,0	15,6	
46	2,3-dihidro-1-benzofuran	2011	B	5,5	7,4	3,2	5,1	12,0	4,8	0,0	8,9	6,5	0,0	4,5	0,0	0,0	4,4	7,2	8,0	7,0	11,4	4,6	0,0	7,8	7,4	
47	5-Hydroxymethylidihydrofuran-2-one	2390	B	3,6	5,6	3,1	2,7	3,8	2,8	0,0	4,8	4,6	0,0	3,4	0,0	7,2	3,3	4,4	0,0	5,1	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	
48	5-Hidroxiacetilfurfural (5-HMF)	2513	B	4,2	5,6	3,6	4,0	7,0	3,9	0,0	6,4	4,9	0,0	4,5	6,4	0,0	6,2	11,9	6,0	5,1	32,4	7,2	10,9	12,7	9,7	
<b>Pirano</b>																										
49	Maltol	1982	B	50,1	62,8	51,0	30,4	13,8	46,9	75,8	42,1	56,4	44,7	67,2	41,6	41,0	36,6	0,0	30,4	56,0	23,4	39,5	20,0	39,9	51,6	
<b>Fenois</b>																										
50	2-metoxifenol (o-Guaiacol)	2061	B	3,6	8,3	3,4	1,6	0,6	1,6	0,0	3,1	6,0	1,0	1,9	0,1	28,8	0,0	0,4	6,8	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
51	Fenol	2088	B	4,1	9,6	3,6	3,7	2,6	3,6	5,3	4,7	6,8	4,0	2,5	4,0	39,0	1,8	0,0	4,6	5,0	0,0	0,3	0,6	0,4	8,1	
52	4-Etilguaiaicol	2065	B	2,8	9,4	0,9	1,1	0,0	0,3	2,2	4,6	6,1	1,2	1,0	1,3	48,2	0,0	0,0	13,8	5,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	
53	2-metilfenol (O-Cresol)	2023	B	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
54	4-Metoxi-4-vinilfenol	2127	B	39,7	54,6	22,8	33,6	49,5	28,6	42,9	70,1	47,2	47,8	30,8	21,4	49,1	27,2	51,3	52,9	46,3	43,2	23,4	43,4	0,0	40,3	
55	2-Acetilresorcinol	2061	B	0,8	4,3	0,0	0,0	2,2	0,4	4,6	4,8	2,6	3,0	1,1	2,8	4,7	0,0	0,4	0,8	3,2	1,9	0,0	0,9	4,1	0,6	

IRL- Índice de Retenção Linear. ID – modos de identificação: A – padrão; B – Biblioteca Nist e IRL. t – traços. nd – não detectado.

## APÊNDICE B (CONTINUAÇÃO)

**Tabela 6 – Concentração relativa (mg kg<sup>-1</sup>) de compostos nitrogenados identificados nos cafés *gourmets* (continuação)**

n°	Compostos	IRL	ID	MG01	MG02	MG03	MG04	MG05	MG06	MG07	MG08	MG09	MG10	SP01	SP02	SP03	SP04	SP05	PR01	PR02	PR03	PR04	PR05	BA01	BA02		
<b>Pirazinas</b>																											
56	Pirazina	1175	B	9,6	9,6	11,0	9,3	16,9	9,6	0,0	9,6	9,6	0,0	10,3	9,2	0,0	16,7	0,0	8,5	0,0	0,0	0,0	9,4	9,0	10,3		
57	2-Metilpirazina	1229	B	36,1	32,3	54,1	37,6	16,5	40,9	42,2	40,8	34,2	35,1	48,1	38,3	30,6	42,9	42,5	22,7	38,5	26,5	38,2	36,0	34,2	40,3		
58	2,5-Dimetilpirazina	1282	B	18,7	19,3	25,1	19,0	10,9	19,7	19,9	21,8	19,0	18,1	21,4	20,2	18,9	19,9	0,0	14,4	21,3	14,6	17,7	19,8	17,5	21,8		
59	2,6-Dimetilpirazina	1288	B	20,0	20,7	27,8	20,1	11,2	21,4	21,1	22,5	20,4	19,0	24,4	23,5	19,1	20,6	21,5	14,3	21,2	13,5	18,6	20,4	18,6	23,4		
60	2-Etilpirazina	1293	B	23,6	22,3	28,1	21,4	11,6	22,9	22,7	23,8	23,0	20,2	25,4	23,5	21,4	21,8	24,8	17,2	22,9	17,2	19,0	21,1	20,9	23,8		
61	2,3-Dimetilpirazina	1305	B	10,8	10,8	13,0	10,4	8,4	11,0	11,4	13,0	10,8	11,0	11,9	0,0	0,0	11,4	11,3	9,4	11,4	0,0	0,0	10,4	0,0	11,7		
62	2-Etil-6-metilpirazina	1342	B	19,9	21,3	22,7	21,5	14,9	21,4	20,7	24,6	20,6	20,4	20,2	19,3	21,0	21,1	20,9	16,8	21,3	13,6	17,2	19,6	17,7	21,6		
63	2-Etil-5-metilpirazina	1347	B	20,7	22,2	24,2	20,3	13,9	19,9	21,4	24,7	21,5	20,0	19,9	20,2	12,6	20,8	0,0	16,9	21,9	13,6	16,9	21,1	17,8	22,4		
64	2-Etil-3-metilpirazina	1360	B	22,6	24,1	25,6	21,6	17,7	23,1	26,6	26,1	23,4	23,4	21,9	24,2	31,1	25,1	25,2	17,2	24,0	18,1	18,4	22,3	19,0	23,8		
65	2-Etil-3,6-dimetilpirazina	1398	B	27,9	29,4	29,1	24,1	21,5	24,6	23,0	29,2	28,6	24,6	24,3	19,6	45,1	24,8	23,2	18,6	27,8	16,8	19,6	24,2	20,1	26,1		
66	2-Metil-3,5-dietilpirazina	1444	B	13,0	14,8	13,1	11,0	31,8	14,1	9,9	11,1	13,9	16,7	12,5	0,0	20,7	11,2	8,9	12,2	0,0	0,0	9,4	11,4	0,0	11,6		
67	2-Metil-6-(Z-1-propenil)pirazina	1487	B	9,4	9,6	9,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,5	0,0	9,0	0,0	0,0	0,0	15,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,7		
68	Isopropenilpirazina	1539	B	9,6	9,6	11,0	9,3	16,9	9,6	0,0	9,6	9,6	0,0	10,3	9,2	0,0	16,7	0,0	8,5	0,0	0,0	0,0	9,4	9,0	10,3		
<b>Pirroles</b>																											
69	Pirrol	1473	B	11,4	10,2	13,2	13,1	11,6	13,5	0,0	14,1	10,8	0,0	11,9	0,0	0,0	14,5	12,6	0,0	0,0	0,0	0,0	9,7	0,0	10,0		
70	1-Metil-1H-pirrol-2-carboxaldeido	1563	B	21,2	23,0	22,0	18,5	16,6	20,7	22,6	22,4	22,1	20,6	22,7	19,6	20,4	19,2	18,5	14,6	20,5	11,3	15,5	18,4	17,7	20,8		
71	1,5-Dimetil-1H-pirrol-2-carbonitrila	1579	B	14,8	16,2	14,5	14,4	12,6	13,7	15,0	14,6	15,5	14,0	14,8	12,5	18,4	12,4	12,7	12,1	15,1	10,3	11,2	12,8	12,0	13,6		
72	1-(1-Metil-1H-pirrol-2-yl)etanona	1594	B	13,4	16,2	13,3	12,5	13,2	13,5	14,5	15,4	14,8	14,2	13,2	12,6	22,3	12,3	12,3	11,8	13,2	0,0	10,8	12,3	11,8	12,3		
73	3-Acetil-1H-pirrolina	1995	B	31,7	40,3	32,5	26,3	19,0	31,0	33,6	28,3	36,0	28,0	35,5	20,7	46,1	0,0	0,0	25,7	35,2	19,7	23,9	10,4	25,9	30,3		
74	1-(1H-pirrol-3-yl)etanona	2005	B	13,2	16,3	12,8	11,7	25,7	11,8	13,7	14,3	14,7	16,4	13,2	15,2	15,9	11,7	0,0	13,3	15,3	12,1	11,6	16,0	14,0	13,3		
75	1H-Pirrol-2-carbaldeido	2081	B	25,7	27,1	24,6	23,5	10,1	27,0	31,2	27,3	26,4	23,9	30,1	19,8	16,7	26,4	26,2	17,2	25,1	17,2	21,9	0,0	22,8	13,8		
76	1-Metil-1H-pirrol-2-carbaldeido	1845	B	20,5	26,6	19,8	18,7	20,8	20,0	25,6	24,3	23,5	22,7	21,8	54,6	18,6	19,9	0,0	18,1	24,6	15,4	16,4	22,5	0,0	21,8		
77	1-(2-Furanilmetil)-1H-pirrol			29,2	40,8	22,5	26,4	30,5	23,3	28,7	34,5	35,0	29,2	23,0	23,3	59,2	24,7	25,5	29,0	27,8	19,5	16,9	11,0	20,9	23,9		
78	Indole	2343	B	0,0	29,5	0,0	12,0	13,0	11,1	12,6	18,7	0,0	13,9	0,0	24,1	33,7	11,0	12,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,9		

IRL- Índice de Retenção Linear. ID – modos de identificação: A – padrão; B – Biblioteca Nist e IRL. t – traços. nd – não detectado.

## APÊNDICE B (CONTINUAÇÃO)

**Tabela 6** – Concentração relativa (mg kg<sup>-1</sup>) de compostos voláteis nitrogenados identificados nos cafés *gourmets* de diversas regiões brasileiras (continuação)

n°	Compostos	IRL	ID	MG01	MG02	MG03	MG04	MG05	MG06	MG07	MG08	MG09	MG10	SP01	SP02	SP03	SP04	SP05	PR01	PR02	PR03	PR04	PR05	BA01	BA02
<b>Piridinas</b>																									
79	Piridina	1141	A	11,9	11,1	29,3	10,3	10,8	13,8	0,0	11,1	11,5	0,0	17,1	10,5	58,5	0,0	0,0	8,5	15,6	0,0	0,0	9,5	9,0	14,3
80	1-(2-piridinil)-etanona	1545	B	8,8	8,5	9,1	8,4	8,2	0,0	0,0	0,0	8,6	0,0	8,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,8
81	4-Acetoxipiridina	1575	B	9,5	10,4	9,6	9,6	9,0	9,4	0,0	9,9	9,9	0,0	10,3	10,3	0,0	9,4	0,0	9,6	0,0	0,0	10,0	9,9	0,0	9,7
82	4(H)-Piridina, N-acetil	1724	B	39,0	56,4	35,5	34,8	57,3	36,1	14,3	50,5	47,7	39,5	35,0	37,3	73,7	32,3	12,0	12,5	40,8	49,9	28,0	26,2	37,9	40,9
83	5-Etoxi-2-metilpiridina	1865	B	15,2	16,7	13,6	19,4	19,4	18,7	21,3	23,0	15,9	20,6	14,8	12,5	22,2	0,0	18,4	13,2	15,4	11,3	11,9	13,3	14,2	19,2
84	2-Metil-3-hidroxipiridina	2335	B	8,8	10,4	8,8	0,0	0,0	8,9	0,0	0,0	9,6	0,0	8,9	22,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,3
85	3-Etilquinoxalin-2(1H)-ona	2346	B	9,7	11,5	6,5	0,0	11,3	7,6	0,0	12,2	10,6	0,0	8,7	18,3	0,0	7,0	0,0	11,8	0,0	0,0	0,0	0,0	8,2	9,7
86	4-hidroxi-7-metil-1,8-naftilidina	2353	B	0,0	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	2,6	2,3	0,0	0,7	0,0	1,3	0,0	2,4	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
87	3-Hidroxipiridina	2369	B	20,3	0,0	18,6	12,4	15,6	13,4	19,8	15,2	0,0	16,0	20,0	12,0	0,0	14,0	0,0	25,5	27,9	21,2	16,0	25,4	20,9	12,0

IRL- Índice de Retenção Linear. ID – modos de identificação: A – padrão; B – Biblioteca Nist e IRL. t – traços. nd – não detectado

Concentração relativa (mg kg<sup>-1</sup>) de outros compostos voláteis identificados nos cafés *gourmets* de diversas regiões brasileiras.

n°	Compostos	IRL	ID	MG01	MG02	MG03	MG04	MG05	MG06	MG07	MG08	MG09	MG10	SP01	SP02	SP03	SP04	SP05	PR01	PR02	PR03	PR04	PR05	BA01	BA02
<b>Outros</b>																									
88	4-Hidroxi-7-metil-1,8-naftilidina	1900	B	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t
89	3-Etilquinoxalin-2(1H)-ona	2110	B	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t
90	p-Propoxianilina	2128	B	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t
91	n-Tridecano	1973	B	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t
92	m-Ment-1-eno	1265	B	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t

IRL- Índice de Retenção Linear. ID – modos de identificação: A – padrão; B – Biblioteca Nist e IRL. t – traços. nd – não detectado

## APÊNDICE C

Figura 12 – Cromatograma dos padrões de alcanos utilizados na determinação do índice de retenção linear (LRI)

