

## **DISTINÇÃO ENTRE OS PRINCIPAIS GRÃOS DEFEITUOSOS E SADIOS DE CAFÉ BRASILEIRO, ATRAVÉS DA COMPOSIÇÃO VOLÁTIL<sup>1</sup>**

Aline T. Toci<sup>2,3</sup>; Adriana Farah<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> Projeto financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-Cnpq e Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro -FAPERJ .

<sup>2</sup> Núcleo de Pesquisa em Café Prof. Luiz Carlos Trugo, Lab. Química e Bioatividade de Alimentos, Inst. Nutrição, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ.

<sup>3</sup> DSc, Programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos, Instituto de Química, UFRJ, attoci@yahoo.com.br

<sup>4</sup> Professora, DSc, Instituto de Nutrição, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, afarah@nutricao.ufrj.br.

**RESUMO:** O Brasil é o primeiro produtor e segundo maior consumidor de café mundial. Devido ao grande volume de produção, os tipos de colheita mais utilizados são a derriça (no pano ou no chão) e a colheita mecânica, o que acarreta em cerca de 20 a 40% de grãos defeituosos, volume relevante, considerando uma produção de aproximadamente 43 milhões de sacas em 2013, o que gera cerca de 16 milhões de sacas em grãos defeituosos. Os principais defeitos do café são os pretos, verdes e ardidos, conhecidos como PVA. Estes grãos, além de serem impróprios para exportação, possuem baixo valor comercial e acabam sendo incorporados nos *blends* de cafés para consumo interno. Por estas razões, encontram-se no mercado brasileiro bebidas com baixíssima qualidade. Desta maneira, nos últimos anos houve um crescente interesse pela caracterização química destes grãos. Tal caracterização permitirá, num futuro, a melhoria da qualidade dos *blends* de café brasileiros. O objetivo do presente trabalho foi caracterizar a composição volátil dos principais grãos brasileiros de café arábica defeituosos (preto, verde e ardido). Três conjuntos de grãos defeituosos e seus controles foram analisados por *SPME-Headspace-GC/MS*, sendo identificados 159 diferentes compostos voláteis. De um modo geral, os grãos defeituosos apresentaram maior número e concentração de compostos voláteis quando comparados aos seus respectivos grãos controles, especialmente das classes de pirazinas, pirróis e fenóis nos grãos torrados, e das classes pirazinas, álcoois, cetonas e furanos nos grãos crus. A Análise de Componentes Principais (PCA) revelou que é possível a distinção aromática dos principais defeitos, sendo o defeito verde (grão imaturo) aquele que mais se assemelhou aromaticamente aos grãos sadios, e os grãos pretos e ardido os que mais se distinguiram dos grãos saudáveis, o que está de acordo com o prejuízo à qualidade da bebida que estes grãos podem causar.

**PALAVRAS-CHAVE:** Qualidade do café, defeitos, compostos voláteis, marcadores voláteis de qualidade, *SPME-Headspace-GC/MS*.

## **DISCRIMINATING THE MAIN BRAZILIAN DEFECTIVE AND REGULAR COFFEE SEEDS USING THEIR VOLATILE COMPOSITION<sup>1</sup>**

**ABSTRACT:** Brazil is the first world coffee producer and the second main consumer. Due to the high production volume, coffee is mainly harvested by manual or mechanical stripping of the tree branches, resulting in, approximately, 20 to 40% of defective seeds. This is a relevant amount, considering that in 2013 coffee production was equivalent to about 43 million bags. Among all Brazilian coffee defective seeds, the most important are black, immature and sour seeds. These seeds are inappropriate for exportation and after sorting they are usually sold for lower prices to the coffee industry to be included in commercial blends. Because defective seeds may dramatically decrease cup quality, high amounts of these seeds are undesirable in commercial blends. Therefore, there has been a growing effort aiming to characterize the chemical composition of such seeds, which will enable control and quality improvement. The aim of this study was to discriminate the main Brazilian defective coffee seeds from regular seeds based on their volatile composition. Three sets of black, immature and sour seeds, and their controls were analyzed by *SPME-Headspace-GC/MS*, and 159 different volatile compounds were identified. Overall, defective seeds showed higher number and concentration of volatile compounds, compared to those of control seeds, especially pyrazines, pyrroles, and phenols in roasted samples, and pyrazines, alcohols, ketones and furans in raw samples. Principal Component Analysis (PCA) revealed that it is possible to distinguish aromatically the main defects in roasted seeds. Immature and control seeds presented high similarity, while black and sour seeds presented very distinct volatile profiles, comparing to control seeds. This is in agreement with the decrease in cup quality caused by these seeds.

**KEY WORDS:** Coffee quality, defective seeds, volatile compounds, defective seeds' markers, *SPME-Headspace-GC/MS*.

## INTRODUÇÃO

O Brasil é o primeiro produtor e segundo maior consumidor de café mundial (ABIC, 2013). Devido ao grande volume de produção, os tipos de colheita mais utilizados são a derriça (no pano ou no chão) e a colheita mecânica, o que acarreta em cerca de 20 a 40% de grãos defeituosos (Toci & Farah, 2008), volume relevante, considerando a produção de 43 milhões de sacas em 2013, que pode gerar até cerca de 16 milhões de sacas de grãos defeituosos. Estes grãos, além de impróprios para exportação, possuem baixo valor comercial e acabam por ser incorporados nos *blends* de cafés para consumo interno. Por estas razões, encontram-se no mercado brasileiro bebidas com baixíssima qualidade.

Dentre os diversos grãos defeituosos existentes, os mais prejudiciais para o aroma e sabor, em ordem de abundância, são os verdes, ardidos e pretos. Nesse sentido, a fim de permitir a identificação de uma grande quantidade de defeitos de misturas de café e melhorar a qualidade dos *blends* brasileiros, nos últimos anos, tem havido um crescente interesse na caracterização da composição química dos grãos defeituosos de café, que pode variar consideravelmente, especialmente no que diz respeito aos compostos voláteis (Toci & Farah, 2008; Bandeira *et al.*, 2009).

A qualidade sensorial do café torrado está relacionada com a composição química e microbiológica dos grãos crus, associada aos processos de beneficiamento e pós-colheita (secagem, armazenamento e torração). Os critérios comumente utilizados para avaliar a qualidade dos grãos são: tamanho, cor, métodos de beneficiamento, prova de xícara, e a presença de grãos defeituosos e matérias estranhas (Bee *et al.*, 2005). Entre estes, os dois últimos são os mais importantes e mais empregados mundialmente. O café é uma matriz muito complexa em termos de aroma, sendo quase mil compostos voláteis já identificados, que compreendem as classes dos furanos, pirazinas, cetonas, fenóis, pirróis, hidrocarbonetos, ácidos, aldeídos, ésteres, álcoois, compostos de enxofre e outros, em ordem de abundância (Flament, 2002). Contudo, o aroma de café desejável é produzido por um delicado equilíbrio na composição das substâncias voláteis, e acredita-se que apenas cerca de 5% destes compostos odoríferos sejam realmente de impacto para o aroma do café (Yeretian, Jordan, & Lindinger, 2003).

Considerando a evidência de que existe uma série de compostos responsáveis pela diminuição da qualidade aromática do café, e o escasso número de trabalhos publicados sobre este tema, o objetivo do presente estudo foi caracterizar a composição volátil dos principais grãos defeituosos (preto, verde e ardido) do café brasileiro, a fim de diferenciá-los diferenciação aromática dos mesmos.

## MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de café: três lotes de grãos preto, verde e ardidos, e seus respectivos controles, foram obtidos de 3 fazendas da região de Guaxupé, Sul de Minas Gerais. Estes lotes foram chamados de grupos 1, 2 e 3. Os grupos 1 e 2 continham apenas um controle para todos os grãos defeituosos, enquanto o grupo 3 continha 1 controle para cada um dos três tipos de defeito. As amostras foram torradas em torrador de leite de jorro (I-Roast 2, Earthware, USA) a 210 °C para se obter dois pontos de torrefação: torra média-clara e escura, de acordo com o Sistema Colorimétrico AGTRON (SCAA, USA, 1995).

Análises: a fibra trifásica de SPME (*solid phase micro extraction*) de 50/30 µm (divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano -Supelco Co.) foi utilizada para extração dos compostos voláteis em headspace, e as análises foram conduzidas por cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas (Shimadzu QP5050 GC/MS), como descrito em Toci e Farah (2008). Todas as análises foram realizadas em duplicata. Para a identificação dos picos, foi utilizada a livreria espectral NIST-2004, Índices de Kovats e padrões de hexanal, piridina, pirazina, 1-hexanol, 3-metilbutanol, 5-metilhexanol, 2-metilpirazina, 2-pentilfurano, benzaldeído, 2,3-butanodiol, 2,3-butanodiona, 1H-pirrol, benzenometanol, ácido hexanóico, β-linalol e butirrolactona (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany). Uma semi-quantificação foi realizada utilizando 13 curvas de calibração, com 5 níveis de concentração cada, das principais classes de compostos identificadas: 3-metilbutanol, hexanal, 1-penten-3-ol, piridina, pirazina, 1-hexanol, benzaldeído, 2-pentilfurano, fenol, ácido heptanóico, etil heptanoato, 1-pirrol e butirrolactona (todos da Sigma-Aldrich).

Análises estatísticas: Os resultados foram tratados pela Análise de Componentes Principais - PCA (Statistica®, versão 8.0, USA). O teste de Fisher LSD foi utilizado para comparação das médias (Statistica®, version 8.0, USA). Valores de  $p < 0.05$  foram considerados significativos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quarenta e três compostos foram identificados nos grãos crus e 125 nos torrados, totalizando 159 compostos diferentes (Dados não mostrados - Toci, 2010). As classes predominantes de compostos nos grãos crus, em ordem de abundância, foram álcoois, ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas (compostos primários), enquanto nos grãos torrados foram pirazinas, furanos, cetonas, pirróis, piridinas e esterés (compostos secundários), o que está de acordo com a literatura (Flament, 2002). Nas amostras torradas, pirazinas e furanos não são somente os compostos mais abundantes, mas também são as principais classes que contribuem para o aroma do café (Toci & Farah, 2008; Akiyama *et al.*, 2005; Yeretzian *et al.*, 2003; Sanz *et al.*, 2002; Maeztu *et al.*, 2001; Czerny *et al.*, 1999).

De um modo geral, os grãos defeituosos apresentaram maior número e concentração de compostos voláteis quando comparados aos seus respectivos grãos controles, especialmente das classes de pirazinas, pirróis e fenóis nos grãos torrados, e das classes pirazinas, álcoois, cetonas e furanos nos grãos crus. Neste trabalho, serão expostos os resultados destas principais classes de compostos nos grãos crus e torrados, seguidos dos resultados da análise de PCA.

Os grãos sadios apresentaram menor número e menor concentração total (de 59 a 202 ppm) de compostos voláteis em relação aos grãos defeituosos (146 a 983 ppm). Este fato foi também verificado nos dois estudos precedentes do mesmo grupo (Toci & Farah, 2008; Bandeira *et al.*, 2009). Isso indica que a qualidade do café está associada ao menor número e teor de compostos voláteis característicos do seu aroma global, e que o aroma dos compostos de impacto negativo dos defeitos deve prevalecer sobre os de impacto positivo, quer por concentração ou por diferentes limiares de detecção.

Grãos crus: Entre os 43 compostos voláteis identificados nas amostras cruas, foram identificados 12 álcoois, 5 cetonas, 4 pirazinas e apenas 3 furanos. A presença de pirazinas e furanos não é comum em grãos crus. Pirazinas estão associadas ao processo de aquecimento dos grãos (reações de *Maillard*, *Strecker* e pirólise de aminoácidos) e furanos a oxidações lipídicas (Baltes & Bochmann, 1987a). Desta forma, a presença mais abundante destas classes de compostos nos grãos defeituosos, indica uma exposição destes grãos a temperaturas elevadas e/ou negligência em relação aos cuidados com esses grãos durante o processo de armazenamento e/ou beneficiamento. Dentre as 4 pirazinas identificadas, 3 delas (2,3,5-trimetilpirazina, 2,3,5,6-tetrametilpirazina e 6-eteniltetrahydro-2,2,6-trimetil-2H-piran-3-ol) estavam presentes exclusivamente nos grãos defeituosos, podendo ser considerados como indicadores de má qualidade. Dentre os 3 furanos identificados, 2-pentilfurano foi exclusivamente encontrado nos grãos defeituosos, podendo também ser considerado como indicador de má qualidade. Cetonas e aldeídos podem ser produzidos por bactérias (Berger *et al.*, 1992), tornando aceitável que os grãos pretos e ardidos apresentem maior abundância destes compostos, pois ambos são oriundos de processos fermentativos. Como também observado em nosso trabalho anterior (Toci e Farah, 2008), os grãos pretos apresentaram-se ricos em aldeídos quando comparados aos demais defeitos.

Grãos torrados: Entre os 125 compostos voláteis identificados nas amostras torradas, 31 são pirazinas. Os compostos 2,3-dimetilpirazina, 2,5-dimetilpirazine, 2-etilpirazina, 2-etil-6-metilpirazina, 2,3-dietil-5-metilpirazina, 2-etil-3,5-dimetilpirazina, 2,3,5-trimetilpirazina e 3-etil-2,5-dimetilpirazina, considerados de impacto para o aroma do café (Akiyama *et al.*, 2005; Sanz *et al.*, 2002; Czerny *et al.*, 1999), foram identificados em todas as amostras, enquanto que ácido hexanóico, B-linalool, 2-pentilfurano e 2-butil-3,5-dimetilpirazina somente foram identificados em defeitos e não em controles.

Em ambos os pontos de torração, o conteúdo total de pirazinas nos grãos defeituosos (391 a 2.554 ppm) excedeu o dos grãos sadios (310 a 1.161 ppm). Durante a torração dos grãos de café, açúcares redutores, aminoácidos livres e proteínas são responsáveis por grande parte do aroma através das reações de *Maillard* e pirólise. A pirólise dos hidroxiaminoácidos produz piridinas, pirazinas e pirróis (Reese & Baltes, 1992; Baltes & Bochmann, 1987a; Kato *et al.*, 1970; Goldman *et al.*, 1967). Pirróis e piridinas são também formados pela degradação da trigonelina (Baltes & Bochmann, 1987b). Baltes e Bochmann (1987c), observaram que o teor de pirazinas depende, durante a torrefação, da razão entre o teor de aminoácidos e açúcares no sistema de reação, e que um excesso de aminoácidos em relação aos açúcares favorece a formação de compostos heterocíclicos como a pirazina, o que poderia esclarecer a diferença entre controle e defeitos. Pouco se sabe sobre a composição dos compostos precursores de aroma nos grãos defeituosos. Todavia, estudos relatam que o teor de trigonelina nos grãos pretos é menor em comparação com grãos saudáveis (Franca *et al.*, 2005; Toci & Farah, 2010). Assim, era de se esperar menor concentração de pirróis e piridinas nos grãos pretos, o que não foi observado. No entanto, como as proteínas constituem de 9 a 10 % da composição química dos grãos e a trigonelina menos de 1%, pressupõe-se que a principal via de formação para esta classe seja a reação de *Maillard*. Todavia, não existem relatos consistentes na literatura sobre o conteúdo de proteínas e aminoácidos em grãos defeituosos, o que merece maiores investigações. Em relação aos grãos verdes, estes possuem menor teor de sacarose (Mazzafera, 1999; Toci & Farah, 2010), maior concentração de certas aminas, como a putrescina (5,39 mg/100g) e a triptamina (0,57 mg/100g), e também de aminoácidos livres (2,5 mg/100g) (Vasconcelos *et al.*, 2007), quando comparados aos grãos controles, pretos e ardidos. No defeito verde, considerando os teores relatados na literatura anteriormente citada, e baseando-se no estudo de Baltes & Bochmann (1987c), era de se esperar maiores teores de compostos heterocíclicos, como a pirazina, o que de fato foi verificado.

De um modo geral, em ambas as torras, o conteúdo total de pirróis foi maior nos grãos defeituosos (de 1.018 a 6.070 ppm) comparando-os aos grãos sadios (de 1.060 a 2.117 ppm). Na torra escura, os grãos pretos do lote 3 chegam a apresentar a concentração total (6.070 ppm) 5.7 vezes maior que os respectivos grãos sadios (1.061 ppm). Pirróis podem

ser formados por diferentes vias, como reações de *Maillard*, caramelização, pirolise e degradação da trigonelina (Baltes & Bochmann, 1987b), o que torna difícil uma justificativa para o fenômeno.

Dentre os 6 compostos fenólicos identificados nas amostras torradas, guaiacol, 4-etilguaiacol e 4-vinilguaiacol, são considerados de grande impacto para o aroma do café (Akiyama *et al.*, 2005; Sanz *et al.*, 2002; Czerny *et al.*, 1999). Em geral, em ambos graus de torração, altas concentrações de compostos fenólicos foram observadas nos grãos defeituosos (de 124 a 1.379 ppm) quando comparados aos controles (de 77 a 693 ppm), sendo as maiores concentrações encontradas no grau de torração escura. Muitos compostos fenólicos são oriundos da degradação dos ácidos clorogênicos durante o processo de torrefação (Farah, 2012). Em nossos estudos, foi observado que os grãos verdes possuem maiores teores de ácidos clorogênicos em comparação aos sadios (Toci & Farah, 2010; Farah *et al.*, 2006), o que justificaria a maior concentração de compostos fenólicos voláteis após a torração nestes grãos. Todavia, o teor de ácidos clorogênicos nos grãos pretos e ardidos foram menores em comparação aos sadios, o que indica que existam outras vias de formação e/ou degradação para os compostos fenólicos voláteis. Uma hipótese para tal fenômeno é a diferenciação na epiderme do grãos ardidos e pretos, comparando-os com os saudáveis, o que causaria uma troca de calor diferenciada durante o processo de torração, levando à degradação diferenciada dos ácidos clorogênicos entre esses grãos.

**Análise estatística:** A análise de PCA foi realizada com o objetivo de averiguar se seria possível distinguir os diferentes tipos de grãos defeituosos em comparação aos sadios utilizando todos os compostos voláteis identificados e quantificados, para fins de melhoria de qualidade. O sistema foi representado por 13 fatores. No ponto de torrefação médio-claro, 4 fatores representaram 67% da variabilidade do sistema. Devido ao número de possibilidades geradas pelo cruzamento de todos os fatores, serão mostrados somente os gráficos que possuem os agrupamentos mais interessantes.

A Figura 1 é a representação gráfica dos fatores 1 X 3 que explicam 41% da variabilidade do sistema para a torra média-claro. Nela, podemos observar o agrupamento (ou distinção) dos defeitos pretos e ardidos. O defeito verde foi semelhante aos grãos controles, o que é razoável, já que a diferença entre eles, por definição, é somente o grau de maturação. Como discutido anteriormente, os compostos que mais contribuíram para esta distinção foram as pirazinas, os pirróis e fenóis.

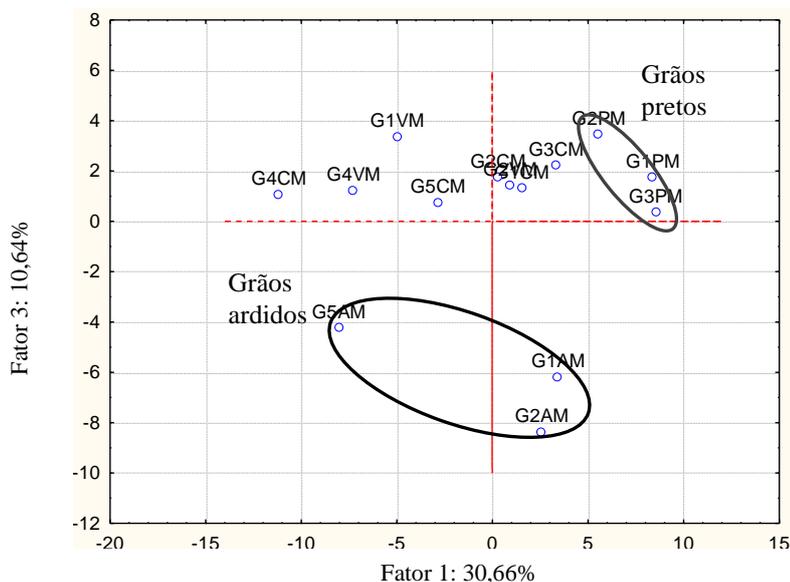


Figura 1 - Componentes principais, representando os fatores 1 X 3, das amostras de café arábica (defeitos e controles) originados do sul de Minas Gerais (Brasil) no grau de torração médio-claro.

A respeito do perfil aromático de cada defeito em particular, o grão verde foi o mais similar ao controle. Provavelmente porque, por definição, eles diferem somente em relação ao grau de maturação (Figura 1). Em contrapartida, os grãos pretos apresentam o perfil aromático mais distinto em relação aos controles, seguido do ardido. Esses dois últimos tipos de grãos sofrem um processo natural de decomposição que pode estar associado ao crescimento de microorganismos, além de processos fisiológicos.

A Figura 2 é a representação dos fatores 2 X 3, que explicam somente 28% da variabilidade total do sistema na torra média-claro. Além dos agrupamentos observados na Figura 1, observa-se também o agrupamento de dois defeitos

verdes, o que pode confirmar que é possível, através da composição volátil, distinguir os principais defeitos do café. Talvez, utilizando-se outros compostos voláteis, não identificados no presente estudo, ou utilizando-se outro tipo de estatística, como a análise dos componentes minoritários, possa se obter agrupamentos mais eficazes e seja possível distinguir a presença de grãos defeituosos em *blends* comerciais e, incluindo o defeito mais abundante.

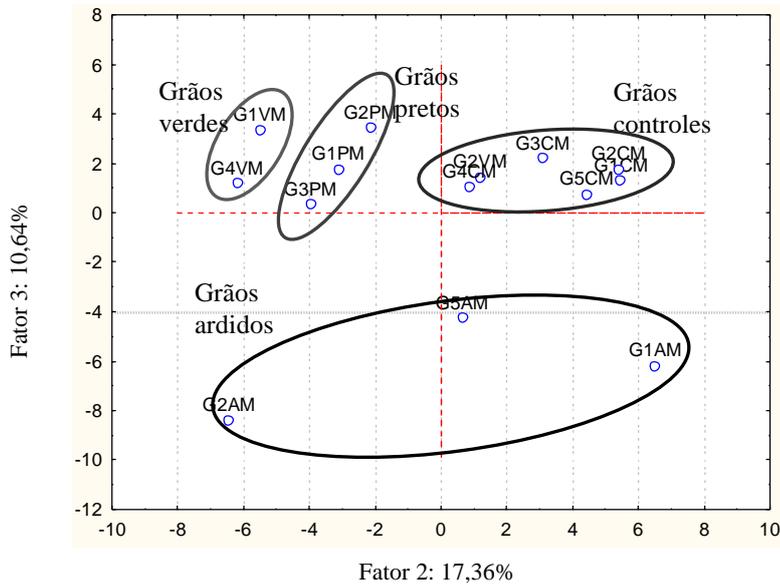


Figura 2 – Componentes principais, representando os fatores 2 X 3, das amostras de café arábica (defeitos e controles) originadas do sul de Minas Gerais (Brasil) no grau de torrefação médio-claro.

Na torra escura, dos 13 fatores que representam o sistema, 3 explicaram 72% da variabilidade total. A Figura 3 é a representação dos fatores 1 X 3, que sozinhos explicam 59% da variabilidade. Nela, podemos observar o agrupamento dos defeitos preto e ardido. O defeito verde, como no caso da torra média-claro, também foi agrupado com as amostras controles. Os outros gráficos gerados com os cruzamentos dos demais fatores, não revelaram nenhum agrupamento significativo, e por este motivo, não serão mostrados.

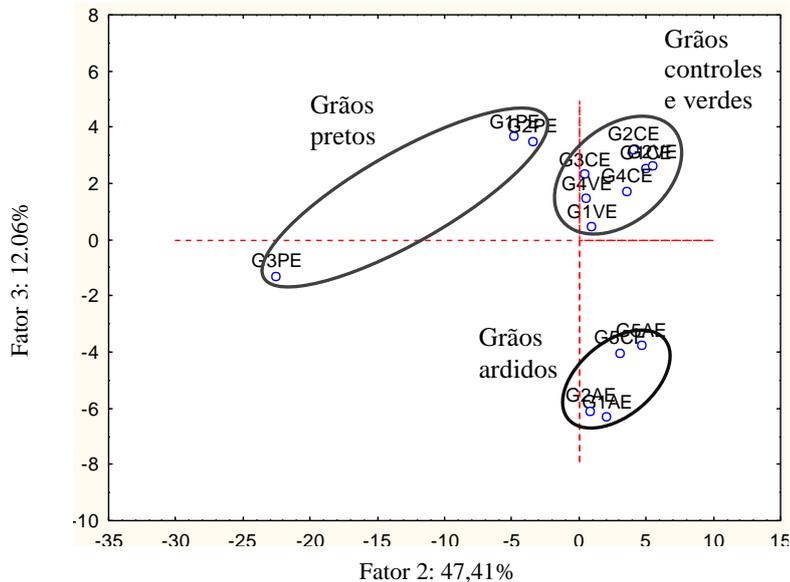


Figura 3 – Componentes principais, representando os fatores 1 X 3, das amostras de café arábica (defeitos e controles) originadas do sul de Minas Gerais (Brasil), no grau de torrefação escuro.

Observando os resultados das análises de composição volátil, podemos dizer que, apesar da complexidade gerada com o aumento do grau de torração, com relação à composição aromática, ainda existe viabilidade de distinção entre os principais defeitos do café e os grãos controle.

## CONCLUSÕES

No presente estudo, foram identificados por *SPME-Headspace-GC/MS* 159 diferentes compostos voláteis. De modo geral, os grãos defeituosos apresentaram maior número e concentração de compostos voláteis quando comparados aos seus respectivos grãos controles, especialmente das classes de pirazinas, pirróis e fenóis nos grãos torrados, e das classes pirazinas, álcoois, cetonas e furanos nos grãos crus. O estudo revelou também a existência de compostos indicadores de má qualidade, bem como a potencialidade de distinção aromática entre os principais defeitos e os grãos sadios tendo como base o perfil geral da composição volátil. O defeito verde foi aquele que mais se assemelhou aromaticamente aos grãos sadios, e o grão preto o que mais se distinguiu, seguido do ardido (ambos reconhecidamente prejudiciais para a qualidade da bebida). Desta forma, é possível que no futuro a distinção estatística gerada pelos componentes voláteis possa ser utilizada para a caracterização e controle da qualidade dos *blends* comerciais de cafés.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Cooperativa Regional de Cafeicultura de Guaxupé Ltda (COOXUPÉ) pelo fornecimento das amostras de café. Os autores também agradecem pelo suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIC (2013). <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=48>, acessado em 14/08/2013.
- AKIYAMA, M., MURAKAMI, K., IKEDA, M., IWATSUKI, K., KOKUBO, S., WADA, A., TOKUNO, K., ONISHI, M., IABUCHI, H., & TANAKA, K. (2005). Characterization of flavor compounds released during grinding of roasted robusta coffee beans. *Food Science and Technology Research*, 11 (3), 298-307.
- BALTES, W., & BOCHMANN, G. (1987a). Model reactions on roast aroma formation I: Reaction of serine and threonine with sucrose under the conditions of coffee roasting and identification of new coffee aroma compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 35, 340-346.
- BALTES, W., & BOCHMANN, G. (1987b). Model reactions on roast aroma formation III: Mass spectrometry identification of pyrroles from the reaction of serine and threonine with sucrose under the conditions of coffee roasting. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 184, 478-484.
- BALTES, W., & BOCHMANN, G. (1987c). Model reactions on roast aroma formation IV: Mass spectrometry identification of pyrazines from the reaction of serine and threonine with sucrose under the conditions of coffee roasting. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 184, 485-493.
- BANDEIRA, R. D. C. C., TOCI, A. T., TRUGO, L. C., & FARAH, A. (2009). Composição volátil dos defeitos intrínsecos do café por CG/EM-headspace. *Química Nova*, 32 (2), 309-314.
- BEE, S., BRANDO, C. H. J., BRUMEN, G., CARVALHAES, N., KOLLING-SPEER, I., SPEER, K., LIVERANI, F. S., TEIXEIRA, A. A., TEIXEIRA, R., THOMAZIELLO, R. A., VIANI, R., & VITZTHUM, O. G. (2005). The Raw Bean. In A. Illy, & R. Viani (Eds.), *Espresso coffee, the science of quality* (pp. 87-178). Italy: Elsevier Academic Press.
- CZERNY, M., MAYER, F., & GROSCH, W. (1999). Sensory study on the character impact odorants of roasted Arabica coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 695-699.
- FARAH, A., MONTEIRO, M. C., CALADO, V., FRANCA, A. S., & TRUGO, L. C. (2006). Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. *Food Chemistry*, 98, 373-380.
- FARAH, A. (2012). Coffee constituents. In: *Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention*. Yi-Feng Chu (Ed.), Wiley-Blackwell, Oxford, UK.
- FLAMENT, I. (2002). *Coffee Flavor Chemistry*. London: British Library Cataloguing.
- FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; MENDONÇA, J. C. F.; SILVA, X. A. (2005). Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. *Food Chem.*, 90, 89-94.
- GOLDMAN, I. M.; SEIBL, J.; FLAMENT, I.; GAYTSCHI, F.; WINTER, M.; WILLHALM, B.; STOLL, M. (1967). Sur l'Arome de Cafe : II. *Helv. Chim. Acta*, 69, 694-705.
- KATO, S.; KURATA, T.; ISHITSUKA, R.; FUJIMAK, M. (1974). Volatile compounds produced by reaction of L-cysteine or L-cystine with caronyl compounds. *Agric. Biol.Chem.*, 47, 549-544.
- MAETZU, L., SANZ, C., ANDUEZA, S., PAZ DE PEÑA, M., BELLO, J., & CID, C. (2001). Characterization of espresso coffee aroma by static headspace GC-MS and sensory flavor profile. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 5447-5444.
- MAZZAFERA, P. (1999). Chemical composition of defective beans. *Food Chemistry*, 64, 547-554.
- REESE, G.; BALTES, W. (1992). Model reactions on roast aroma formation XI: Heating of serine with selected sugars and sugar degradation products in an autoclave. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 194, 417-421.
- SANZ, C., CZERNY, M., CID, C., & SCHIEBERLE, P. (2002). Comparison of potent odorants in a filtered coffee brew and in an instant coffee beverage by aroma extract dilution analysis (AEDA). *European Food Research and Technology*, 214, 299-302.
- TOCI, A.T., & FARAH, A. (2010). Contents of caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose in brazilian defective beans. *Proceedings of the 23th International Colloquium on the Chemistry of Coffee*, Bali.
- TOCI, A.T., & FARAH, A. (2008). Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers. *Food Chemistry*, 108, 1133-1141.
- VASCONCELOS, A. L. S., FRANCA, A. S., GLÓRIA, M. B. A., & MENDONÇA, J. C. F. (2007). A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans. *Food Chemistry*, 101, 26-32.

YERETZIAN, C., JORDAN, A., & LINDINGER, W. (2003). Analysing the headspace of coffee by proton-transfer-reaction mass-spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 223, 1–3, 115–139.