



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DE AROMAS DE ALGUMAS ESPÉCIES FRUTÍFERAS  
AMAZÔNICAS PELA TÉCNICA DE HS-SMPE-GC-MS

ALINE LARISSA CAMPOS FERNANDES RIBEIRO

Manaus-AM

2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALINE LARISSA CAMPOS FERNANDES RIBEIRO

ESTUDO DE AROMAS DE ALGUMAS ESPÉCIES  
FRUTÍFERAS AMAZÔNICAS PELA  
TÉCNICA DE HS-SMPE-GC-MS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Química Orgânica.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Sergio M. Nunomura

MANAUS

2015

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

R484e Ribeiro, Aline Larissa Campos Fernandes  
Estudo de aromas de algumas espécies frutíferas Amazônicas  
pela técnica de HS-SMPE-GC-MS / Aline Larissa Campos  
Fernandes Ribeiro. 2015  
60 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Sergio M. Nunomura  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do  
Amazonas.

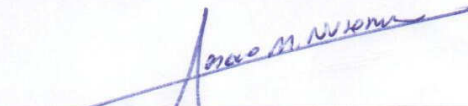
1. Aroma. 2. Frutos amazônicos. 3. SPME - Solid Phase Micro  
Extraction. 4. Cromatografia Gasosa. I. Nunomura, Sergio M. II.  
Universidade Federal do Amazonas III. Título

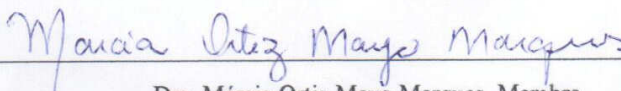
ALINE LARISSA CAMPOS FERNANDES RIBEIRO


ESTUDO DE AROMAS DE ALGUMAS ESPÉCIES FRUTÍFERAS AMAZÔNICAS  
PELA TÉCNICA DE HS-SMPE-GC-MS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Química da Universidade Federal do Amazonas,  
como requisito parcial para a obtenção de título de  
Mestre em Química Orgânica.

BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Sergio M. Nunomura, Presidente  
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA)

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Márcia Ortiz Mayo Marques, Membro  
Instituto Agrônômico de Campinas (IAC)

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Jefferson Rocha A. Silva, Membro  
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Parecer da banca examinadora: APROVADA

Dedico este trabalho à minha família pela paciência e compreensão de várias ausências. Ao meu esposo pelo incentivo e apoio e ao meu filho por tantas vezes privá-lo de minha companhia. Aos meus amigos pelo apoio e à pessoas que passaram por minha vida durante o curso e que de alguma forma me ajudaram e me incentivaram.

## **Agradecimentos**

À Deus por me orientar e me permitir concluir mais um ciclo em minha vida.

Ao meu esposo e meu filho, pelo apoio e compreensão de minhas ausências e por abdicarem de seus interesses pessoais para estarem ao meu lado nessa jornada.

Ao meu orientador, Prof Dr Sergio Nunomura, pela oportunidade e pelo aprendizado adquirido e ainda pela compreensão diante das limitações de meu tempo.

À minha amiga conquistada no decorrer do curso, Lorena Cursino, pela amizade, apoio e pelos inúmeros dias de estudo juntas e ainda pela paciência e compreensão das minhas limitações de horário.

À Kethellin Galeno, pelo apoio e ajuda por várias vezes. À Paula Suellen pela amizade, colaboração e ajuda. Aos colegas de curso, pelas horas de estudo e aprendizado em conjunto.

Aos professores pelo ensinamento.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a concretização desta conquista.

## Sumário

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1	O que são aromas .....	2
2.2	Substâncias voláteis .....	2
2.3	Métodos de extração .....	6
2.4	Separação e identificação dos voláteis.....	12
2.5	Frutos Amazônicos .....	15
2.5.1	Banana Pacovan ( <i>Musa paradisiaca</i> L – Musaceae) .....	16
2.5.2	Cajarana ( <i>Spondia dulcis</i> Park – Anacardiaceae) .....	20
2.5.3	Cubiu ( <i>Solanum sessiliflorum</i> Dunal – Solanaceae Juss) .....	23
3.	OBJETIVOS .....	26
3.1	Geral.....	26
3.2	Específicos .....	26
4.	MATERIAIS E METÓDOS .....	27
4.1	Obtenção do material .....	27
4.2	Processamento.....	27
4.3	Extração.....	27
4.4	Análise por CG-EM .....	28
5.	RESULTADOS.....	31
5.1	Banana pacovan ( <i>Musa paradisiaca</i> L – Musaceae) .....	31
5.1.1	Amostra de banana pacovan extraída com fibra do tipo PDMS e analisada por CG-EM .....	31
5.1.2	Amostra de banana pacovan extraída com fibra do tipo CAR-PDMS e analisada por CG-EM.....	34
5.2	Cajarana ( <i>Spondias dulcis</i> Park– Anacardiaceae).....	39
5.2.1	Amostra de cajarana extraída com fibra do tipo PDMS e analisada por CG-EM.....	39
5.2.2	Amostra de cajarana extraída com fibra do tipo CAR-PDMS por CG-EM.....	42
5.3	Cubiu ( <i>Solanum sessiliflorum</i> Dunal – Solanaceae Juss).....	47
5.3.1	Amostra de cubiu extraída com fibra do tipo PDMS e analisada por CG-EM.....	47
5.3.2	Amostra de cubiu extraída com fibra do tipo CAR-PDMS e analisada por CG-EM .....	50
6.	CONCLUSÃO .....	56
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dispositivo da fibra SPME .....	7
Figura 2. Processo de extração e dessorção de voláteis por SPME.....	8
Figura 3. Cromatogramas de uma amostra comercial de mistura de hidrocarbonetos (C7-C30) em coluna polar e apolar realizado em cromatógrafo gasoso acoplado com detector de ionização de chama.....	17
Figura 4. Banana pacovan: árvore e fruto.....	17
Figura 5. Cajarana: árvore e fruto.....	20
Figura 6. Cubiu: árvore e fruto. ....	23
Figura 7. Cromatograma de ions totais dos componentes voláteis de banana pacovan extraídos com a fibra PDMS e analisados por CG-EM em coluna polar.....	32
Figura 8. (8a – 1ª análise, 8b – replicata). Cromatograma de ions totais dos componentes voláteis de banana pacovan extraídos com a fibra CAR-PDMS e analisados por CG-EM .....	35
Figura 9. Cromatograma de ions totais dos componentes voláteis de cajarana extraídos com a fibra PDMS e analisados por CG-EM .....	40
Figura 10. (10a – 1ª análise, 10b – replicata). Cromatograma de ions totais dos componentes voláteis de cajarana extraídos com a fibra CAR-PDMS e analisados por CG-EM.....	43
Figura 11. Cromatograma de ions totais dos componentes voláteis de cubiu extraídos com a fibra PDMS e analisados por CG-EM .....	48
Figura 12. (12a – 1ª análise, 12b – replicata). Cromatograma de ions totais dos componentes voláteis de cubiu extraídos com a fibra CAR-PDMS e analisados por CG-EM.....	51



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais aromas presentes em frutos exóticos tropicais. ....	4
Tabela 2. Descrição da aplicação sugerida para as fibras para SPME .....	9
Tabela 3. Algumas condições utilizadas em trabalhos publicados envolvendo extrações por HS-SPME na análise de alguns frutos.....	10
Tabela 4. Componentes voláteis de banana pacovan extraídos com a fibra PDMS e identificados por CG-EM. ....	33
Tabela 5. Componentes voláteis de banana pacovan extraídos com a fibra CAR-PDMS e identificados por CG-EM. ....	36
Tabela 6. Componentes voláteis de cajarana extraídos com a fibra PDMS e identificados por CG-EM. ....	41
Tabela 7. Componentes voláteis de cajarana extraídos com a fibra CAR-PDMS. ....	44
Tabela 8. Componentes voláteis de cubiu extraídos com a fibra PDMS. ....	49
Tabela 9. Componentes voláteis de cubiu extraídos com a fibra CAR-PDMS.....	52
Tabela 10. Quantidade total de picos detectados por fibra em coluna polar nas análises por CG-EM por frutos.....	54
Tabela 11. Principais classes químicas identificadas nos aromas dos três frutos estudados em duas fibras diferentes observadas nas análises por HS-SPM-GC-MS. Dados quantificados por normalização de área. ....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS

CAR-PDMS	Carboxen-Polidimetilsiloxano
CG-DIC	Cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização por chama
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas
CG-O	Cromatografia gasosa acoplada a olfatometria
CW-DVB	Carbowax-divinilbenzeno
C7-C30	Mistura de alcanos com 7 a 30 carbonos.
DVB-CAR-PDMS	Divinilbenzeno-Carboxen-Polidimetilsiloxano
DVB-PDMS	Divinilbenzeno/Polidimetilsiloxano
FID	Flame Ionization Detector
HS	Headspace
HS-SPME-GC-MS	Extração de headspace por microextração em fase sólida e análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
IR <sub>EXP</sub>	Índice de retenção experimental
IR <sub>LIT</sub>	Índice de retenção literatura
PA	Poliacrilato
PDMS	Polidimetilsiloxano
SDE	Destilação e extração simultânea
SPME	Solid Phase Micro Extraction

## RESUMO

A necessidade do conhecimento da composição dos voláteis em alimentos vem crescendo a cada ano, principalmente impulsionada pela indústria. As substâncias voláteis presentes em um alimento são importantes, pois são elas que conferem o seu aroma característico, que por sua vez contribui para o sabor e conseqüentemente pela atração pelo alimento. O sabor atrativo das frutas tropicais está estimulando o consumo destas frutas em todo o mundo e, devido a isso, o aroma e sabor destes frutos vêm chamando a atenção das indústrias, demonstrando o interesse na caracterização de cada uma delas. Tendo em vista esse grande interesse e o fato do aroma da maioria dos frutos exóticos amazônicos não terem sido estudados ainda, este trabalho teve como objetivo a caracterização do aroma de três frutos comestíveis adquiridos na região de Manaus: banana pacovan (*Musa paradisiaca* L), cajarana (*Spondias dulcis* Park) e cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal). Os componentes voláteis foram extraídos utilizando a técnica de microextração em fase sólida por “headspace” e a identificação foi realizada através de análises por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada com espectrometria de massas. Para a extração dos voláteis, dois tipos de recobrimento de fibra foram utilizados, CAR-PDMS e PDMS, que são normalmente utilizadas nas análises de voláteis. Os resultados obtidos para análise dos aromas de todos os frutos estudados mostraram que a quantidade de substâncias extraídas variou entre as fibras. Os resultados para a banana e para o cubiu apresentaram maior quantidade de componentes extraídos com a fibra PDMS, enquanto para a cajarana foi obtido com a fibra CAR-PDMS. Nos três frutos foram identificadas substâncias voláteis pertencentes à classe de álcoois, aldeídos e ésteres, que foi a principal classe encontrada em todas as análises, principalmente no cubiu. Terpenos foram identificados apenas no aroma da cajarana e ácidos carboxílicos apenas no aroma da banana pacovan.

## ABSTRACTS

The need to identify the volatile composition of food is growing every year, mainly driven by the industry. The volatile compounds present in food is very important because they are responsible for their characteristic aroma, which in turn contributes to the taste and consequently to the attraction for the food. The attractive taste of tropical fruits is increasing the consumption of these fruits worldwide, and hence the aroma and flavor of these fruits are getting attention of the industry. Considering this growing interest and the fact that the aroma of most amazonian fruits have not yet been studied, the aim of this study was the characterization of the aroma of three Amazon edible fruits consumed in Manaus region: banana pacovan (*Musa paradisiaca* L), cajarana (*Spondias dulcis* Park) and cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal). The volatile compounds were extracted by Headspace Solid Phase Microextraction technique and the components were separated and identified by high resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry. Two types of commercial SPME fibers were used, CAR-PDMS and PDMS, to compare their efficiency. The extraction capability for each fiber has varied, PDMS fiber was able to extract more components for banana and cubiu, whereas CAR-PDMS for cajarana. Alcohols, aldehydes and esthers were identified in all three fruits, and esthers were more present in cubiu. Terpenes were identified solely in cajarana and carboxylic acids were present only in banana pacova aroma.

## 1. INTRODUÇÃO

O sabor é uma resposta integrada das sensações do gosto e do aroma. A sensação do gosto é atribuída à presença de substâncias não voláteis nos alimentos, por exemplo, açúcares, sais, ácidos, limonina, que determinam as quatro sensações básica relatadas, respectivamente, como doce, salgado, azedo e amargo. A sensação do aroma, no entanto, é mais complexa, devido ao fato de o olfato humano poder discriminar entre milhares de substâncias voláteis, que são responsáveis pelo sabor característico dos alimentos (FRANCO, RODRIGUEZ-AMAYA, LANÇAS, 2004).

Ocasionalmente uma única substância é capaz de refletir o aroma aproximado de um produto e, neste caso, é chamado de **composto de impacto**. Contudo, na maior parte dos casos, o aroma é o resultado da combinação de várias substâncias que juntas interagem com os receptores da mucosa nasal e são interpretados pelo cérebro para criar a impressão sensorial típica para cada produto. As substâncias responsáveis pelo aroma são extremamente importantes para a indústria e são usados para a elaboração de diferentes produtos, comidas, bebidas e cosméticos para perfumes (BICAS *et al.*, 2011).

Dessa forma, o aroma de uma fruta é o resultado de uma mistura complexa também de classes de substâncias, como ésteres, alcoóis, aldeídos, cetonas, lactonas, terpenos, entre outras. O aroma também é um dos fatores essenciais para a avaliação da qualidade de uma fruta, onde os componentes voláteis desempenham um fator definitivo (XIAO-LEI *et al.*, 2008). A concentração dessas substâncias voláteis é geralmente baixa e pode ser afetada por diversos fatores ambientais (condições climáticas, solo, p.ex), genéticos (variedades) e tecnológicos (estágio de maturação, colheita, tratamento pós-colheita, armazenamento e condições de processamento) (RIU-ALMATELL *et al.*, 2004). O sabor atrativo de frutas tropicais está aumentando o seu consumo em todo mundo, fato esse que tem impulsionado também o interesse por aromas e sabores existentes nas frutas tropicais pela indústria,

crescendo também a necessidade de caracterizar os componentes voláteis destas frutas (FRANCO e JANZANTTI, 2005).

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 O que são aromas**

A aceitação dos alimentos está diretamente relacionada ao seu sabor. O sabor é principalmente uma resposta integrada das sensações do gosto e do aroma e é um fator decisivo na escolha e aceitação de alimentos (MIYAZAWA, 2009). O gosto é atribuído à presença de substâncias não voláteis nos alimentos, tais como açúcares, sais, limonina e ácidos, e essas substâncias determinam os quatro gostos básicos conhecidos como doce, salgado, amargo e ácido. O aroma, por sua vez, é bem complexo e é caracterizado pela presença de substâncias voláteis de diferentes classes químicas e com diferentes propriedades físico-químicas (FRANCO e JANZANTTI, 2004).

Na verdade, o aroma também é uma mistura das sensações de gosto e odor. Isto pode ser observado que, ao ficarmos resfriados fortemente, deixamos de perceber o gosto dos alimentos. Porém, pode-se perceber que as sensações de sabor estão perfeitamente normais, indicando que o que chamamos de gosto não se deve apenas ao sabor, mas também ao odor. Conseqüentemente, grande parte do sabor de um alimento é diretamente influenciada pelo seu aroma (RETONDO E FARIA, 2008).

### **2.2 Substâncias voláteis**

O aroma de uma fruta é o resultado de uma mistura complexa de ésteres, alcoóis, aldeídos, cetonas, lactonas, terpenos, entre outras substâncias voláteis. O aroma é um dos fatores essenciais para a avaliação da qualidade da fruta, onde as substâncias voláteis desempenham um papel fundamental (XIAO-LEI *et al.*, 2008). Apesar disso, a concentração

das substâncias voláteis é geralmente baixa e pode ser afetados por diversos fatores (variedade, condições climáticas, estágio de maturação), inclusive tecnológicos (colheita, tratamento pós-colheita, armazenamento e condições de processamento) (RIU-ALMATELL *et al.*, 2004).

O aroma de um produto é dado pela presença de moléculas voláteis. Às vezes, uma única substância volátil é capaz de refletir o aroma de um produto e, nesse caso, é chamada de substância de impacto, mas para a maior parte dos casos é a combinação de substâncias que permite a identificação sensorial (BICAS *et al.*, 2011).

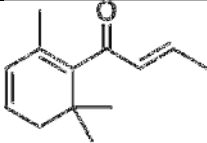
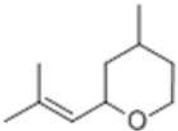
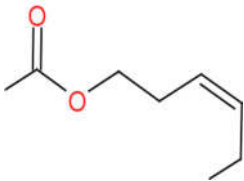
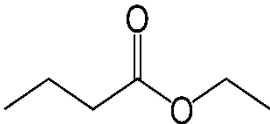
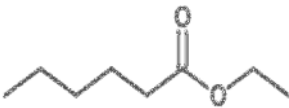

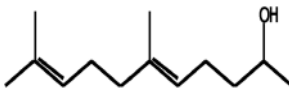
As rotas de formação das substâncias voláteis que formam os aromas envolvem reações enzimáticas, levando a componentes voláteis sulfurados, voláteis derivados de ácidos graxos, voláteis derivados de aminoácidos ramificados, terpenos e voláteis provenientes de fermentação. A geração enzimática de substâncias voláteis a partir de ácidos graxos é uma rota extremamente importante para a formação do sabor característico de frutas e verduras durante o amadurecimento. À medida que as reações ocorrem, o aroma muda com o tempo. Aldeídos e cetonas, por exemplo, podem ser convertidos em álcoois correspondentes, os quais apresentam aromas mais fortes (RODRIGUEZ-AMAYA, 2004).

Diferenças na composição dos voláteis de uma determinada fruta podem ser devidas à metodologia e/ou diferentes cultivares ou regiões geográficas. O uso do calor durante o processo de isolamento das substâncias voláteis pode também estimular modificações na composição química. Além disso, voláteis ligados podem ser liberados, sob condições drásticas, como aquecimento (FRANCO e JANZANTTI, 2005).

Portanto, o estudo de substâncias voláteis é um trabalho bastante complexo, pois além de apresentar diferentes propriedades químicas e estarem presentes em quantidades muito baixas, em geral, os voláteis são sensíveis à temperatura. Qualquer modificação na

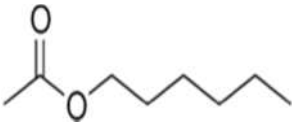
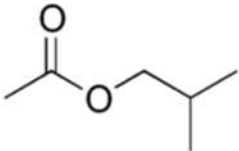
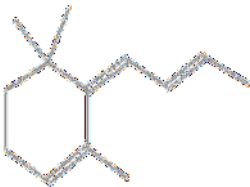
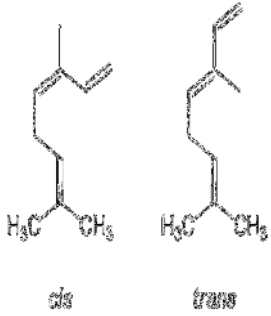
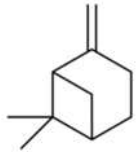

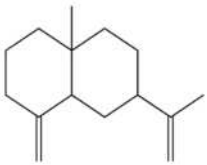
temperatura durante o preparo da amostra poderá causar reações químicas que irão modificar a composição volátil da amostra (RODRIGUEZ-AMAYA, 2004).

**Tabela 1. Principais aromas presentes em frutos exóticos tropicais (LOSEKAN, ABBAS, 2012).**

Substância	Estrutura	Aroma e ocorrência
beta- damascenona		Frutado, Doce Lichia, rambutan, maracujá amarelo, garcinia, carambola
cis-rosa		Florido, como rosa Lichia
Acetato de cis-3-hexenila		Frutado, Doce Mangostão, carambola
Butirato de etila		Frutado. Cupuaçu, goiaba da Costa Rica, durian, camu-camu
Hexanoato de etila		Frutado. Cupuaçu, goiaba da Costa Rica, maracujá amarelo, durian
Geraniol		Como rosa Lichia, carambola, mangaba, garcinia, evodia, maracujá amarelo
Aceto geraniol		Doce, frutado Maracujá amarelo



(continuação tabela 1)

Substância	Estrutura	Aroma e ocorrência
Acetato de hexila		Frutado Manga, mangostão
Acetato de isobutila		Frutado Cereja, lichia, rambutan
Megastigma-4, 6, 8-trienos		Como rosa, framboesa Carambola, maracujá amarelo, maracujá roxo
cis e trans Ocimeno		Frutado Pitanga, umbu-cajá, araçá, lichia, garcinia, longan, evodia, goiaba da Costa maracujá amarelo
beta-pineno		Madeira verde Garcinia, goiaba da Costa Rica, maracujá amarelo, pitanga, guabiroba, araçá, umbu-cajá, camu-camu
cis-5-tangerinol		Doce, floral Maracujá amarelo, maracujá roxo
beta-selineno		Frutado Goiaba da Costa Rica, guabiroba, pitanga, araçá

### 2.3 Métodos de extração

O processo de isolamento deve ser feito com a mínima manipulação do alimento para não acarretar mudanças na composição original das substâncias voláteis. A presença de substâncias não voláteis ou artefatos resulta numa matriz não representativa do verdadeiro aroma percebido pelo olfato, afetando a pesquisa do sabor. O alimento a ser estudado deve, então, ser manipulado o mínimo possível e com cautela (MIYAZAWA, 2009).

Dependendo do método de extração utilizado e da composição do alimento, terpenos menos voláteis podem aparecer na composição do aroma, assim como os elementos mais leves podem se perder (RETONDO E FARIA, 2008).

O isolamento dos voláteis é uma etapa necessária realizada antes da introdução da amostra em um instrumento analítico, com o objetivo de eliminar possíveis interferentes e ajustar a concentração acima do limite detectável. Para o isolamento de substâncias voláteis são conhecidas as abordagens de análise total, que compreende uma análise de todas as substâncias voláteis presentes no alimento; e a análise por “headspace”, que envolve apenas a análise da fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida ou sólida da amostra. O aroma de um alimento é mais bem refletido pela composição dos voláteis via “headspace”. (RODRIGUEZ-AMAYA, 2004).

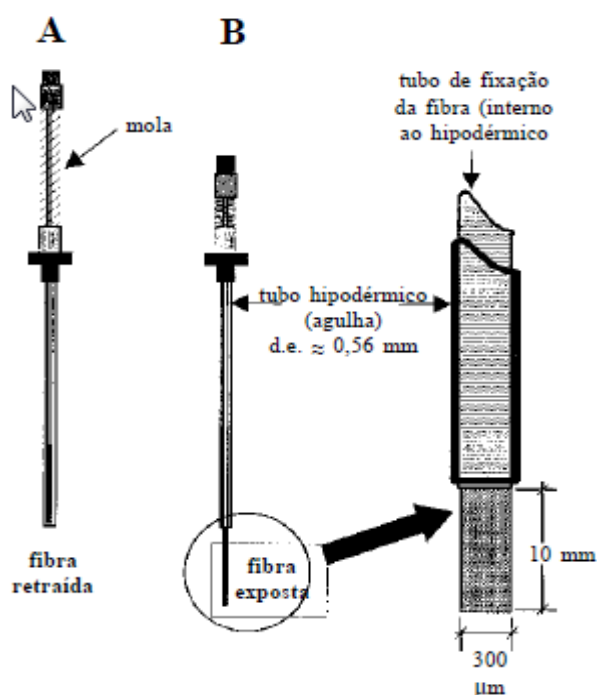
O isolamento de substâncias voláteis é uma etapa crítica, pois qualquer modificação causada na composição de voláteis da amostra nessa etapa inicial não mais poderá ser corrigida, por mais sofisticados que sejam os instrumentos utilizados nas etapas subsequentes (RODRIGUEZ-AMAYA, 2004). Dependendo do método de extração utilizado e da composição do alimento, terpenos menos voláteis podem aparecer na composição do aroma, assim como os elementos mais leves podem se perder (RETONDO E FARIA, 2008).

A qualidade de um método analítico pode ser atribuída à qualidade de suas etapas, juntamente com seus erros experimentais. No entanto, esta qualidade depende da técnica de

amostragem utilizada, com a qual se seleciona uma fração representativa da amostra primária na qual as substâncias químicas que a definem devem ser identificadas e quantificadas. A análise de matrizes na forma bruta não é comum, pois elas costumam ter e gerar interferências e incompatibilidades com equipamentos analíticos. Para isso, são empregados procedimentos de preparo da amostra, com os quais se procura isolar e concentrar os analitos em níveis adequados e obter um nível de limpeza da amostra de maneira que a análise química não seja comprometida (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

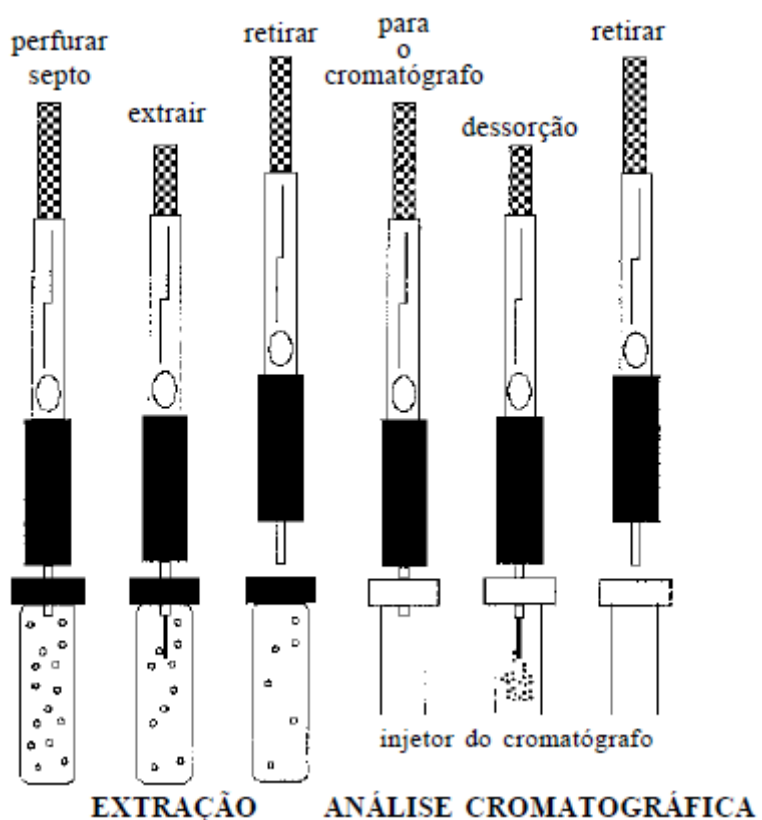
A técnica de microextração em fase sólida (“Solid Phase Microextraction” - SPME) é uma opção relativamente recente e foi introduzida pelo grupo do Prof. Dr. Januz Pawliszyn da Universidade de Waterloo e que tem como principais vantagens a simplicidade, rapidez e o baixo custo (PAUWLISZYN, 1990).

A Figura 1 mostra o dispositivo da fibra de SPME, que consiste de um bastão de fibra de sílica fundida recoberta com um filme fino de polímero ou de um sólido adsorvente. Não pode ser manipulada diretamente e é usado com o amostrador onde a fibra é presa ao êmbolo.



**Figura 1. Dispositivo da fibra SPME**  
Fonte: Valente & Augusto (2000)

A seqüência de procedimentos para realizar a extração e dessorção dos voláteis por SPME consiste em perfurar o septo do frasco de amostra utilizando a agulha com a fibra retraída e, em seguida expor a fibra para adsorção dos voláteis. Ao término do tempo de extração a fibra é retraída, a agulha é retirada e inserida no CG com exposição da fibra na sequência para dessorção dos voláteis (VALENTE e AUGUSTO, 2000).



**Figura 2. Processo de extração e dessorção de voláteis por SPME.**

Fonte: VALENTE e AUGUSTO, 2000.

A microextração em fase sólida tem sido considerada como um método potencialmente útil para a caracterização de substâncias voláteis de alimentos e principalmente, como método de rotina para verificar mudanças no aroma e sabor durante processamento (FRANCO e JANZANTTI, 2004).

É uma técnica de extração livre de solventes que pode ser usada para extrair analitos de matrizes sólidas e líquidas (RODRIGUEZ-AMAYA, 2004), e atualmente existem diversas fibras comercialmente disponíveis, que foram revisadas por Valente e Augusto em 2000 e apresentadas na tabela 2.

**Tabela 2. Descrição da aplicação sugerida para as fibras para SPME (VALENTE E AGUSTO, 2000).**

Tipo	Composição química	$L_f$ /mm	$\Delta T^b$	Aplicação sugerida
Não-polares	Polidimetilsiloxano (PDMS)	100;	200-270°C	Basicamente para compostos apolares.
		30;		
		7;	220-320°C	
Polares	Poliacrilato (PA)	85	220-310°C	Medianamente a altamente polares, como fenóis, pesticidas orgaforados. Cetonas,
	Carbowax/divinilbenzeno (CW/DVB)	65	200-260°C	álcoois. Voláteis de média a alta polaridade.
Bi-polares	PDMS-DVB	65	200-270°C	Voláteis e não voláteis de baixa a alta polaridade
	Carboxen-PDMS	75	-	Voláteis.

Antes de determinar o procedimento de extração dos voláteis foi realizada pesquisa bibliográfica com o objetivo de definir os parâmetros de análise que têm sido utilizados para a aplicação da técnica SPME para a análise de componentes voláteis de frutos. Alguns trabalhos considerados mais relevantes são mostrados na tabela 3.

**Tabela 3. Algumas condições utilizadas em trabalhos publicados envolvendo extrações por HS-SPME na análise de alguns frutos.**

Autor(es)	Fibra	Preparação da amostra	Extração	Frutos
Ceva-Antunes <i>et al</i> (2003)	DVB-CAR-PDMS, PDMS	2 g de amostra + 0,5 g NaCl em vial de 4 mL	1 h equilíbrio + 3 min adsorção + 2 min dessorção a 220°C	Taperebá
Augusto <i>et al</i> (2000)	PDMS, PA, CW-DVB, CAR-PDMS	1 g de amostra + 1 mL de solução saturada de NaCl em vial de 4mL	15 min equilíbrio a 60° C com agitação + 30 min adsorção + 5 min dessorção a 250° C	Cupuaçu, cajá, seriguela, graviola
Ong <i>et al</i> (2008)	PDMS, DVB-CAR-PDMS, PDMS-DVB	5 g de amostra em vial de 20 mL	30 min equilíbrio a 30°C + 10 min adsorção a 30°C com agitação + 5min dessorção a 250°C	Jaca
Pontes <i>et al</i> (2009)	PDMS-DVB, PDMS, CAR-PDMS	5 mL de amostra em vial de 10 mL	20min equilíbrio a 40° C + 10 min adsorção a 30° C + 3 min dessorção a 300° C	Maracujá
Oliveira <i>et al</i> (2010)	DVB-PDMS	8 mL de amostra em vial de 15 mL	5 min de equilíbrio a 40°C com agitação + 60 min adsorção a 40°C + 1 min dessorção a 250°C	Figo
Wang <i>et al</i> (2009)	DVB-PDMS	2 g de amostra + 0,6 g de NaCl em vial de 4 mL	Equilíbrio a 45°C com agitação + 30 min adsorção + 2min dessorção a 220°C	Pêssego
Figoli <i>et al</i> (2010)	CAR-DVB	2 g de amostra em um vial e 10 mL	30 min extração à temperatura ambiente + 3 min dessorção a 250°C	Kiwi

(continuação tabela 3)

Autor(es)	Fibra	Preparação da amostra	Extração	Frutos
Chin <i>et al</i> (2007)	DVB-CAR-PDMS	15 g de amostra + 5 g de NaCl em vial de 30 mL	15 min de equilíbrio a 30°C com agitação + 30 min adsorção + 5 min dessorção a 250°C	Durião
Solis-Solis <i>et al</i> (2007)	CAR-PDMS	5g de amostra + 5 mL solução saturada NaCl em vial de 20 mL	60 min de equilíbrio a 40°C + 20 min adsorção + 4 min dessorção a 250°C	Damasco
Williams <i>et al</i> (2005)	PDMS	Quatro frutos em vial de 250 mL	120 min de equilíbrio à temperatura ambiente + 45 min de extração + 5min dessorção à 250°C	Morango
Chen <i>et al</i> (2006)	PDMS	8 mL de amostra + 2,2 g NaCl em vial de 15 mL	30 min extração a 40°C + 10min dessorção a 250°C	Pêra
Guillot <i>et al</i> (2006)	PDMS, DVB- PDMS, CAR- PDMS	50 g de amostra em vial de 60 mL	40min de equilíbrio a 40°C + 20 min de extração + 4min dessorção à 250°C	Damasco
Coelho <i>et al</i> (2006)		50 g de amostra + 8 g de NaCl em em vial de 120mL	60min de equilíbrio a 40°C + 60min de extração + 15min dessorção à 250°C	Uva

## 2.4 Separação e identificação dos voláteis

A mistura complexa de substâncias voláteis obtida na etapa de isolamento requer a sua separação e, para isso, é necessária a aplicação de técnicas analíticas precisas. A cromatografia é um método de separação poderoso que encontra aplicação em vários ramos da ciência e compreende um grupo diversificado e importante de métodos que permitem separar componentes muito semelhantes de misturas complexas, que utilizando outros métodos essas separações seriam inviáveis (FRANCO e JANZANTTI, 2004; KUBOTA, 2007).

A cromatografia pode ser definida como um método de separação dos componentes de uma mistura através da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária, enquanto que a outra move-se através dela e, assim, os componentes de uma mistura que é submetida a esse processo são distribuídos, de tal forma que cada um deles pode ser seletivamente retido pela fase estacionária, resultando na sua separação. Dentre os diversos tipos de cromatografia encontrados na literatura, a cromatografia gasosa é utilizada para a separação dos compostos voláteis, normalmente extraídos previamente (KUBOTA, 2007).

A cromatografia gasosa pode ser acoplada a técnicas seletivas de espectroscopia e tem sido a técnica mais utilizada na identificação de substâncias voláteis presentes em alimentos. Por exemplo, se acoplada a um detector por espectrometria de massas, após a separação em coluna cromatográfica, as substâncias separadas são enviadas à fonte de íons, onde é bombardeada por elétrons de alta energia, normalmente conhecido por impacto eletrônico, onde são gerados íons, que são então acelerados num quadrupolo simples ou em *ion-trap* em direção ao analisador de massas, cuja função é separar os íons, de acordo com a razão massa/carga (LANÇAS, 1983).



Os íons identificados produzem um espectro de massas, que é um gráfico em que se mostram as intensidades relativas dos sinais correspondentes aos íons identificados com diferentes valores de massa/carga ( $m/z$ ), o qual é uma característica altamente individualizada das substâncias analisadas e do tipo de analisador empregado (KUBOTA, 2007).

Os espectros de massas são usados na identificação de uma grande variedade de substâncias orgânicas, nas quais as relações massa/carga obtidas podem ser transformadas em informação estrutural, a partir de estudos sobre mecanismos de fragmentação das substâncias (LANÇAS, 1983) e também podem ser comparadas a espectros de amostras padrão, armazenadas em bibliotecas informatizadas (FRANCO e JANZANTTI, 2004).

O analisador mais largamente utilizado na análise quantitativa de componentes voláteis é o detector de ionização de chamas (DIC), devido a larga faixa de linearidade, resposta estável e alta sensibilidade. Por outro lado, os espectrômetros de massas têm se tornado o equipamento padrão na análise qualitativa de óleos essenciais e aromas extraídos de plantas, em especial, os espectrômetros com ionização por impacto de elétrons (IE) e separação dos íons através de quadrupolo simples (linear).

O uso de tempos de retenções de cromatografia gasosa como um critério para a identificação de voláteis é um procedimento antigo. A complementação das retenções de cromatografia gasosa com a determinação de grupo funcional ou um conhecimento da classe da substância envolvida pode reforçar as atribuições de identificação. Uma das mais definitivas técnicas de análises disponíveis atualmente é oferecida pela combinação da cromatografia gasosa e a espectrometria de massas. O padrão de fragmentação do espectro de massas é muito característico e, quando combinado com um índice de retenção preciso, oferece uma poderosa ferramenta para a identificação de substâncias (JENNINGS e SHIBAMOTO, 1980).

A determinação dos índices de retenção, feita através da injeção de séries homólogas de substâncias, é uma ferramenta útil na identificação de substâncias desconhecidas. A série de padrões de referência normalmente é uma série homóloga de n-alcenos, mas ésteres metílicos de ácidos graxos, alcoóis ou outras séries homólogas podem ser empregadas. O índice de retenção de Kóvatz é calculado de acordo com a equação abaixo:

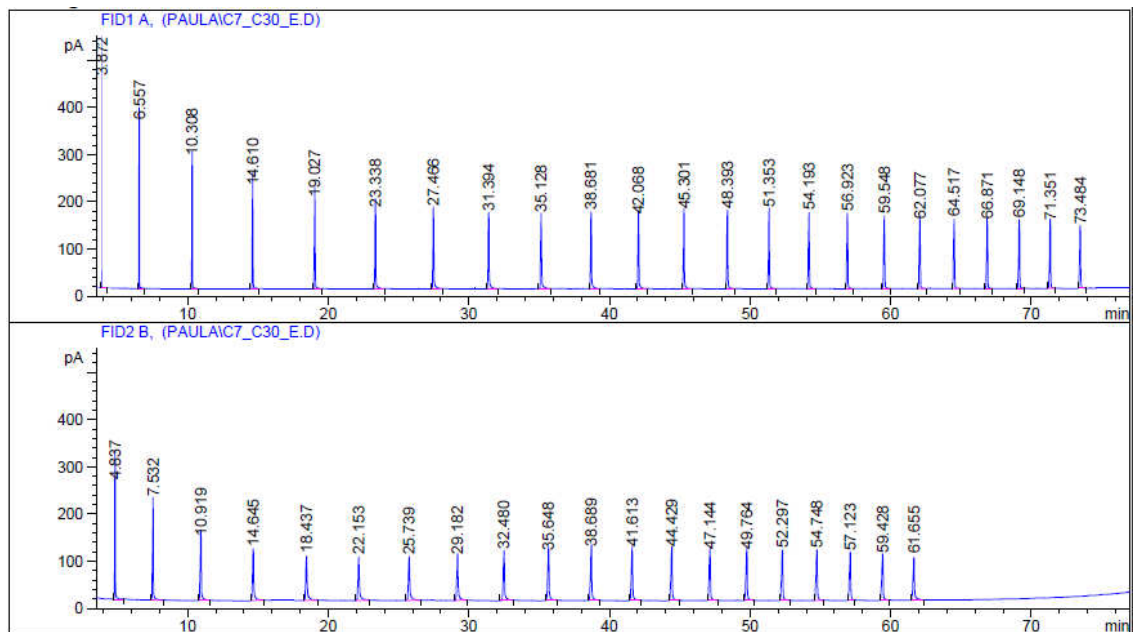
$$I = \frac{100z + 100(\log t'_{RX} - \log t'_{RZ})}{(\log t'_{R(Z+1)} - \log t'_{RZ})}$$

Onde, Z = n° átomos de C do alcano com menor peso molecular

$t'_{RX}$  = tempo de retenção do composto a identificar;

$t'_{RZ}$  = tempo de retenção do alcano com tempo de retenção menor que X;

$t'_{R(Z+1)}$  = tempo de retenção do alcano com tempo de retenção maior que X.



**Figura 3. Cromatogramas de uma amostra comercial de mistura de hidrocarbonetos (C7-C30) em coluna polar (FID2B) e apolar (FID1A) realizado em cromatógrafo gasoso acoplado com detector de ionização por chama.**

## **2.5 Frutos Amazônicos**

As frutas tropicais encontraram uma aceitação crescente especialmente nos mercados da Europa e dos Estados Unidos. Esse interesse crescente pode ser relacionado com a consciência nutricional pública e procura por um estilo de vida mais saudável, bem como pelos seus aromas exóticos (CEVA-ANTUNES *et al.*, 2003).

O aroma atrativo de frutas tropicais também está estimulando o interesse do consumo crescente em todo o mundo (FRANCO e JANZANTTI, 2005). No Brasil, especialmente na região amazônica e no Nordeste brasileiro, existe uma diversidade natural de frutas com sabores distintos, muitas das quais consideradas exóticas, apresentando diferentes aromas, que necessitam da caracterização dos seus constituintes voláteis, representando uma área promissora para pesquisa em aroma. Entretanto, os aromas da maioria destas frutas ainda não foram caracterizados (FRANCO e SHIBAMOTO, 2000).

### 2.5.1 Banana pacovan (*Musa paradisiaca* L – Musaceae)

A bananeira é uma cultura muito antiga e também é muito importante na alimentação de milhões de pessoas do mundo inteiro. Sua região de origem, bem como a sua classificação botânica, ainda é assunto para muita discussão. Sua classificação botânica talvez jamais será satisfatoriamente esclarecida em razão de sua complexidade. Todas as espécies de bananas comestíveis hoje conhecidas resultaram do cruzamento entre duas espécies selvagens, ou seja, têm origem bi-específica. Por essa razão, o nome científico correto de uma variedade qualquer de banana é complicado. Por exemplo, a banana “pacovan”, “pacovão”, “comprida” ou “pacovi” é *Musa* X *paradisiaca* (CAVALCANTE, 1996).

Tipicamente tropical, a bananeira é uma das principais frutas de consumo popular no Brasil. Se adapta a vários tipos de solos, porém, é nos solos areno-argilosos, férteis, profundos, ricos em matéria orgânica e em cálcio e magnésio que ocorrem a maior aptidão e capacidade produtiva. A banana pacovan (*Musa paradisiaca*) é resultante de uma mutação da prata. Sua árvore possui porte alto de 6 a 7 metros. Apresentam cachos cônicos, com peso de 16 Kg e 7,5 pencas, em média (RIBEIRO e CRUZ, 2012).

Os frutos da bananeira são grandes e possuem quininas salientes e casca grossa. Pesam cerca de 122 g, com 30 cm de comprimento e apresentam sabor menos intenso quando comparado ao sabor da banana prata. Um dos lados é achatado, tem casca amarelo-escura com manchas pretas quando maduras e polpa bem consistente, de cor rosada e textura macia e compacta e é mais rica em amido do que açúcar, sendo ideal para cozinhar, assar ou fritar (CEPLAC 2014).



**Figura 4. Banana pacovan: árvore e fruto.**

Fonte: [www.informacaonutricional.blog.br](http://www.informacaonutricional.blog.br)

Não foram encontrados estudos de aromas específicos para a banana pacovan. No entanto, foram encontrados alguns trabalhos referentes a outras espécies de bananas. MIRANDA *et al.* (2001) estudaram o aroma de banana passa (um tipo de banana processada industrialmente mais consumida no Brasil) obtidas de São Paulo. Ela é obtida através da desidratação da *Musa cavendishii* c.v. *nanica* também conhecida como banana d'água. Nesse trabalho, após o preparo da amostra, os componentes voláteis foram extraídos utilizando *headspace* estático e as análises foram realizadas por CG-O-multidimensional-MS utilizando coluna polar. As avaliações sensoriais mostraram que as amostras processadas de banana-passa mostraram notas de frutas doces, associadas com algumas notas de caramelo, ácidas e fermentadas. A aplicação da GC-O ao *headspace* estático revelou 10 regiões ativas de odor à banana passa, sendo que a região de odor mais ativa mostrou nota muito doce e ligeiramente frutada. Dez substâncias foram identificadas como potenciais para a contribuição do aroma de banana passa: 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona, ácido isovalérico, butanoato de etila, 2-metilpropan-1-ol, 3-metilbutan-1-ol, (Z)-3-hexen-1-ol, heptan-2-ol, 3-nonen-2-ol, eugenol e cinamato de etila. Em bananas naturais, 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona não foi detectado.

PONTES *et al.* (2012) estudaram bananas maduras dos cultivares Dwarf Cavendish (DC), Prata (BP), Ouro (BO), Maçã (BM) e Platano (BP), crescidas na ilha Madeira (Portugal). A extração dos voláteis foi realizada através da técnica SPME e foram testadas as fibras de Polidimetilsiloxano (PDMS), Divinilbenzeno/Polidimetilsiloxano (DVB/PDMS), Carboxen/Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS) e Poliacrilato (PA) para a adsorção dos voláteis. A escolha da fibra a ser utilizada foi realizada com base na soma das áreas dos picos dos analitos e a fibra que apresentou melhor desempenho para os componentes voláteis de banana foi a fibra DVB/PDMS e, por isso, todas as análises foram realizadas com esta fibra e em coluna polar. Após as análises de todos os cultivares foram observados que, entre outras classes de metabólitos, foram identificados ésteres etílicos, acetatos, ésteres isoamílicos, alcoóis e fenóis.

SHIOTA (1993) estudou o aroma de banana do cultivar Deliciosa (híbrida entre Filipinas e Taiwan). Os voláteis foram extraídos por Destilação e Extração Simultâneas (“Simultaneous Distillation and Extraction” - SDE) e foram analisados por CG-DIC e CG-EM, ambos em coluna apolar. A identificação dos voláteis foi confirmada através da comparação dos índices de retenção experimentais e espectros de massas com os padrões de referência. O principal volátil encontrado foi pentan-2-ona (23.3%). Outros componentes principais encontrados foram os ésteres, sendo os mais comuns 3-metilbutila (isoamila) e 2-metilpropila (isobutila). Ésteres menos comuns de pentan-2-ol, hexan-2-ol, hept-4-en-2-ol, oct-4-en-1-ol e oct-5-en-1-ol também foram detectados.

Enquanto o estudo de PONTES *et al.* (2012) demonstrou ao todo sessenta e oito substâncias voláteis foram identificadas nos cultivares de bananas estudado, SHIOTA (1993) identificou cinquenta e nove substâncias voláteis no cultivar Deliciosa.

No trabalho de PONTES *et al.* (2012) a maior quantidade de metabólitos voláteis foi obtida nos cultivares Prata e Maçã, seguidas por Dwarf Cavendish e Ouro. Bananas do

cultivar Plantano foi o cultivar com a menor quantidade de voláteis. Dentre todas as substâncias voláteis identificadas, somente quatro foram encontradas como comuns dentre os cultivares estudados: hexanal, acetato de isoamila, 2-metil-3-metilbutil propanoato e 3-metil-3-metilbutil butirato. O acetato de isoamila, considerado como metabólito de impacto no aroma de bananas, é uma das substâncias presente em grandes quantidades, principalmente nos cultivares Dwarf Cavendish e Plantano. O cultivar Platano é caracterizado pelos níveis elevados de alcoóis superiores (54,6%), enquanto todos os outros cultivares possuem majoritariamente ésteres etílicos: cultivar Maçã (90,1%), Prata (86,5%), Dwarf Cavendish (80,9%) e Ouro (51,2%). Alguns metabólitos identificados nos cultivares de bananas estudados têm sido reportados como substâncias comuns de diversas variedades de bananas, como acetato de butila, hexan-1-ol, butirato de 3-metilbutila, butirato de hexila, butirato de 1-metilhexila, butirato de 3-metilbutila, ácido octanóico, 3-metilbutan-1-ol, eugenol, butan-1-ol, hexanal, acetato de isobutila, pentan-2-one, acetato de isoamila e butirato de isoamila (PONTES *et al.* 2012). De acordo com alguns autores, o aroma de banana foi associado com metila, 3-metilbutila, 2-metilpropila e ésteres isoamílicos de ácidos acético, propanóico e butanóico. Porém, a fração volátil dos cultivares Cavendish, Prata, Ouro e Maçã tem como componente majoritário o butirato de 3-metilbutila, representando 28,3%, 37,8%, 50% e 34,5%, respectivamente, da área total dos picos enquanto o acetato de isoamila representa o nível mais elevado em bananas do cultivar Plantano, 27,6%.

Em comparação com cultivares de banana de outras origens geográficas, algumas diferenças podem ser observadas. MIRANDA *et al.* (2001) identificou butanoato de etila como substância de impacto do cultivar Deliciosa. PONTES *et al.* (2012) identificaram butirato de 3-metilbutila como o metabólito mais abundante nos cultivares Dwarf Cavendish, Prata e Maçã enquanto acetato de isoamila é o volátil mais abundante no cultivar Plantano. SHIOTA (1993) identificou pentan-2-ona (23.3%) como substância volátil principal no

cultivar Deliciosa. Eugenol foi reportado em bananas da Espanha, Filipinas e América Latina (PONTES *et al.*, 2012).

### 2.5.2 Cajarana (*Spondia dulcis* Park – Anacardiaceae)

A cajarana (*Spondia dulcis* Park), pertencente à família Anacardiaceae, é uma fruta exótica originária das Ilhas da Polinésia introduzida no Brasil supostamente através da Caiena, e cultivada em pomares domésticos, principalmente no Norte e Nordeste (LORENZI *et al.*, 2006; CAVALCANTE, 1996).

Árvore pequena de forma irregular, ramos alongados com tufos de folhas nas extremidades. Folhas alternadas, compostas, com 11-17 pares de folíolos. O fruto é uma drupa elipsóide ou quase arredondada, 6-10 cm de comprimento e 5-9 cm de diâmetro; casca amarelo-ouro na maturidade, polpa sucosa, agridoce e fortemente aromática; caroço revestido de projeções fibrosas com cerca de 5 sementes (LORENZI *et al.*, 2006; CAVALCANTE, 1996).



**Figura 5. Cajarana: árvore e fruto**

Fonte: [www.cajaranamix.xpg.uol.com.br](http://www.cajaranamix.xpg.uol.com.br); [www.weblaranja.com](http://www.weblaranja.com)

Nenhum estudo de aromas sobre a cajarana foi encontrado. Entretanto estudos sobre os voláteis de outros frutos do mesmo gênero e de outros gêneros da mesma família da



cajarana foram encontrados e os resultados foram utilizados como comparativos aos resultados do estudo realizado com a cajarana.

CEVA-ANTUNES *et al.* (2003) estudaram o aroma de taperebá e cajá (*Spondias mombin* L.). Os voláteis foram extraídos por SDE e SPME e analisados por CG-DIC e CG-EM em coluna apolar. As substâncias foram identificadas de acordo com os índices de retenção e os espectros de massas obtidos. Para a extração realizada através da técnica SDE, foram identificadas quarenta e seis substâncias do taperebá e quarenta e duas do cajá. As substâncias majoritárias encontradas na fração volátil de taperebá foram mirceno (38%), alfa-terpineol (5.1%), Z-cariofileno (4.9%) e butirato de butila (4.1%). Z-cariofileno (13.2%) foi a substância majoritária encontrada na fração volátil de cajá. Utilizando a técnica SPME foram identificadas quarenta e oito substâncias voláteis do taperebá e quarenta e sete substâncias voláteis do cajá, sendo que os hidrocarbonetos terpênicos foram predominantes nos dois frutos. (E)-cariofileno (18,7%) foi a substância majoritária no taperebá e mirceno (41.1%) foi a substância majoritária no cajá. Entre os ésteres, o mais abundante foi o butirato de etila (10%) e hexanoato de etila (7%) no taperebá e hexanoato de etila (4,9%) e butirato de butila (3,9%) no cajá. Entre os ésteres, os mais abundantes no taperebá foram butirato de etila (10%) e hexanoato de etila (7%) e no foram cajá hexanoato de etila (4,9%) e butirato de etila (3,9%). Vale ressaltar que as extrações utilizando a técnica SPME foram realizadas com as fibras DVB/CAR/PDMS e PDMS e os resultados mostraram que ao utilizar a fibra PDMS foram extraídas poucas substâncias e o percentual de hidrocarbonetos aumentou e ocorreu uma extração mais pobre em ésteres.

GERBARA *et al.* (2011) estudaram as substâncias voláteis presentes nas folhas e frutos de *Mangifera indica* var. coquinho (Anacardiaceae). As extrações dos voláteis foram realizadas através das técnicas de hidrodestilação e SPME e as análises foram realizadas por CG-EM utilizando coluna apolar. Foram identificadas, ao total, cem substâncias das folhas e

frutos através das duas técnicas utilizadas. As substâncias majoritárias encontradas nos frutos imaturos foram terpinoleno, alfa-gurgeneno, alfa-humuleno e E-cariofileno; e nos frutos maduros foram terpinoleno, E-cariofileno, alfa-gurgeneno e alfa-humuleno. O fenilpropanóide, p-cimen-8-ol e hexadecanol foram identificadas como substâncias majoritárias somente por hidrodestilação nos frutos imaturos e maduros, respectivamente.

MALO *et al.* (2011) estudaram o aroma de três cultivares de manga, *Mangifera indica* L. (Anacardiaceae), crescidas no México: Amate, Ataulfo e Coche. Os voláteis foram analisados por CG-EM utilizando coluna apolar e a identificação foi realizada com relação aos tempos de retenção e espectros de massas de cada substância extraída. No total vinte e quatro, vinte e duas e dezenove substâncias foram identificadas nos cultivares Amate, Ataulfo e Coche, sendo dezoito comuns aos três cultivares. No cultivar Amate as substâncias mais abundantes foram mirceno, alfa-pineno, beta-selineno e trans-beta-ocimeno, no cultivar Ataulfo as substâncias mais abundantes foram 3-careno, beta-selineno, terpinoleno e alfa-pineno e no cultivar Coche as substâncias majoritárias foram 3-careno, beta-selineno, terpinoleno e limoneno.

Segundo GERBARA *et al.* (2011), os resultados utilizando a técnica SPME mostraram um maior número de substâncias extraídas das folhas e frutos em estágios diferentes de maturação quando comparados os resultados utilizando a técnica de hidrodestilação. Além disso, os resultados das extrações por SPME mostraram haver maior extração de monoterpenos enquanto os resultados das extrações por hidrodestilação mostraram-se mais propensos a perder essas substâncias durante os procedimentos analíticos. Por outro lado, a hidrodestilação é capaz de extrair monoterpenos e sesquiterpenos oxigenados, os quais não foram identificados por SPME. Substâncias oxigenadas como terpineol, carotol, guaiol, alfa-cadinol, óxido de cariofileno e epóxido de humuleno foram detectadas somente por hidrodestilação.

### 2.5.3 Cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal – Solanaceae Juss)

O cubiu é um fruto que pertence à família Solanaceae. Ainda pouco cultivado, é encontrado no estado silvestre em seu habitat natural, na Amazônia Ocidental brasileira. É tolerante a pragas, doenças e solos ácidos de baixa fertilidade. O cubiuzeiro é um arbusto e pode alcançar até 2 m de altura, preferindo a meia-sombra quando jovem. O caule é curto, tormentoso, com coroa foliar densa e espalhada (RABELO, 2012; LORENZI et al., 2006).

As folhas são simples, peludas e apresentam disposições alternadas. Possui flores sésseis, agrupadas em número de 5 a 8 em racemos axilares curtos, formadas de 5 a 6 meses após o plantio. Os frutos são bagas com tamanho e peso variando entre as variedades, sendo que as dimensões geralmente variam de 4 a 7 cm de comprimento por 4 a 6 cm de diâmetro. A casca é grossa com superfície lisa e fácil de ser removida. Possuem forma globosa a ovóide na maioria das variedades e cilíndrica na minoria. No início da maturação os frutos apresentam coloração amarela e no final laranja-vermelha. A polpa possui coloração amarelo-clara e consistência fibrosa e succulenta. O consumo na forma *in natura* é pouco apreciado, no entanto, pode ser consumido processado sob a forma de sucos, doces, geléias e compotas e como condimento para refeições constituídas principalmente de peixes ou de frangos (RABELO, 2012; RIBEIRO e CRUZ, 2012).



**Figura 6. Cubiu: árvore e fruto.**

Fonte: RABELO, 2012.

FAJARDO *et al.* (2005) também estudaram os voláteis de cubiu, porém foi aplicada a técnica de extração líquido-líquido para o isolamento dos voláteis e as análises foram realizadas por CG-EM. Os resultados mostraram como substâncias majoritárias dos voláteis 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, salicilato de metila, (E)-3-hexen-1-ol, ácidos benzóico, cinâmico, octanoico e decanoico e lactonas.

DURANT *et al.* (2013) estudaram os voláteis de duas variedades de outra espécie de solanácea, a *Solanum betaceum*, do Panamá. Para a extração dos voláteis foi utilizada a técnica SPME e foram utilizadas as fibras CAR/PDMS, PDMS/DVB e DVB/CAR/PDMS. As análises foram realizadas em CG-EM utilizando coluna apolar. As substâncias foram identificadas através da comparação dos índices de retenção e espectros de massas com os dados disponíveis na literatura. Com relação às fibras utilizadas a fibra DVB/CAR/PDMS foi a que apresentou o maior número de substâncias extraídas quando comparada às duas outras utilizadas. Setenta substâncias foram identificadas, sendo cinquenta e oito na variedade *golden-yellow* e trinta e três na variedade *reddish-purple*. O aroma da variedade *golden-yellow* é caracterizado por terpenoides (33%) e ésteres (32%), enquanto para a variedade *reddish-purple*, terpenoides (30%) e aromáticos (29%) são os responsáveis pelo aroma.

FORERO *et al.* (2014) estudaram os voláteis presentes em *Solanum quitoense* (Solanaceae), uma outra espécie de aroma intenso cultivada nas florestas Andinas. Os voláteis foram analisados por CG-O e CG-EM e 24 substâncias foram identificadas. As substâncias que apresentaram maior fator de diluição de aroma foram 3-hexenal, ácido butanóico, benzoato de metila, butanoato de etila e hexanoato de metila.

Dentre os voláteis identificados para *reddish-purple*, foi detectada uma grande quantidade de naftaleno. Já para *golden-yellow*, alfa-terpineol foi a substância principal encontrada; porém, não está presente na fração volátil da outra variedade estudada. Os

aldeídos representam um grupo muito importante identificado para as duas variedades, enquanto a contribuição de álcoois, cetonas e lactonas é pequena (DURANT *et al.*, 2013).

O Brasil tem uma abundância natural de frutas com formatos e sabores exóticos, distintos e atraentes para o consumidor estrangeiro. No entanto, a caracterização química dos aromas para a maioria dessas frutas ainda não foi realizada. O interesse da indústria de alimentos por esses aromas exóticos e distintos tem se concentrado especialmente nas regiões Norte e Nordeste do Brasil (FRANCO e SHIBAMOTO, 2000).

Por essa razão e considerando a importância do conhecimento de aromas de frutas exóticas da região Amazônica, este trabalho teve como objetivo a caracterização dos componentes voláteis de três espécies de frutas regionais comercializadas nas feiras de Manaus (AM) empregando metodologia moderna de extração e análise HS-SPME-GC-MS.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral**

Caracterizar a composição química dos aromas presentes em três frutos amazônicos empregando a metodologia de extração HS-SPME-GC-MS.

#### **3.2 Específicos**

- Realizar a extração dos aromas pela técnica de HS-SPME com duas diferentes fibras;
- Identificar as substâncias voláteis presentes nos aromas extraídos pela técnica de CG-EM;
- Comparar os resultados obtidos dos aromas extraídos por dois tipos de fibras.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Obtenção do material**

As amostras foram todas adquiridas em mercados locais de acordo com a disponibilidade. Os frutos de banana pacovan foram adquiridos em março de 2013, oriundo de Eirunepé. Já os frutos de cajarana e cubiu foram todos adquiridos em fevereiro de 2014 em uma das barracas próximas à região da Ponta Negra.

### **4.2 Processamento**

Foi realizada a triagem dos frutos e somente os frutos em bom estado foram utilizados. Em seguida, foram armazenados em freezer a  $-20^{\circ}\text{C}$  até o seu processamento.

Antes de realizar as análises, os frutos foram retirados do freezer e deixados à temperatura ambiente até o seu descongelamento. Antes de fazer a amostragem, os frutos foram lavados em água corrente e secos.

### **4.3 Extração por HS-SPME**

De cada espécie estudada, as polpas e as cascas foram trituradas juntas e cerca de 5 g dessa mistura foi colocada em um vial do tipo de “headspace” de 20 mL. Foram adicionados 1,5 g de NaCl e, em seguida, o vial foi lacrado. O material foi colocado em um banho-maria com temperatura ajustada eletronicamente a  $50,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , com agitação constante, durante 15 minutos, denominado de tempo de equilíbrio. Após esse período, um dispositivo de SPME foi inserido no vial contendo a amostra e a fibra foi exposta na parte superior (“headspace”) do vial, a fim de adsorver os componentes voláteis.

As extrações componentes voláteis dos frutos foram realizadas pela técnica de microextração em fase sólida (SPME) em “headspace” utilizando as fibras Polidimetilsiloxano (PDMS) e Carboxen-PDMS (PDMS-CAR) da Sigma-Aldrich. Nas

análises realizadas por CG-DIC, os voláteis de todos os frutos foram extraídos por dois tipos de fibras: uma para substâncias apolares, Polidimetilsiloxiano (PDMS), e outra para substâncias de baixa a alta polaridade, Carboxen-PDMS (CAR-PDMS). Com relação às análises realizadas por CG-EM os voláteis dos frutos foram extraídos somente utilizando a fibra CAR-PDMS em razão da pouca quantidade de material disponível para realizar as análises.

As fibras de SPME sofreram um tratamento prévio de limpeza e ativação, que consistiu em submeter às fibras ao processo de condicionamento no injetor do cromatógrafo gasoso Agilent modelo HP 6890 plus por 60 min a 250° C e em seguida foram utilizadas nos processos de extração em “headspace” por adsorção dos voláteis por um período de 20 minutos. Em seguida, as fibras foram então retraídas e imediatamente inseridas no injetor do cromatógrafo gasoso para injeção por dessorção térmica por 2 minutos a 220°C.

#### **4.4 Análise por CG-EM**

A identificação dos componentes voláteis extraídos pela técnica de “Headspace-SPME” foi realizada por meio de análises por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM), com cálculo dos índices de retenção e pela análise dos espectros de massas obtidos comparados com as bibliotecas disponíveis (Adams e NIST 2.0).

As análises por CG-EM foram realizadas em um equipamento Thermo Scientific. O cromatógrafo gasoso, modelo Trace GC Ultra, estava equipado com coluna capilar polar ZB-FFAP (dimensões de 60 m x 250 µm e filme de 0,25 µm). A programação de temperatura do forno para a coluna foi: temperatura inicial de 33° C seguida de rampa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup> até 264° C, com tempo de análise de 77 min. As temperaturas do injetor e da linha de transferência foram de 220° C e 275° C, respectivamente. O injetor com um “liner”



específico para análises por SPME foi programado no modo “splitless+purge”, com gás programado a 20 KPa por 2 min. O gás de arraste, hélio com pureza 5.0, foi programado a 2,5 mL.min<sup>-1</sup> no modo de fluxo constante. O detector de espectrometria de massas, modelo DSQ-II (quadrupolo simples), foi operado em modo positivo, com ionização por impacto eletrônico a 70 eV, com fonte de íons a 200° C. A detecção foi realizada no modo de varredura “Full Scan” (40 a 400 m/z) com velocidade de 1,34 scans/s.

Os componentes separados e identificados em cada coluna tiveram os seus tempos de retenção convertidos em seus respectivos Índices de Retenção de Kóvats (IR) com o auxílio de uma série homóloga de alcanos de C7 a C30, solubilizada em hexano, e injetada nas mesmas condições das amostras e empregando-se a equação abaixo que relaciona os tempos de retenções dos componentes de interesses com os tempos de retenção dos n-alcanos eluídos antes e após.

$$I = \frac{100z + 100(\log t'RX - \log t'RZ)}{(\log t'R(Z+1) - \log t'RZ)}$$

X - tempo de retenção do componente de interesse

X<sub>Z</sub> - tempo de retenção do n-alcano eluído imediatamente antes dele

X<sub>(Z+1)</sub> - tempo de retenção do alcano eluído imediatamente após ele

Equação1. Equação para cálculo de valores de Índices de Retenção de Kovatz.

Após a conversão dos dados de tempo de retenção em índices de retenção empregando a equação acima, a identificação dos componentes presentes foi realizada através da comparação dos índices de retenção obtidos experimentalmente com os publicados na literatura (Adams 2009, Welke 2012, Viegas 2007, Jennings e Shibamoto 1980), tanto em coluna polar como em coluna apolar.

O índice de Kovatz foi aplicado para a conversão dos dados obtidos em índices de retenção, porque a maior parte dos dados existentes na literatura foi publicada por Jennings & Shibamoto (1980), embora o índice aritmético desenvolvido por Van den Dool and Kratz (1963) seja mais apropriado em análises envolvendo gradiente linear de temperatura.

A identificação dos componentes presentes foi confirmada através das análises por CG-EM, onde os espectros de massas obtidos foram comparados aos espectros existentes nas bibliotecas da National Institute of Standards and Technology (NIST, versão 2.0), Adams e outra criada pelo próprio grupo de pesquisa no equipamento utilizado.

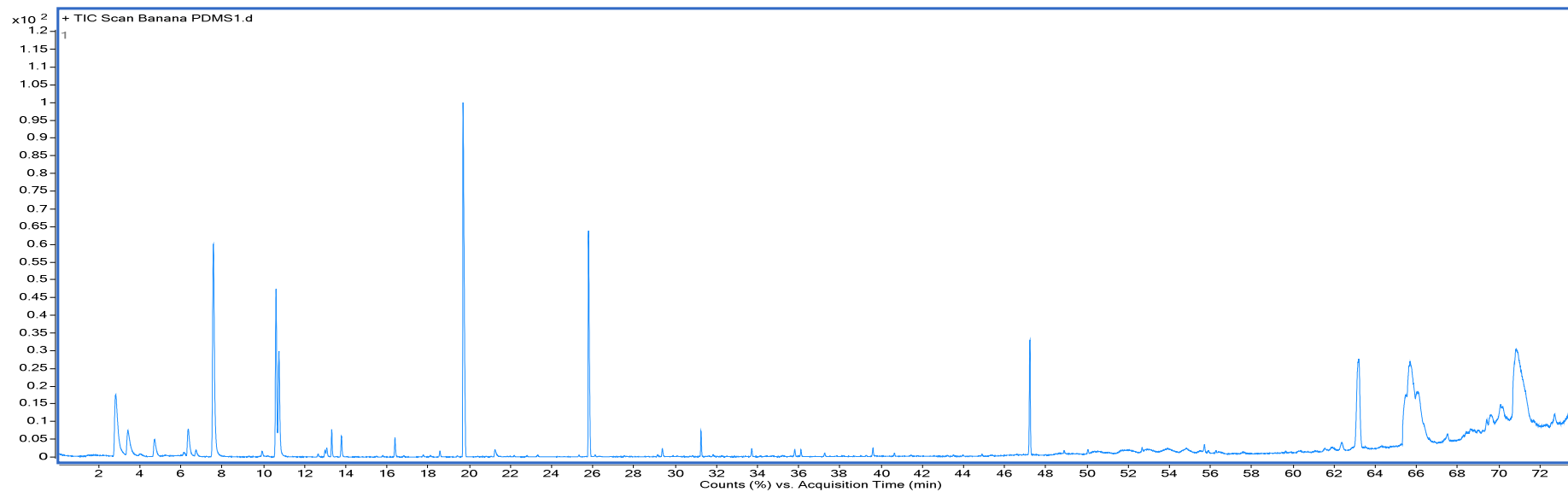
## 5. RESULTADOS

Para esse trabalho foram empregadas fibras de SPME do tipo PDMS e CAR-PDMS (Supelco) e vials novos, sem uso prévio de 20 mL (Supelco). Foi empregado 1,5 g de NaCl para facilitar a evaporação dos componentes voláteis. O tempo de equilíbrio adotado foi de 15 min a 50° C, o tempo de adsorção foi de 20 min; enquanto que o tempo de dessorção da amostra de 2 min a 220° C.

### 5.1 Banana pacovan (*Musa paradisiaca* L – Musaceae)

#### 5.1.1 Amostra de banana pacovan extraída com fibra do tipo PDMS e analisada por CG-EM

Os resultados obtidos para a banana para a extração feita com a fibra PDMS e analisado em coluna polar mostram que os picos mais intensos estão presentes até, aproximadamente, os 26 minutos de análise. Outros picos menos intensos são observados após esse tempo, como mostrado na figura 7.



**Figura 7. Cromatograma de ions totais dos componentes voláteis de banana pacovan extraídos com a fibra PDMS e analisados por CG-EM em coluna polar (ZB-FFAP 60 m x 250  $\mu\text{m}$  e filme de 0,25  $\mu\text{m}$ ). Programação do forno: temperatura inicial de 33° C seguida de rampa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup> até 264° C. Temperaturas do injetor e da linha de transferência: 220° C e 275° C, respectivamente. Gás de arraste: hélio, pureza 5.0, a 2,5 mL.min<sup>-1</sup> no modo de fluxo constante. O detector de espectrometria de massas foi operado em modo positivo, com ionização por impacto eletrônico a 70 eV, com fonte de íons a 200° C. A detecção foi realizada no modo de varredura “Full Scan” (40 a 400 m/z) com velocidade de 1,34 scans.**

Após a obtenção dos tempos de retenção dos picos detectados foi realizado o cálculo de índice de retenção de cada um deles e os valores obtidos foram comparados com a literatura. Adicionalmente, o espectro de massas de cada um dos picos foi obtido e comparado com a biblioteca de dados para confirmação dos dados obtidos. As informações obtidas são mostradas na tabela 4.

**Tabela 4. Componentes voláteis de banana pacovan extraídos com a fibra PDMS e identificados por CG-EM.**

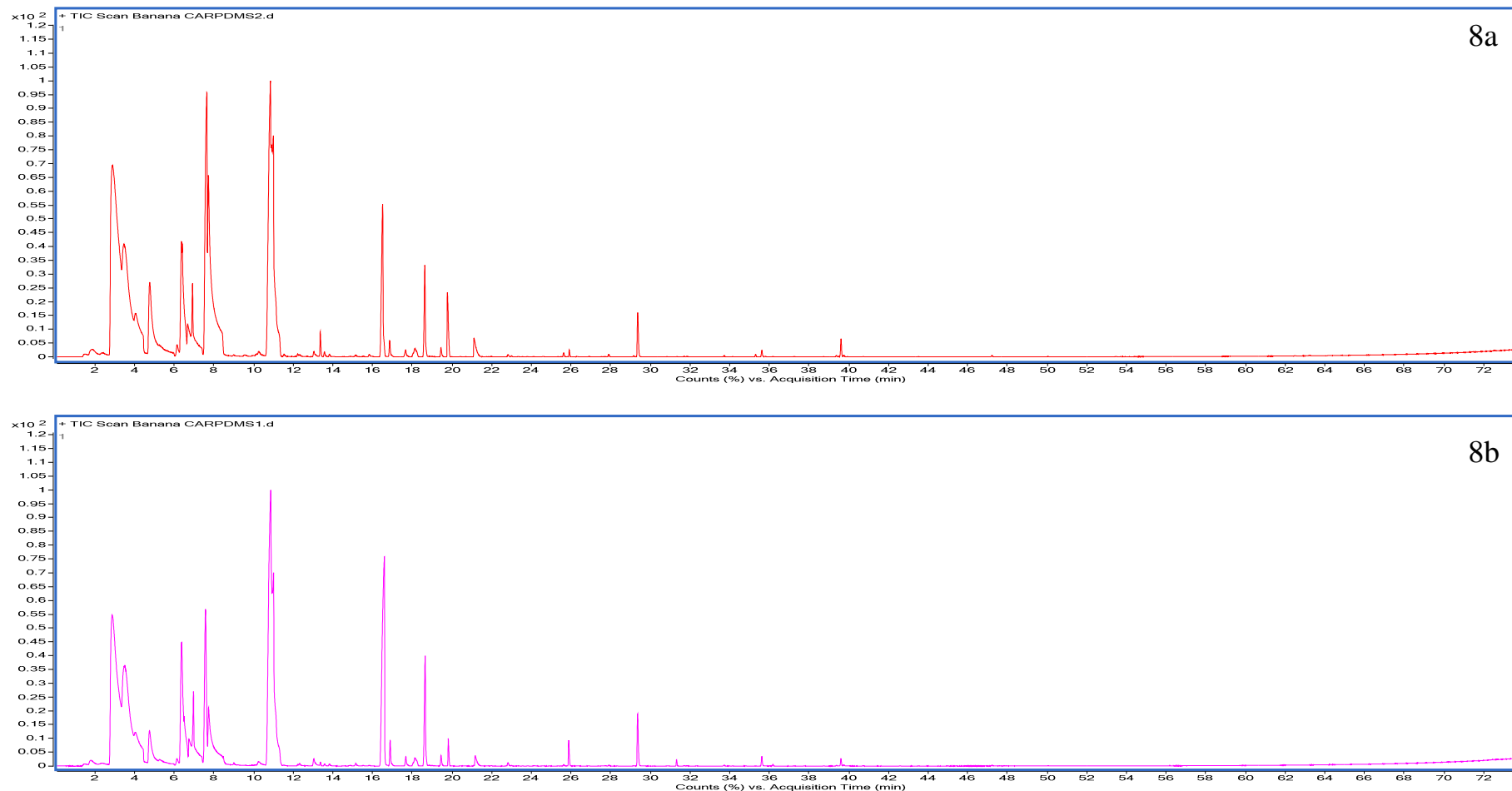
$t_R$ (min)	Substância identificada	Match (%)	Area %	IR <sub>Exp</sub>	IR <sub>Lit</sub>
2,83	Acetato de etila	92,5	11,98	NI	NI
3,42	Etanol	82,5	5,12	1013	972
4,72	Acetato de isobutila	91,2	2,28	1079	1047
6,15	NI	-	0,4	NI	NI
6,35	Hexanal	74,5	3,44	1137	1084
6,73	Isobutanol	86,2	0,68	1147	1116
7,57	Acetato de isoamila	85,7	22,28	1169	1139
9,94	Isobutanoato de isoamila	68,9	0,45	1227	1190
10,62	Álcool isoamílico	74,3	11,93	1243	1229
10,76	trans-2-Hexenal	45,8	9,52	1246	1207
13,00	Acetato de n-hexila	89,6	0,4	1293	1307
13,08	2-metilbutanoato de isopentila	41,5	0,65	1295	1301
13,79	Isovalerato de isoamila	60,7	1,34	1311	1287
16,39	n-Hexanol	54,9	1,14	1371	1316
21,25	Ácido acético	87,0	0,79	1483	1488
29,38	Ácido isovalérico	85,5	0,53	1687	1687
33,72	3,4-Dimetóxitolueno	67,7	0,51	1806	1806
35,81	NI	-	0,49	NI	NI
39,60	NI	-	0,49	NI	NI
47,22	Elemicina	81,2	6,64	2225	2221
61,55	NI	-	0,57	NI	NI
62,37	p-metóxicinamato de 2-etilhexila	66,6	1,29	2795	NI
63,19	Ftalato de diisooctilo	34,1	17,06	2830	NI

No total, 23 picos foram detectados, sendo que 16 desses foram identificados. Os dados obtidos mostram que cerca de 34% da área relativa das substâncias identificadas são ésteres, 18,9% são álcoois, 13% são aldeídos, 1,3% são ácidos carboxílicos e 32,4% não

foram identificados. Acetato de isoamila foi a substância que apresentou maior % de área relativa (22,28%) dentre as substâncias identificadas.

### **5.1.2 Amostra de banana pacovan extraída com fibra do tipo CAR-PDMS e analisada por CG-EM.**

As análises dos voláteis de banana pacovan com a fibra CAR-PDMS foram realizadas em duplicata e os perfis dos cromatogramas obtidos apresentaram muita semelhança entre si. Os resultados obtidos mostram que os picos mais intensos estão presentes até, aproximadamente, os 20 minutos de análise. Outros picos menos intensos são observados após esse tempo, como mostrado na figura 8.



**Figura 8. (8a – 1ª análise, 8b – replicata). Cromatograma de íons totais dos componentes voláteis de banana pacovan extraídos com a fibra CAR-PDMS e analisados por CG-EM em coluna polar (ZB-FFAP 60 m x 250  $\mu$ m e filme de 0,25  $\mu$ m). Programação do forno: temperatura inicial de 33° C seguida de rampa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup> até 264° C. Temperaturas do injetor e da linha de transferência: 220° C e 275° C, respectivamente. Gás de arraste: hélio 5.0, a 2,5 mL.min<sup>-1</sup> no modo de fluxo constante. O detector de espectrometria de massas operado em modo positivo, com ionização por impacto eletrônico a 70 eV, com fonte de íons a 200° C. A detecção foi realizada no modo de varredura “Full Scan” (40 a 400 m/z) com velocidade de 1,34 scans.**

Após a obtenção dos tempos de retenção dos picos detectados foi realizado o cálculo de índice de retenção de cada um deles e os valores obtidos foram comparados com a literatura. Adicionalmente, o espectro de massas de cada um dos picos foi obtido e comparado com a biblioteca de dados para confirmação dos dados obtidos. As informações obtidas são mostradas na tabela 5.

**Tabela 5. Componentes voláteis de banana pacovan extraídos com a fibra CAR-PDMS e identificados por CG-EM.**

$t_R$ (min)	Substância identificada	Match (%)	Area %	IR <sub>EXP</sub>	IR <sub>LIT</sub>
1,86	Acetaldeído	70,3	0,69	NI	NI
2,89	Acetato de etila	92,9	22,69	NI	NI
3,46	Etanol	62,0	8,79	1015	972
4,77	Acetato de isobutila	92,7	4,64	1081	1047
6,37	Hexanal	69,3	5,79	1137	1123
6,93	Álcool isobutílico	77,4	2,72	1153	1116
7,64	Acetato de isoamila	93,4	8,88	1171	1139
7,73	Acetato de n-amila	89,5	13,36	1173	1161
10,85	2-Hexenal	21,8	11,09	1248	1204
11,00	trans-2-Hexenal	45,4	12,4	1252	1207
16,51	n-Hexanol	68,5	4,23	1374	1372
16,86	trans-3-Hexenol	31,1	0,34	1381	1385
17,67	cis-3-Hexenol	46,4	0,16	1397	1392
18,14	Sorbaldeído	56,8	0,44	1409	1406
18,63	trans-2-Hexenol	49,3	1,89	1421	1427
19,45	trans-4-Hexenol	46,8	0,17	1441	1413
21,11	Ácido acético	87,0	0,77	1480	1481
29,36	Ácido 3-metilbutanóico	96,0	0,84	1687	1687
35,62	Ácido n-hexanoico	89,0	0,11	1862	1866



No total, 19 picos foram detectados, sendo que 17 destes foram identificados. Os dados obtidos mostram que cerca de 30% da área relativa das substâncias identificadas são aldeídos, 27% são ésteres, 18,3% são álcoois, 1,7% são ácidos carboxílicos e 23,4% não foram identificados. Acetato de isoamila foi a substância que apresentou maior % de área realtiva (13,4%) dentre as substâncias identificadas.

Os resultados obtidos para a análise com a fibra PDMS mostrou que a maioria das substâncias identificadas é de ésteres, enquanto que as análises realizadas com a fibra CAR-PDMS mostraram que a maioria das substâncias indetificadas são aldeídos.

Para as análises realizadas com a fibra PDMS, a substância volátil com maior percentual de área relativa foi identificada como acetato de isoamila. Já para as análises realizadas com a fibra CAR-PDMS, embora os aldeídos tenham apresentado maior porcentagem de área relativa, a substância que apresentou maior pencetual de área relativa foi acetato de amila.

Não foram encontrados estudos sobre o aroma de banana pacovan. Por essa razão, foram utilizados os resultados de estudos realizados com outros cultivares de bananas como dados comparativos.

Das 10 substâncias identificadas como potenciais para contribuição do aroma de banana passa por MIRANDA et al (2001), somente o ácido isovalérico foi identificado como constituinte da fração volátil extraída de banana pacovan com a utilização da fibra PDMS, porém em pequeno percentual de área relativa. Para os resultados obtidos das análises da fração volátil extraída de banana pacovan com a utilização da fibra CAR-PDMS somente o 3-hexenol.

PONTES et al. (2012) prosseguiu com a utilização da fibra DVB/PDMS pois a mesma foi a que apresentou melhor performance das fibras avaliadas. Das 4 substâncias voláteis encontradas como comuns aos cinco cultivares estudados por PONTES et al (2012), somente

hexanal e acetato de isoamila foram identificados nos resultados obtidos da fração volátil de banana pacovan extraída com as fibras CAR-PDMS e PDMS.

Ao comparar as 68 substâncias identificadas nos 5 tipos de cultivares no estudo de PONTES et al (2012) com as substâncias identificadas na fração volátil de banana pacovan neste trabalho é possível observar a presença comum de acetato de isobutila e hexanal para a fração volátil obtida com a utilização da fibra CAR-PDMS. Para a fração volátil obtida com a utilização da fibra PDMS é possível observar a presença comum de acetato de hexila e acetato de isobutila.

SHIOTA (1993) identificou pentan-2-ona (23.3%) como principal substância encontrada no aroma do cultivar Deliciosa. Outras substâncias como 3-metilbutila (isoamila), 2-metilpropila (isobutila), pentan-2-ol, hexan-2-ol, hept-4-en-2-ol, oct-4-en-1-ol e oct-5-en-1-ol também foram detectados. Ao comparar todas as substâncias identificadas por SHIOTA (1993) com os dados obtidos aqui para a banana pacovan, são observadas como substâncias comuns aos dois estudos para a fração volátil extraída com a fibra CAR-PDMS: n-hexanol, 2-hexenol, 3-hexenol, 4-hexenol. Já para a fração volátil extraída com PDMS acetato de hexila e hexanol foram as substâncias em comum aos dois estudos.

Vale ressaltar que o estudo aqui apresentado foi realizado utilizando-se a técnica de extração de SPME como técnica aplicada para a extração dos voláteis, enquanto o trabalho realizado por MIRANDA et al. (2001) utilizou o headspace estático para a extração dos voláteis. PONTES et al. (2012) utilizou a técnica SPME para a extração dos voláteis, porém a fibra utilizada para o estudo de todos os cultivares de banana foi a DVB/PDMS. SHIOTA (1993) estudou o aroma de banana do cultivar Deliciosa utilizando também outra técnica para a extração dos voláteis, a SDE.

Outro aspecto importante é a origem do fruto utilizado nos estudos: neste trabalho as bananas estudadas foram obtidas no Amazonas, enquanto as bananas utilizadas por

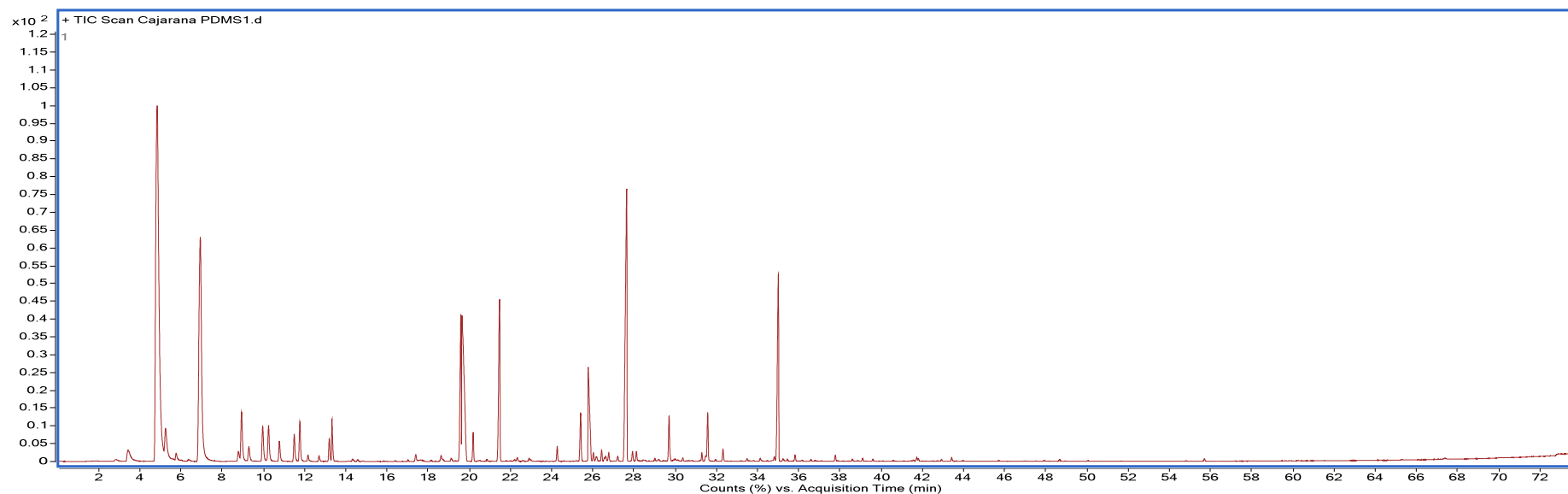
MIRANDA et al (2001) foram obtidas em São Paulo, as bananas estudadas por PONTES et al (2012) foram obtidas em Portugal e as bananas estudadas por SHIOTA (1993) foram obtidas no Japão.

Ao comparar cultivares de banana de outras origens geográficas, algumas diferenças podem ser observadas. Pentan-2-ona foi reportada como um dos maiores constituintes em diversos cultivares de banana da Espanha e Filipinas, mas não foi identificado nos cultivares estudados por PONTES et al (2012). O eugenol foi reportado em bananas da Espanha, Filipinas e América Latina, o qual foi identificado apenas em bananas dos cultivares Dwarf Cavendishi e Prata (PONTES et al, 2012). Neste trabalho, porém, a substância volátil com maior percentual de área relativa identificada nas análises com a fibra CAR-PDMS foi identificada como acetato de amila, enquanto para as análises realizadas com a fibra PDMS foi identificada a substância acetato de isoamila.

## **5.2 Cajarana (*Spondias dulcis* Park– Anacardiaceae)**

### **5.2.1 Amostra de cajarana extraída com fibra do tipo PDMS e analisada por CG-EM**

Os resultados obtidos para a análise dos voláteis de cajarana em coluna polar mostram que os picos mais intensos estão presentes até, aproximadamente, os 35 minutos de análise e outros picos menos intensos são observados ao longo do cromatograma, como mostrado na figura 9.



**Figura 9.** Cromatograma de ions totais dos componentes voláteis de cajarana extraídos com a fibra PDMS e analisados por CG-EM em coluna polar (ZB-FFAP 60 m x 250  $\mu\text{m}$  e filme de 0,25  $\mu\text{m}$ ). Programação do forno: temperatura inicial de 33° C seguida de rampa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup> até 264° C. Temperaturas do injetor e da linha de transferência: 220° C e 275° C, respectivamente. Gás de arraste: hélio, pureza 5.0, a 2,5 mL.min<sup>-1</sup> no modo de fluxo constante. O detector de espectrometria de massas operado em modo positivo, com ionização por impacto eletrônico a 70 eV, com fonte de íons a 200° C. A detecção foi realizada no modo de varredura “Full Scan” (40 a 400 m/z) com velocidade de 1,34 scans.

Após a obtenção dos tempos de retenção dos picos detectados foi realizado o cálculo de índice de retenção de cada um deles e os valores obtidos foram comparados com a literatura. Adicionalmente, o espectro de massas de cada um dos picos foi obtido e comparado com a biblioteca de dados para confirmação dos dados obtidos. As informações obtidas são mostradas na tabela 6.

**Tabela 6. Componentes voláteis de cajarana extraídos com a fibra PDMS e identificados por CG-EM.**

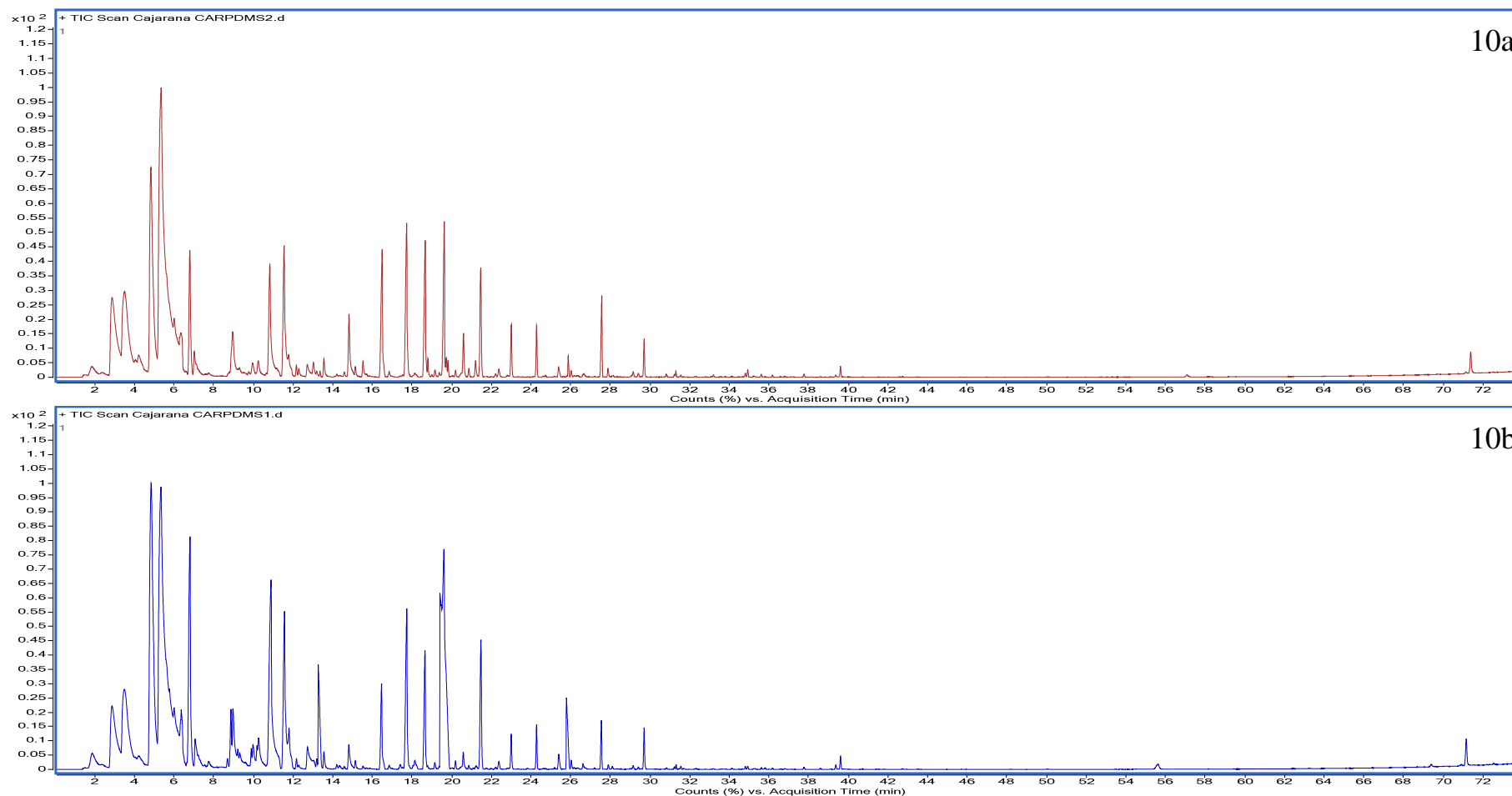
$t_R$ (min)	Substância identificada	Match (%)	Area %	IR <sub>EXP</sub>	IR <sub>LIT</sub>
3,44	Etanol	89,4	1,16	1014	972
4,84	$\alpha$ -Pineno	20,5	32,34	1084	1039
5,25	Butirato de etila	87,7	2,28	1101	1079
6,94	$\beta$ -Pineno	32,9	17,19	1153	1124
8,79	$\alpha$ -Felandreno	61,3	0,42	1197	1177
8,94	$\beta$ -Mirceno	27,4	2,29	1200	1156
9,30	$\alpha$ -Terpineno	23,4	0,65	1210	1205
9,97	D-Limoneno	32,4	1,51	1227	1206
10,25	$\beta$ -Felandreno	42,9	1,57	1234	1216
10,78	trans-2-Hexenal	48,4	0,8	1247	1207
11,50	Hexanoato de etila	91,7	1,01	1263	1259
11,77	$\gamma$ -Terpineno	41,0	1,47	1269	1251
13,20	Terpinoleno	20,5	0,76	1297	1293
19,59	Octanoato de etila	93,0	4,71	1445	1443
20,19	$\alpha$ -Cubebeno	44,2	0,84	1459	1458
21,47	$\alpha$ -Copaeno	33,4	6,07	1487	1519
24,27	$\beta$ -Linalol	76,0	0,41	1557	1556
25,41	$\beta$ -Cariofileno	40,3	1,6	1584	1617
27,65	Decanoato de etila	87,6	12,67	1643	1647
29,70	$\alpha$ -Terpineol	68,5	1,42	1695	1661
31,58	$\delta$ -Cadineno	24,6	1,5	1748	1749
32,32	NI	-	0,36	NI	NI
35,01	n-dodecanoato de etila	73,2	6,99	1844	1826

No total, 23 picos foram detectados, sendo que 22 destes foram identificados. Os dados obtidos mostram que cerca de 70% da área relativa das substâncias identificadas são terpenos, 28% são ésteres, 1,2% são álcoois, 0,8% são aldeídos e 0,4% não foram

identificados. O  $\alpha$ -pineno foi a substância que apresentou maior % de área relativa (32,3%) dentre as substâncias identificadas.

### **5.2.2 Amostra de cajarana extraída com fibra do tipo CAR-PDMS por CG-EM.**

As análises dos voláteis de cajarana com a fibra CAR-PDMS foram realizadas em duplicata e os perfis dos cromatogramas obtidos apresentaram muita semelhança entre si. Os resultados obtidos mostram que os picos mais intensos estão presentes até, aproximadamente, os 22 minutos de análise. Outros picos menos intensos são observados após esse tempo, como mostrado na figura 10.



**Figura 10. (10a – 1ª análise, 10b – replicata). Cromatograma de íons totais dos componentes voláteis de cajarana extraídos com a fibra CAR-PDMS e analisados por CG-EM em coluna polar (ZB-FFAP 60 m x 250  $\mu\text{m}$  e filme de 0,25  $\mu\text{m}$ ). Programação do forno: temperatura inicial de 33° C seguida de rampa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup> até 264° C. Temperaturas do injetor e da linha de transferência: 220° C e 275° C, respectivamente. Gás de arraste: hélio com pureza 5.0, a 2,5 mL.min<sup>-1</sup> no modo de fluxo constante. O detector de espectrometria de massas operado em modo positivo, com ionização por impacto eletrônico a 70 eV, com fonte de íons a 200° C. A detecção foi realizada no modo de varredura “Full Scan” (40 a 400 m/z) com velocidade de 1,34 scans.**

Após a obtenção dos tempos de retenção dos picos detectados foi realizado o cálculo de índice de retenção de cada um deles e os valores obtidos foram comparados com a literatura. Adicionalmente, o espectro de massas de cada um dos picos foi obtido e comparado com a biblioteca de dados para confirmação dos dados obtidos. As informações obtidas são mostradas na tabela 7.

**Tabela 7. Componentes voláteis de cajarana extraídos com a fibra CAR-PDMS.**

$t_R$ (min)	Substância identificada	Match (%)	Area %	IR <sub>EXP</sub>	IR <sub>LIT</sub>
2,87	NI	-	7,44	NI	NI
3,51	Etanol	90,7	8,42	1018	972
4,22	n-Butanoato de metila	41,3	1,19	1056	1008
4,83	$\alpha$ -Pineno	19,4	10,16	1084	1039
5,35	Butirato de etila	93,5	30,35	1105	1079
6,79	$\beta$ -Pineno	30,1	3,28	1149	1124
8,96	$\beta$ -Miraceno	39,0	2,00	1201	1156
9,96	D-Limoneno	26,2	0,44	1227	1206
10,25	$\beta$ -Felandreno	14,9	0,56	1234	1216
10,83	trans-2-Hexenal	50,2	4,24	1248	1207
11,55	Hexanoato de etila	90,8	4,26	1264	1259
11,78	$\gamma$ -Terpineno	13,1	0,92	1269	1251
12,72	o-Cimeno	24,2	0,5	1288	1287
13,03	n-Acetato de hexial	71,8	0,38	1294	1307
13,56	Acetoina	73,0	0,47	1305	1306
14,82	Acetate de trans-3-hexenila	28,6	1,78	1336	1300
15,53	Acetato de cis-3-hexenila	59,9	0,38	1353	1337
16,50	n-Hexanol	69,2	3,53	1374	1363
17,73	cis-3-Hexenol	36,8	4,03	1399	1351
18,14	Sorbaldeido	31,5	0,16	1409	1406
18,67	trans-2-Hexenol	48,9	3,32	1422	1427
18,80	Butanoato de n-hexila	75,8	0,29	1426	1420
19,63	n-octanoato de etila	92,7	3,32	1446	1423
20,60	Butirato de cis-3-hexenila	28,8	1,02	1468	1459
21,20	NI	-	0,35	NI	NI
21,46	Sorbato de etila	52,7	2,5	1487	1405
23,01	3-Hidroxibutirato de etila	97,0	0,96	1525	1525
24,28	$\beta$ -Linalol	76,8	0,86	1557	1556
25,39	$\beta$ -Cariofileno	25,4	0,25	1584	1617
27,57	Decanoato de etila	87,7	1,46	1641	1647
29,70	$\alpha$ -Terpineol	71,5	0,64	1695	1661
71,39	NI	-	0,52	NI	NI



No total, 32 picos foram detectados, sendo que 29 destes foram identificados. Os dados obtidos mostram que cerca de 47% da área relativa das substâncias identificadas são terpenos, 19,3% são álcoois, 17,5% são ésteres, 4,4% são aldeídos, 0,5% são cetonas e 11,6% não foram identificados. Butirato de etila foi a substância que apresentou maior % de área realtiva (30,3%) dentre as substâncias identificadas.

Os resultados obtidos para as análises utilizando as fibras PDMS e CAR-PDMS para a extração dos voláteis mostraram que os terpenos são a maioria dos constituintes do aroma de cajarana.

Para as análises realizadas com a fibra PDMS, a substância volátil com maior percentual de área relativa foi alfa-pineno. Para as análises realizadas com a fibra CAR-PDMS, no entanto, a substância volátil com maior percentual de área relativa foi butirato de etila.

Estudos sobre os voláteis de outros frutos do mesmo gênero e de outros gêneros, porém da mesma família da cajarana, foram utilizados como comparativos, pois não foram encontrados estudo sobre o aroma de cajarana.

No estudo realizado com a cajarana a quantidade de substâncias extraídas utilizando a fibra PDMS foi menor quando comparada a quantidade extraída com a fibra CAR-PDMS. Da mesma forma, CEVA-ANTUNES et al (2003) mostraram que a fibra PDMS apresentou menor quantidade voláteis quando comparada à fibra DVB/CAR/PDMS.

CEVA-ANTUNES et al (2003) identificaram 48 substâncias voláteis do taperebá e 47 do cajá utilizando SPME para a extração dos voláteis e as análises foram realizadas em coluna apolar. MALO et al. (2011) identificaram 24 substâncias voláteis para o cultivar Amate, 22 para Ataulfo e 19 para Coche, sendo 18 comuns aos três cultivares. Já os dados obtidos no

estudo com a cajarana, foram identificadas 32 substâncias voláteis com a fibra CAR-PDMS e 23 substâncias com a fibra PDMS.

GEBARA et al (2011) identificaram os terpenos terpinoleno, E-cariofileno, alfa-gurgeneno e alfa-humuleno, como substâncias majoritárias nos frutos imaturos e maduros de *Mangifera indica* var. coquinho (Anacardiaceae). Destas, somente terpinoleno e cariofileno foram identificadas na fração volátil extraída com a fibra PDMS e somente cariofileno foi identificada na fração volátil extraída com a fibra CAR-PDMS.

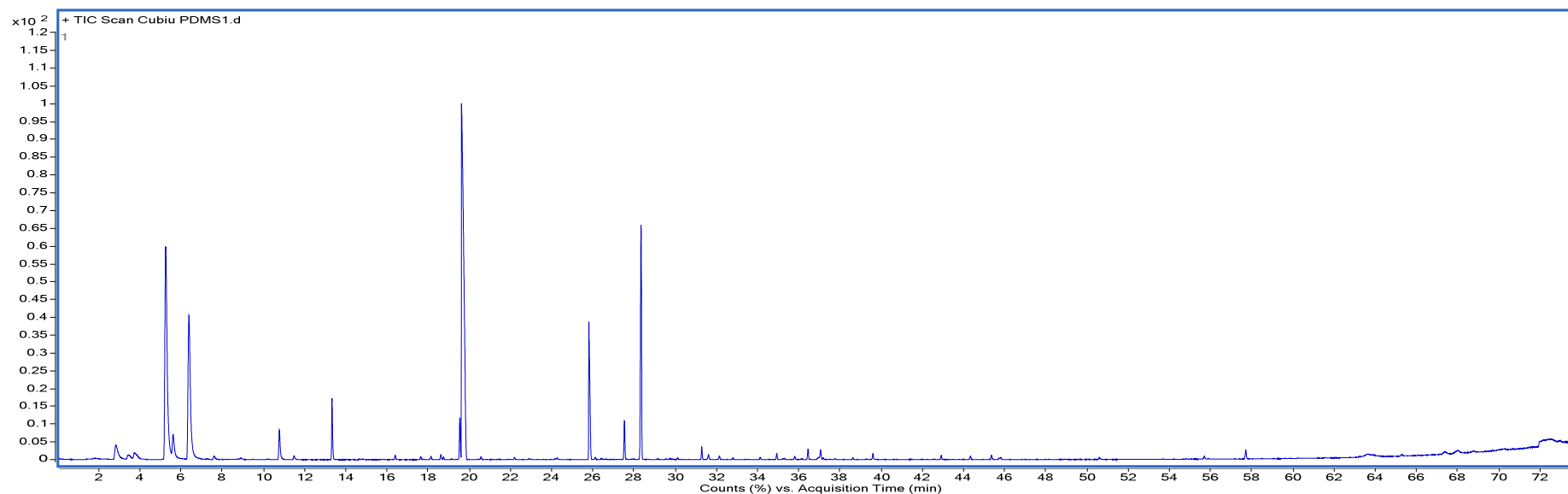
CEVA-ANTUNES et al (2003) identificaram cariofileno e mirceno como terpenos majoritários na composição do aroma de taperebá e cajá porém, no estudo realizado com a cajarana, somente cariofileno foi identificado nas frações voláteis extraídas com as duas fibras porém e em baixíssimo percentual. Com relação aos ésteres, butirato de etila e hexanoato de etila foram identificados nas frações voláteis extraídas com as fibras PDMS e CAR-PDMS.

O aroma de três cultivares de manga (Amate, Ataulfo e Coche) foi estudado por MALO et al. (2011). Para os três, substâncias terpênicas foram identificadas como majoritárias: mirceno, alfa-pineno, beta-selineno e trans-beta-ocimeno para o cultivar Anamate; 3-careno, beta-selineno, terpinoleno e alfa-pineno para o cultivar Ataulfo; 3-careno, beta-selineno, terpinoleno e limoneno para o cultivar Coche. Destes terpenos, somente alfa-pineno foi identificado, estando presente nas duas fibras sendo a substância majoritária na fibra PDMS.

### **5.3 Cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal – Solanaceae Juss)**

#### **5.3.1 Amostra de cubiu extraída com fibra do tipo PDMS e analisada por CG-EM**

Os resultados obtidos para a análise dos voláteis de cubiu em coluna polar mostram que os picos mais intensos estão presentes até, aproximadamente, os 29 minutos de análise e outros picos menos intensos são observados ao longo do cromatograma, como mostrado na figura 11.



**Figura 11. Cromatograma de ions totais dos componentes voláteis de cubiu extraídos com a fibra PDMS e analisados por CG-EM em coluna polar (ZB-FFAP 60 m x 250  $\mu\text{m}$  e filme de 0,25  $\mu\text{m}$ ). Programação do forno: temperatura inicial de 33° C seguida de rampa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup> até 264° C. Temperaturas do injetor e da linha de transferência: 220° C e 275° C, respectivamente. Gás de arraste: hélio com pureza 5.0, a 2,5 mL.min<sup>-1</sup> no modo de fluxo constante. O detector de espectrometria de massas operado em modo positivo, com ionização por impacto eletrônico a 70 eV, com fonte de íons a 200° C. A detecção foi realizada no modo de varredura “Full Scan” (40 a 400 m/z) com velocidade de 1,34 scans.**

Após a obtenção dos tempos de retenção dos picos detectados foi realizado o cálculo de índice de retenção de cada um deles e os valores obtidos foram comparados com a literatura. Adicionalmente, o espectro de massas de cada um dos picos foi obtido e comparado com a biblioteca de dados para confirmação dos dados obtidos. As informações obtidas são mostradas na tabela 8.

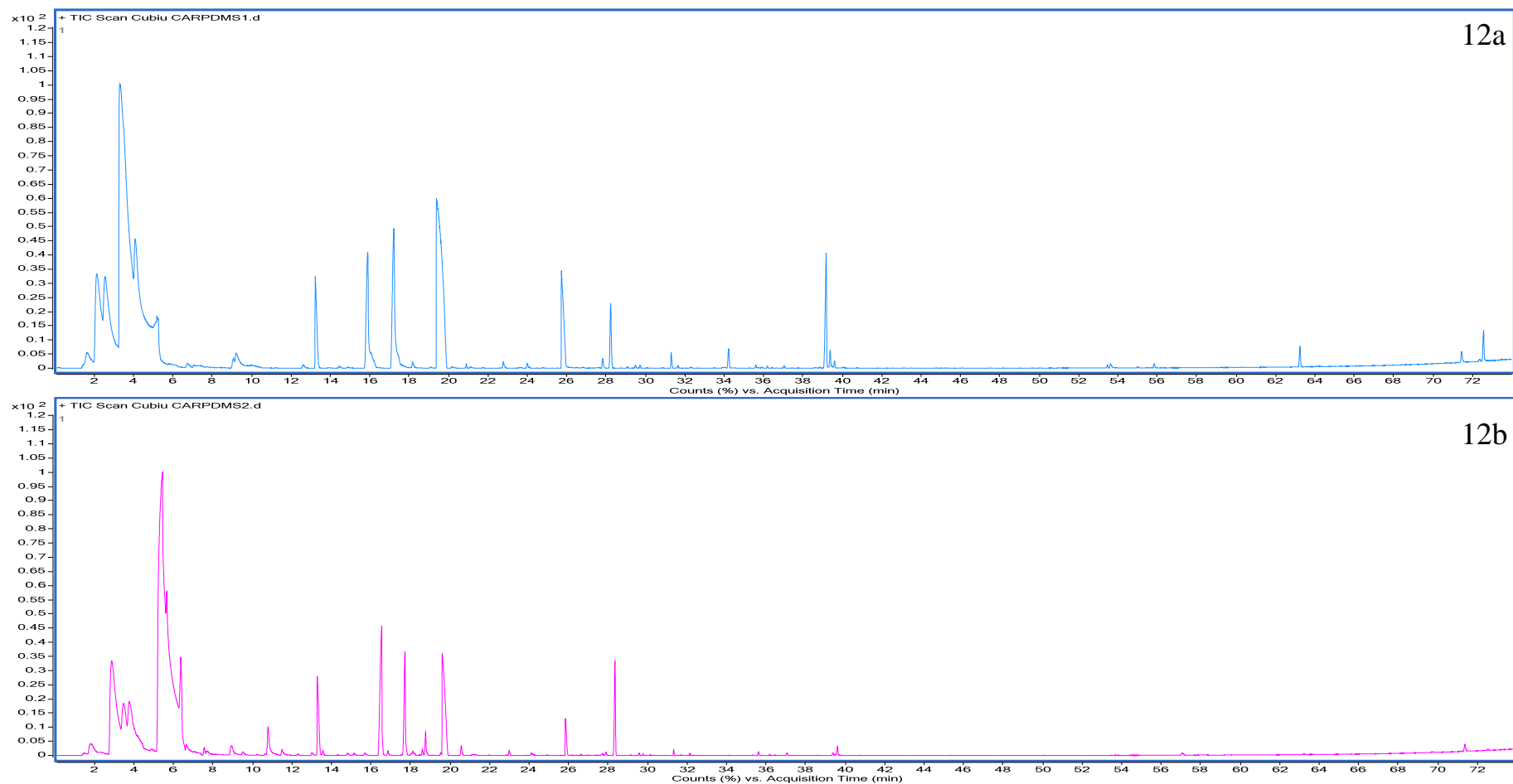
**Tabela 8. Componentes voláteis de cubiu extraídos com a fibra PDMS.**

$t_R$ (min)	Substância identificada	Match (%)	Area %	IR <sub>EXP</sub>	IR <sub>LIT</sub>
2,84	NI	86,2	3,28	NI	NI
3,46	Etanol	30,8	0,95	1015	972
3,74	Propanoato de etila	95,3	1,68	1031	999
5,26	Butanoato de etila	96,8	35,35	1101	1078
5,62	2-metilbutanoato de etila	91,8	4,1	1114	1077
6,39	Hexanal	72,7	24,96	1138	1111
10,78	2-Hexenal	41,6	3,06	1247	1207
19,54	n-Octanoato de etila	92,6	2,88	1444	1423
27,54	n-Decanoato de etila	81,7	2,69	1640	1624
28,34	Benzoato de etila	84,5	17,72	1661	1664
36,45	NI	-	0,76	NI	NI
37,06	$\gamma$ -Octalactona	86,4	1,06	1902	1883
57,71	NI	-	0,75	NI	NI
63,60	NI	-	0,76	NI	NI

No total, 14 picos foram detectados, sendo que 10 destes foram identificados. Os dados obtidos mostram que cerca de 67% da área relativa das substâncias identificadas são ésteres, 28% são aldeídos, 1 são álcoois e 4% não foram identificados. Butanoato de etila foi a substância que apresentou maior % de área realtiva (35,3%) dentre as substâncias identificadas.

### **5.3.2 Amostra de cubiu extraída com fibra do tipo CAR-PDMS e analisada por CG-EM**

As análises dos voláteis de cubiu com a fibra CAR-PDMS foram realizadas em duplicata e os perfis dos cromatogramas obtidos apresentaram algumas diferenças entre si, porém pode ser observado que os picos mais intensos estão presentes até, aproximadamente, os 20 minutos de análise. Outros picos menos intensos são observados após esse tempo. O perfil do cromatograma obtido é mostrado na figura 12.



**Figura 12. (12a – 1ª análise, 12b – replicata). Cromatograma de ions totais dos componentes voláteis de cubiu extraídos com a fibra CAR-PDMS e analisados por CG-EM em coluna polar (ZB-FFAP 60 m x 250  $\mu\text{m}$  e filme de 0,25  $\mu\text{m}$ ). Programação do forno: temperatura inicial de 33° C seguida de rampa de aquecimento de 3° C.min<sup>-1</sup> até 264° C. Temperaturas do injetor e da linha de transferência: 220° C e 275° C, respectivamente. Gás de arraste: hélio com pureza 5.0, a 2,5 mL.min<sup>-1</sup> no modo de fluxo constante. O detector de espectrometria de massas operado em modo positivo, com ionização por impacto eletrônico a 70 eV, com fonte de íons a 200° C. A detecção foi realizada no modo de varredura “Full Scan” (40 a 400 m/z) com velocidade de 1,34 scans.**

Após a obtenção dos tempos de retenção dos picos detectados foi realizado o cálculo de índice de retenção de cada um deles e os valores obtidos foram comparados com a literatura. Adicionalmente, o espectro de massas de cada um dos picos foi obtido e comparado com a biblioteca de dados para confirmação dos dados obtidos. As informações obtidas são mostradas na tabela 9.

**Tabela 9. Componentes voláteis de cubiu extraídos com a fibra CAR-PDMS.**

$t_R$ (min)	Substância identificada	Match (%)	Area %	IR <sub>EXP</sub>	IR <sub>LIT</sub>
1,83	Acetaldeído	66,0	1,37	NI	NI
2,87	Acetato de etila	92,0	13,16	NI	NI
3,47	Etanol	69,2	4,8	1016	972
3,76	Propanoato de etila	92,5	7,97	1032	999
5,45	n-Butanoato de etila	95,5	59,33	1108	1038
10,79	trans-2-Hexenal	46,9	1,49	1247	1207
16,54	n-Hexanol	68,4	5,7	1374	1366
17,72	cis-3-Hexenol	56,1	3,22	1398	1351
18,76	Butyrato de n-hexila	88,0	0,61	1425	1432
28,35	Benzoato de etila	83,3	2,34	1661	1647

A duplicata da análise dos voláteis foi a que apresentou maior número de picos identificados e, por isso, o resultado a ser mostrado foi baseado na identificação obtida a partir desses dados. No total, 32 picos foram detectados, sendo que 29 destes foram identificados. Os dados obtidos mostram que cerca de 47% da área relativa das substâncias identificadas são terpenos, 19% são álcoois, 17% são ésteres, 4% são aldeídos, 0,5% são cetonas e 11,6% não foram identificados. Butirato de etila foi a substância que apresentou maior % de área realtiva (30,3%) dentre as substâncias identificadas.



Os resultados obtidos para as fibras PDMS e CAR-PDMS mostraram que os ésteres são a maioria das substâncias presentes na composição do aroma de cubiu e a substância que apresentou maior percentual de área relativa foi butanoato de etila.

MARX et al (1998) estudaram o aroma de cubiu, porém a extração foi realizada através de destilação à vapor. Dentre as substâncias identificadas, salicilato de metila, safrol e ácido palmítico foram as que apresentaram maior percentual. No entanto, nenhuma destas substâncias foi identificada no estudo aqui apresentado, onde as extrações foram realizadas através da técnica SPME. De todas as 20 substâncias identificadas por Marx nenhuma foi identificada na composição do aroma de cubiu.

FAJARDO et al. (2005) também estudaram os voláteis de cubiu, porém foi aplicada a técnica de extração líquido-líquido para o isolamento dos voláteis. Foram identificadas como substâncias majoritárias: 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, salicilato de metila, (E)-3-hexen-1-ol, ácidos benzóico, cinâmico, octanoico e decanoico e lactonas. Destas, somente 3-hexen-1-ol foi identificado no aroma de cubiu nas análises realizadas com a fibra CAR-PDMS.

DURANT et al (2013) utilizaram a técnica SPME para estudarem os voláteis de duas variedades *Solanum betaceum*. Diferentemente do padrão encontrado para o cubiu, o aroma da variedade *golden-yellow* é caracterizado por terpenóides e ésteres, enquanto terpenóides e aromáticos são responsáveis pelo aroma para a variedade *reddish-purple*. Naftaleno e alfa-terpineol foram as substâncias majoritárias para as variedades *reddish-purple* e *golden-yellow*, respectivamente, enquanto para o cubiu a substância majoritária foi butanoato de etila.

FORERO et al (2014) estudaram os voláteis presentes em outra espécie do gênero *Solanum*, *Solanum quitoense* (Solanaceae). Nesta espécie, 24 substâncias foram identificadas, sendo 3-hexenal, ácido butanóico, benzoato de metila, butanoato de etila e hexanoato de metila as principais encontradas. Ao comparar estes dados com os dados obtidos para as análises de cubiu, observa-se que butanoato de etila foi identificado nos dois estudos sendo

que os resultados aqui apresentados utilizaram duas fibras para a extração dos voláteis e esta substância foi identificada nas análises das duas extrações.

Pode observar que, embora alguns estudos tenham sido realizados para caracterizar o aroma de cubiu, os resultados do estudo aqui apresentado mostram substâncias majoritárias diferentes daquelas encontradas na literatura para o mesmo fruto. Vale ressaltar que os estudos encontrados utilizaram técnicas de extração diferentes para o isolamento dos voláteis e, sendo assim, obtiveram resultados diferentes em razão das técnicas possuírem afinidades diferentes por classes químicas.

Todos os frutos estudados foram extraídos pela técnica de SPME com as fibras de PDMS (polidimetilsiloxano) e CAR-PDMS (Carboxen-Polidimetilsiloxano). Normalmente, a primeira fibra é indicada para constituintes apolares e a última, para constituintes de ambas as polaridades (VALENTE E AUGUSTO, 2000). Por outro lado, DURANT e colaboradores (2013) afirmam que a máxima eficiência da fibra utilizada depende da polaridade do revestimento usado e da volatilidade dos constituintes a serem extraídos. A partir dos resultados obtidos, é possível afirmar que a fibra PDMS extraiu tanto substâncias apolares quanto polares e que a quantidade de picos detectados para cada fruto com relação à fibra utilizada apresentou variação.

**Tabela 10. Quantidade total de picos detectados por fibra em coluna polar nas análises por CG-EM por frutos.**

Fruto	PDMS	CAR-PDMS
Banana pacovan ( <i>Musa paradisiaca</i> )	23	19
Cajarana ( <i>Spondias dulcis</i> )	23	32
Cubiu ( <i>Solanum sessiliflorum</i> )	14	10

Outro fato a ser observado é que as substâncias identificadas como majoritárias foram diferentes para as duas fibras no caso das análises de banana pacovan, mas para as análises de cajarana e cubiu a classe química foi semelhante para as duas fibras.

**Tabela 11. Principais classes químicas identificadas nos aromas dos três frutos estudados em duas fibras diferentes observadas nas análises por HS-SPM-GC-MS. Dados quantificados por normalização de área.**

Classe	Banana PDMS Area %	Banana CAR- PDMS Area %	Cajarana PDMS Area %	Cajarana CAR-PDMS Area %	Cubiu PDMS Area %	Cubiu CAR-PDMS Area %
Ácido carboxílico	1,32	1,72	-	-	-	-
Álcool	18,87	18,3	1,16	19,3	0,95	13,72
Aldeído	12,96	29,72	0,8	4,4	28,02	1,49
Cetona	-	-	-	0,47	-	-
Éster	34,55	26,88	27,66	17,54	66,99	70,25
NI*	32,28	23,38	0,36	11,59	4,04	14,53
Terpeno	-	-	70,04	46,68	-	-

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para as análises do aroma de todos os frutos estudados mostraram que a quantidade de substâncias extraídas variou entre as fibras e entre os frutos estudados. Os resultados para a banana pacovan e para o cubiu apresentaram maior quantidade de picos detectados para a fibra PDMS, enquanto a cajarana apresentou maior quantidade de picos detectados para a fibra CAR-PDMS.

É possível ainda afirmar que as condições de extração aplicadas mostraram-se satisfatórias visto que uma ampla variedade de substâncias foi extraída. A escolha da extração por SPME apresentou substâncias de várias classes químicas, enquanto alguns trabalhos encontrados na literatura que relataram o uso de outras técnicas de extração como hidrodestilação, mostraram que a maioria das substâncias extraídas são terpenos.

Os frutos estudados neste trabalho foram escolhidos em virtude de apresentarem aroma forte, formatos exóticos e ainda por seus aromas não terem sido estudados amplamente. Os três frutos selecionados pertencem à diferentes gêneros e famílias. A maioria dos frutos estudados neste trabalho não possui estudo sobre a composição de seus aromas. Para outros os estudos encontrados ainda são raros e as análises foram realizadas com frutos de outras origens geográficas e/ou utilizando técnicas de extração diferentes, sendo este trabalho o início para a caracterização das substâncias responsáveis pela composição do aroma dos frutos da Amazônia Brasileira.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARTHUR, Catherine L; PAWLISZYN, Janusz. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Analytical Chemistry*, v. 62, p. 2145-2148, 1990.

AUGUSTO, Fabio; VALENTE, Antonio Luiz Pires; TADA, Eduardo dos Santos; RIVELLINO, Sandra Regina. Screening of Brazilian fruit aromas using solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 873, p. 117-127, 2000.

BICAS, Juliano Lemos; MOLINA, Gustavo; DIONÍSIO, Ana Paula; BARROS, Francisco Fábio Cavalcante; WAGNER, Roger; MARÓSTICA JR, Mário Roberto; MARIA, Gláucia. Volatile constituents of exotic fruits from Brazil. *Food Research International*, v. 44, p. 1843-1855, 2011.

CAVALCANTE, Paulo B. *Frutas comestíveis da Amazônia*. 6. ed. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, 1996. 279 p.

CEPLAC 2014 <http://www.ceplac.gov.br/radar/banana.htm> Acessado em 10/05/2014

CEVA-ANTUNES, Patricia M. N.; BIZZO, Humberto R.; ALVES, Sergio M; ANTUNES O. A. C.. Analysis of volatile compounds of Taperebá (*Spondias mombin* L.) and cajá (*Spondias mombin* L.) by Simultaneous Distillation and Extraction (SDE) and Solid Phase Microextraction (SPME). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, p. 1387-1392, 2003.

CHEN, Ji Luan, YAN, Shijie; FENG, Zuoshan; XIAO, Lixia; HU, Xiao Song. Changes in the volatile compounds and chemical and physical properties of Yali pear (*Pyrus bertschneideri* Rehd) during storage. *Food Chemistry*, v. 97, p. 248-255, 2006.

CHIN, S. T.; NAZIMAH, S.A.H.; QUEK, S.Y.; CHE MAN, Y.B.; ABDUL RAHMAN, R.; HASHIM, D. Mat.. Analysis of volatile compounds from Malaysian durians (*Durio zibethinus*) using headspace SPME coupled to fast GC-MS. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 20, p. 31-44, 2007.

COELHO, Elisabete; ROCHA, Sílvia M.; DELGADILHO, Ivonne; COIMBRA, Manuel A. Headspace-SPME applied to varietal volatile components evolution during *Vitis vinifera* L. cv. 'Baga' ripening. *Analytica Chimica Acta*, v. 563, p. 204-214, 2006.

DURANT, Armando A.; RODRIGUEZ, Candelario; SANTANA, Ana I.; HERRERO, Carlos; RODRIGUEZ, Juan C.; GUPTA, Mahabir P. Analysis of Volatile Compounds from *Solanum betaceum* Cav. Fruits from Panama by Head-Space Micro Extraction. *Records of Natural Products*, v. 7, n. 1, p. 15-26, 2013.

FAJARDO, Alberto; Morales, Alicia L.; Duque, Carmenza. Flavor studies on some Amazonian fruits. 1. Free and bound volatiles of cocona (*Solanum sessiliflorum* Dunal) pulp fruit. *Food Flavor and Chemistry*, v. 300, p. 156-163, 2005.

FRANCO, Maria Regina Bueno; JANZANTTI, Natália Soares. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: AROMA E SABOR DOS ALIMENTOS: Temas atuais. São Paulo, 2004. p. 17-27.

FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI N. S. Aroma of minor tropical fruits. *Flavour and Fragrance Journal*, v. 20, p. 358-371, maio 2005.

FORERO, Diana Paola, et al. Aroma changes during drying processes of lulo (*Solanum quitoense* Lam.) fruit. 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, CA, United States, August 10-14, 2014.

FIGOLI, A., et al. Evaluation of pervaporation process of kiwifruit juice by SPME-GC/Ion Trap Mass Spectrometry. *Desalination*, v. 250, p. 1113-1117, 2010.

GERBARA, Sâmya Soler; FERREIRA, Wellyta de Oliveira; RÉ-POPPI, Nilva; SIMIONATTO, Euclésio; CARASEK, Eduardo. Volatile compounds of leaves and fruits of *Mangifera indica* var. coquinho (Anacardiaceae) obtained using solid phase microextraction and hydrodistillation. *Food chemistry*, v. 127, p. 689-693, 2011.

GUILLOT, Sophie; PEYTAVI, Laurence; BUREAU, Sylvie; BOULANGER, Renaud; LEPOUTRE, Jean-Paul; CROUZET, Jean; SCHORR-GALINDO, Sabine. Aroma characterization of various apricot varieties using headspace–solid phase microextraction combined with gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–olfactometry. *Food Chemistry*, v. 96, p. 147-155, 2006.

JENNINGS, Walter; SHIBAMOTO, Takayuki. *Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas*. New York: Academic Press, 1980, 184p.

KUBOTA, Tatiana. Contribuição à química dos compostos voláteis de frutos do nordeste: *Hancornia speciosa* Gomes. 2007. 143f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

LANÇAS, F.M. *Cromatografia em fase gasosa*, 2 edição, São Paulo, v. 2, p. 55-75, 1983.

LORENZI, H.; BACHER, L.; LACERDA, M.; SARTORI, S. *Frutas Brasileiras e exóticas cultivadas (de consumo in natura)*. São Paulo: Instituto Plantarum de Estudos da Flota Ltda., 2006.

MALO, E. A.; GALLEGOS-TORRES, I., TOLEDO, J.; VALLE-MORA, J.; ROJAS, J. C. Attraction of the West Indian fruit fly to mango fruit volatiles. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, v. 142, p. 45-52, 2012.

MIRANDA, Eduardo J. F.; NOGUEIRA, Regina I.; PONTES, Sérgio M.; REZENDE Claudia M. Odour-active compounds of banana passa identified by aroma extract dilution analysis. *Flavour and fragrance journal*, v. 16, p. 281-285, 2001.

MIYAZAWA, Tamara Miranda. Compostos voláteis de uvaia (*Eugenia pyriformis* cambess). 2009. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara.

NUNES, Cláudia; COIMBRA, Manuel A.; SARAIVA, Jorge; ROCHA, Sílvia M. Study of the volatile components of a candied plum and estimation of their contribution to the aroma. *Food chemistry*, v. 111, p. 897-905, 2008.

OLIVEIRA, Andreia P.; SILVA, Luís R.; PINHO, Paula Guedes; GIL-IZQUIERDO, Angel; VALENTÃO, Patrícia; SILVA, Branca M.; PEREIRA, José A.; ANDRADE, Paula B. Volatile profiling of *Ficus carica* varieties by HS-SPME and GC-IT-MS. *Food Chemistry*, v. 123, p. 548-557, 2010.

ONG, B.T.; NAZIMAH, S.A.H.; TAN, C.P.; MIRHOSSEINI, H.; OSMAN, A.; HASHIM, D. Mat; RUSUL, G. Analysis of volatile compounds in five jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) cultivars using solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC-TOFMS). *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 21, p. 416-422, 2008.

PONTES, Marisela; PEREIRA, Jorge; CÂMARA, José S. Dynamic headspace solid-phase microextraction combined with one-dimensional gas chromatography-mass spectrometry as a powerful tool to differentiate banana cultivars based on their volatile metabolite profile. *Food Chemistry*, v. 134, p. 2509-2520, 2012.

PONTES, M.; MARQUES, J. C.; CÂMARA, J. S. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-quadrupole mass spectrometric methodology for the establishment of the volatile composition of Passiflora fruit species. *Microchemical Journal*, v. 93, p. 1-11, 2009.

POP, P.; PASCHKE, A. Solid Phase Microextraction of Volatile Organic Compounds Using Carboxen-Polydimethylsiloxane Fibers. *Chromatographia*, v. 46, p. 419-424, 1997.

RABELO, Afonso. Frutos nativos da Amazônia: comercializados nas feiras de Manaus. 19. ed. Manaus: Editora INPA, 2012. 390 p.

RETONDO, Carolina Godinho; FARIA, Pedro. Sensações de Odor e Aroma. In: QUÍMICA DAS SENSAÇÕES. São Paulo, 2008. p. 151-165.

RIBEIRO, Euler Esteves; CRUZ, Ivana Beatrice Mânica da. Dieta Amazônica: Saúde e longevidade. 22. ed. Manaus: Cultural da Amazônia, 2012. 152 p.

RIU-AUMATELL, M.; CASTELLARI, M.; LÓPEZ-TAMAMES, E./ GALASSI, S.; BUXADERAS, S. Characterization of Volatile Compounds of fruit juices and nectars by HS/SPME and GC/MS. *Food Chemistry*, v. 87, p. 627-637, dezembro 2004.

RODRIGUEZ-AMAYA, Delia B. Rotas bioquímicas e químicas para a formação de compostos voláteis em alimentos. In: AROMA E SABOR DOS ALIMENTOS: Temas atuais. São Paulo, 2004. p. 177-194.

SHIOTA, Haruyasu. New esteric components in the volatiles of banana fruit (*Musa sapientum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 41, p. 2056-2062, 1993.

SOLIS-SOLISH.M.; CALDERON-SANTOYO, M.; GUTIERREZ-MARTINEZ, P.; SCHORR-GALINDO, S.; RAGAZZO-SANCHEZ, J.A. Discrimination of eight varieties of apricot (*Prunus armeniaca*) by electronic nose, LLE and SPME using GC-MS and multivariate analysis. *Sensors and Actuators B*, v. 125, p. 415-421, 2007.

VALENTE, Antônio Luiz Pires; AUGUSTO, Fabio. Microextração por fase sólida. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 523-530, 2000.

VAN DEN DOL, H., KRATZ, P.D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas—liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 11, p. 463-471.

XIAO-LEI Li, KANG, Luan; HU, Jing-jing; LI, Xue-fei; SHEN, Xiang. Aroma Volatile Compound Analysis os SPME Headspace and Extract Samples from Crabapple (*Malus sp.*) Fruit using GC-MS. *Agricultural Sciences in China*, v. 7, n. 12, p. 1451-1457, dezembro 2008.

WANG, Yiju; YANG, Chunxiang; LI, Shaohua; YANG, Liu; WANG, Younian; ZHAO, Jianbo; JIANG, Quan. Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS. *Food Chemistry*, v. 116, p. 356-364, 2009.

WILLIAMS, Angela; RYAN, Danielle; GUASCA, Alexandra Olarte; MARRIOTT, Philip; PANG, Eddie. Analysis of strawberry volatiles using comprehensive two-dimensional gas chromatography with headspace solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography B*, v. 817, p. 97-107, 2005.