UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM AMOSTRAS DE TEMPEROS

ANA PAULA OLIVEIRA ALVES

SALVADOR-BA

2015

ANA PAULA OLIVEIRA ALVES

CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM AMOSTRAS DE TEMPEROS

Tese apresentada à Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Química, área de concentração em Química Analítica, para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Profª Drª Gisele Olímpio da Rocha

SALVADOR-BA

2015

A Deus pela vida e coragem de chegar aqui.

À minha mãe, Suzinete, pelo encorajamento constante.

Ao meu esposo, Franck, por oferecer sua confiança, compreensão, companhia, ajuda e incentivo em todos os momentos e circunstâncias.

DEDICO

“A fé é o firme fundamento das coisas que se esperam, e a prova das coisas que se não veem.”

(Hebreus 11,1)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por se fazer presente em minha vida, ser a minha força e esperança em todo o tempo. Por me proporcionar fé para realização desse trabalho, o qual não via possibilidades, mas que se tornou real.

A meu pai por sempre me incentivar a trilhar pelo caminho do conhecimento. A minha mãe por ser um exemplo de força e coragem. A minha irmã, pela confiança depositada em mim. E ao meu esposo, que sem ele não teria conseguido chegar até aqui.

A minha orientadora, Profª Gisele Olímpio da Rocha, pela confiança, apoio, oportunidade, aprendizado e paciência (em uns momentos difíceis que passei). Verdadeiramente tive uma grande mentora que pude contar neste período. Uma pessoa rica em conhecimento e sabedoria, que contribuiu muito para minha formação.

Aos meus companheiros de bancada, Cristiane, Debora, Gilmara, Nete, Gabriel e Rodrigo, por fazerem a rotina laboral prazerosa. Em especial, a minha amiga Érika, Jean Carlos, Robson, Sandro e Clayton, por compartilhar seus conhecimentos e experiências.

Ao prof. Pedro Afonso de Paula Pereira e prof. Jailson B. de Andrade por ceder o laboratório (LPQ) e o equipamento, por um tempo, no início do desenvolvimento desse trabalho.

A Universidade Federal da Bahia e ao Instituto de Química, por proporcionar a oportunidade de construção do conhecimento e crescimento profissional.

Ao CNPq pelo suporte financeiro. Ao CIEnAm pelo laboratório que possibilitou o término do desenvolvimento desse trabalho. E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste sonho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS..... i
LISTA DE TABELAS..... iii
LISTA DE ABREVIATURAS..... v
RESUMO..... vi
ABSTRACT..... vii
1. Introdução..... 01
2. Objetivos..... 02
2.1 Geral..... 02
2.2 Específicos..... 02
3. Referencial teórico..... 04
3.1 Metabólicos..... 04
3.2. Compostos voláteis em alimentos e bebidas..... 05
3.2.1. Compostos oxigenados 08
3.2.2. Compostos sulfurados 10
3.2.3. Compostos nitrogenados..... 13
4. Características sensoriais dos alimentos..... 14
5. Métodos de preparo de amostra..... 15
5.1. Headspace estático e dinâmico..... 16
5.2. Microextração em fase sólida 18
6. Planejamento fatorial de dois níveis..... 23
7. Métodos de análise..... 24
7.1. Cromatografia a gás..... 24
8. Parte experimental..... 25
8.1. Materiais e métodos..... 25
8.2. Instrumental e análise..... 26
8.3. Aquisição das amostras para o desenvolvimento do método 27
8.4. Procedimento de extração por HS SPME..... 27
8.5. Teste prateleira..... 30
9. Resultados e discussão..... 31
9.1. Parte 1: Estudo da fração volátil de coentro e salsa..... 31
9.1.1. Coentro 31
9.1.2. Salsa..... 42
9.2. Parte 2: Estudo do perfil volátil de cebolinha e das cebolas branca e roxa..... 54
9.2.1. Cebolinha 54
9.2.2. Cebola roxa..... 62
9.2.3. cebola branca..... 72
9.3. Parte 3: Análise da componente principal (PCA)..... 80

9.3.1. Coentro..... 80
9.3.2. Salsa..... 82
9.3.3. Cebolinha..... 84
9.3.4. Cebola roxa..... 86
9.3.5. Cebola branca..... 88
9.4. Parte 4: Teste prateleira..... 91
9.4.1. Coentro..... 91
9.4.2. Salsa..... 94
9.4.3. Cebolinha..... 96
9.4.4. Cebola roxa..... 98
9.4.5. Cebola branca..... 101
10. Conclusão..... 103
11. Perspectivas..... 104
12. Novos trabalhos..... 104
13. Referências..... 105
14. Anexos..... 123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura química dos constituintes oxigenados em óleo essencial de limão..... 06
Figura 2 Estrutura química dos constituintes oxigenados em óleo essencial da hortelã..... 07
Figura 3 Estrutura química dos constituintes oxigenados em óleo essencial do alecrim..... 08
Figura 4 Estrutura química dos constituintes oxigenados em óleo essencial da semente do cominho..... 08
Figura 5 Estrutura dos compostos de enxofre odorífico..... 08
Figura 6 Compostos de enxofre encontrados nas espécies *Allium*..... 10
Figura 7 Formação dos produtos de degradação da alicina..... 11
Figura 8 Reação secundária da alicina..... 11
Figura 9 Estruturas de compostos orgânicos voláteis nitrogenados..... 12
Figura10 Reação de degradação do α-hidroxinitrilo e formação do HNC..... 12
Figura 11 *Vial* headspace estático..... 15
Figura 12 Headspace dinâmico..... 15
Figura 13 Purge and trap..... 16
Figura 14 Sistema de SPME..... 17
Figura 15 Sistema de análise de odor..... 24
Figura 16 Equipamento usado na determinação e otimização da extração da fração volátil em temperos..... 26
Figura 17 Sistema HS SPME usado para extração da fração volátil..... 28
Figura 18 Equação para cálculo do índice de retenção linear..... 29
Figura 19 Diagrama de Pareto para as fibras PDMS, PDMS-DVB, PA..... 34
Figura20 Superfície de resposta das fibras PDMS, PDMS-DVB, PA..... 35
Figura 21 Comparação das três fibras para folhas do coentro..... 36
Figura 22 Cromatograma da fração volátil das folhas de coentro..... 37
Figura 23 Diagrama de Pareto para as fibras PDMS, PDMS-DVB, PA..... 46
Figura 24 Superfície de resposta das fibras PDMS, PDMS-DVB, PA..... 47
Figura 25 Comparação das três fibras para folhas de salsa..... 48
Figura 26 Cromatograma da fração volátil das folhas de salsa..... 49
Figura 27 Gráfico da comparação das fibras da cebolinha..... 49
Figura 28 Diagrama de Pareto para as fibras PDMS, PDMS-DVB, PA da cebolinha..... 57
Figura 29 Superfície de resposta das fibras PDMS, PDMS-DVB, PA da cebolinha..... 58
Figura 30 Cromatograma da fração volátil da cebolinha..... 60
Figura 31 Diagrama de Pareto para as fibras PDMS, PDMS-DVB, PA da cebola roxa... 66
Figura 32 Superfície de resposta das fibras PDMS, PDMS-DVB, PA da cebola roxa..... 67

Figura 33 Gráfico da comparação das fibras da cebola roxa..... 68
Figura 34 Cromatograma da fração volátil da cebola roxa..... 69
Figura 35 Diagrama de Pareto para as fibras PDMS, PDMS-DVB, PA da cebola branca..... 75
Figura 36 Superfície de resposta das fibras PDMS, PDMS-DVB, PA da cebola branca..... 76
Figura 37 Cromatograma da fração volátil da cebola branca..... 77
Figura 38 Cromatograma da fração volátil da cebola branca..... 77
Figura 39 Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2 das folhas de coentro..... 82
Figura 40 Gráfico dos escores PC1 versus PC2 das folhas de coentro..... 82
Figura 41 Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2 das folhas de salsa..... 84
Figura 42 Gráfico dos escores PC1 versus PC2 84
Figura 43 Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2..... 85
Figura 44 Gráfico dos escores PC1 versus PC2..... 86
Figura 45 Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2..... 88
Figura 46 Gráfico dos escores PC1 versus PC2..... 88
Figura 47 Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2..... 90
Figura 48 Gráfico dos loadings para PC2 versus PC3..... 90
Figura 49 Gráfico dos escores PC1 versus PC2..... 91
Figura 50 Aspecto visual da amostra do coentro..... 92
Figura 51 Gráficos do decaimento dos compostos voláteis em coentro..... 94
Figura 52 Gráfico do comportamento do fenilcetaldeído, 2-amino-4-metoxifenol, 3-metil-5-metilden-2-ciclopentenona..... 95
Figura 53 Aspecto visual da amostra da salsa..... 95
Figura 54 Gráfico do comportamento dos compostos voláteis em salsa..... 97
Figura 55 Gráfico do comportamento dos compostos voláteis da cebolinha..... 99
Figura 56 Aspecto visual da cebolinha..... 99
Figura 57 Gráfico do comportamento dos compostos voláteis da cebola roxa..... 100
Figura 58 Aspecto visual da cebola roxa..... 101
Figura 59 Gráfico do comportamento dos compostos voláteis da cebola branca..... 102
Figura 60 Aspecto visual da cebola branca..... 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Alimentos e bebidas e seus compostos responsáveis pelo aroma..... 05
Tabela 2 Principais fibras comercialmente disponíveis para HS SPME..... 18
Tabela 3 Alguns trabalhos que utilizaram SPME..... 20
Tabela 4 Fatores e níveis do planejamento fatorial para amostra de coentro e salsa..... 28
Tabela 5 Fatores e nível do planejamento fatorial para amostra de cebolinha, cebola branca e cebola roxa..... 28
Tabela 6 Fatores e níveis do planejamento fatorial para amostra de coentro e salsa..... 30
Tabela 7 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS do coentro..... 31
Tabela 8 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PA do coentro..... 31
Tabela 9 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS-DVB do coentro..... 32
Tabela 10 Compostos orgânicos voláteis das folhas do coentro identificados pela biblioteca do espectro de massas e LRI..... 38
Tabela 11 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS da salsa..... 43
Tabela 12 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS-DVB da salsa..... 44
Tabela 13 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PA da salsa..... 44
Tabela 14 Compostos orgânicos voláteis das folhas da salsa identificados pela biblioteca do espectro de massas e LRI..... 50
Tabela 15 Fatores e níveis do planejamento fatorial para amostra de cebolinha..... 55
Tabela 16 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PA..... 55
Tabela 17 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS..... 56
Tabela 18 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS-DVB 56
Tabela 19 Compostos orgânicos voláteis da cebolinha identificados pela biblioteca do espectro de massas e LRI..... 61
Tabela 20 Fatores e níveis do planejamento fatorial para amostra de cebola roxa..... 61
Tabela 21 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PA..... 63
Tabela 22 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS..... 64
Tabela 23 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS-DVB..... 64
Tabela 24 Compostos orgânicos voláteis da cebola roxa identificados pela biblioteca do espectro de massas e LRI..... 70
Tabela 25 Fatores e níveis do planejamento fatorial para amostra de cebola branca..... 73
Tabela 26 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PA..... 73
Tabela 27 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS..... 74
Tabela 28 Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS-DVB..... 74

Tabela 29 Compostos orgânicos voláteis da cebola branca identificados pela biblioteca do espectro de massas e LRI..... 78
Tabela 30 Valores das PCs do coentro..... 83
Tabela 31 Valores das PCs da salsa..... 85
Tabela 32 Valores das PCs da cebolinha..... 86
Tabela 33 Valores das PCs da cebola roxa..... 89
Tabela 34 Valores das PCs da cebola branca..... 91

LISTA DE ABREVIATURAS

HS SPME	Headspace microextração em fase sólida
CG-MS	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
PCA	Análise da componente principal
IFT	Instituto de alimento ciência e tecnologia
SPME	Microextração em fase sólida
S-HS	Headspace estático
D-HS	Headspace dinâmico
HS	Headspace
CG	Cromatografia a gás
PU	Espuma de poliuretano
NTD	Needle-trap device
PA	Poliacrilato
PDMS	Polidimetilsiloxano
PDMS-DVB	Polidimetilsiloxano-divinilbenzeno
DVB	Divinilbenzeno
TPR	Resina com impressão molecular
CAR	Carboxen
CAR-DVB	Carboxen-divinilbenzeno
CAR-PDMS	Carboxen-polidimetilsiloxano
COVs	Compostos orgânicos voláteis
MS	Espectrometria de massas
FID	Detector de ionização de chama
LRI	Índice de retenção linear

RESUMO

A técnica de microextração em fase sólida através do headspace (HS SPME) combinada com a cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) foi empregada no isolamento, separação e identificação dos compostos orgânicos voláteis responsáveis pelo flavor do coentro, salsa, cebolinha, cebola roxa e cebola branca. Foram testadas três diferentes fibras por meio do planejamento fatorial de dois níveis para cada amostra. As fibras testadas foram: polidimetilsiloxano (PDMS, 100 µm), poliacrilato (PA, 85 µm) e polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB, 65 µm). Durante a etapa de extração com SPME, as fibras foram expostas ao headspace de vials lacrados contendo amostras, na ausência de água, que foram posteriormente incubados em diferentes temperaturas, tempos e massas. Para o coentro a melhor fibra foi PDMS-DVB, com 0,75 gramas de folhas, a 100ºC e 25 minutos de tempo de extração. Para a salsa e a cebolinha, a fibra que melhor isolou os compostos orgânicos voláteis foi PDMS, com 0,50 gramas de folhas, a 70ºC e 20 minutos de tempo de extração. Para a cebola roxa foi PDMS-DVB e para a cebola branca foi PDMS, nas mesmas condições de análises, 1,5 gramas de amostra, 40ºC a 25 minutos o tempo de extração. A identificação dos compostos isolados foi feita por meio da biblioteca NIST e Willey, e cálculos de índice de retenção linear com padrão de alcanos. Com os melhores resultados de cada amostra determinado, aplicou-se a análise da componente principal (PCA), para cada amostra em que foi possível observar a variação dos voláteis de amostras adquiridas em diferentes pontos de venda da cidade de Salvador-Ba. Em seguida foram desenvolvidos estudos de teste de prateleira em que foi possível identificar o decaimento gradual da abundância relativa dos compostos voláteis presentes originalmente nas amostras e o surgimento de outros compostos, no período de oito dias. O procedimento desenvolvido apresentou boa eficiência na extração e identificação da fração volátil, sem uso de reagentes orgânicos e, portanto, sem a geração de resíduos, preconizando os princípios da Química Verde.

Palavras-chave: ervas aromáticas, cebolas, fração volátil, HS SPME, fibras, CG-MS.

ABSTRACT

The microextraction technique in solid phase through the headspace (HS SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used in isolation, separation and identification of volatile organic compounds responsible for the flavor of coriander, parsley, chives, red onion and white onion. Three different fibers were tested by means of multivariate two planning levels for each sample. The fibers tested were: polydimethylsiloxane (PDMS, 100 µm), polyacrylate (PA, 85 µm), and polydimethylsiloxane-divinylbenzene (PDMS-DVB, 65 µm). During the extraction step using SPME, the fibers were exposed to the headspace of sealed vials containing samples, in the absence of water, which were then incubated at different temperatures, times and masses. To coriander the best fiber was PDMS-DVB, 0.75 g of leaves, 100ºC and 25 minutes extraction time. For parsley and chives, the best fiber that isolated volatile organic compounds was PDMS with 0.50 grams of leaves, at 70ºC and 20 minutes extraction time. For the red onion was PDMS-DVB and the white onion was PDMS analysis under the same conditions, 1.5 grams of sample, 40 °C and 25 minutes extraction time. Identification of individual compounds was made through the NIST library and Willey and linear retention index calculations alkanes pattern. With the best results of each particular sample, applied the analysis of the principal component (PCA) for each sample it was possible to observe the variation of volatile samples acquired at different points of sale in the city of Salvador, Bahia. Then, they were developed shelf test studies it was possible to identify the gradual decay of the relative abundance of the volatile compounds originally present in the samples and the appearance of other compounds during eight days. The procedure developed showed good efficiency in the extraction and identification of the volatile fraction, without the use of organic reagents and therefore virtually no waste generation, advocating the principles of Green Chemistry.

Keywords: aromatic herbs, onions, volatile fraction, HS SPME, fibers, CG-MS.

1. Introdução

O perfil volátil reflete a imagem do sabor e aroma de um alimento. O perfil volátil em alimentos informa a origem botânica e geográfica, classifica e qualifica a amostra com base no perfil sensorial (aroma e sabor) atribuindo ao impacto de qualidade [1]. Ao conhecê-lo, é possível analisar a qualidade e as variações que um alimento sofre, devido a diferentes condições ambientais e ecológicas e do método de processamento que o alimento é submetido [2]. Assim, é possível observar se um determinado alimento está sofrendo alterações nas suas características sensoriais.

Atualmente, a busca pela qualidade da alimentação tem impulsionado a indústria alimentícia a investir e valorizar o conhecimento mais profundo sobre os constituintes dos alimentos, principalmente no que tange os compostos voláteis, principais responsáveis pelos valores agregados do produto [3].

Alimentos como ervas aromáticas e temperos têm sido amplamente consumidos, e também como alimentos funcionais e/ou nutracêuticos. Alguns exemplos têm sido alho, cebola, coentro, dentre outros. O alho (*Allium sativum L.*) e cebola (*Allium cepa L.*) têm sido empregados como anticoagulantes, anti-hipertensivos, antimicrobiais, anti-carcinogênico, hepatoprotetor e como antídoto de envenenamento por metais tóxicos, além de uma série de outras finalidades tais como repelentes de insetos e animais [4,5]. Alguns desses efeitos estão relacionados com os tiossulfinatos, compostos voláteis de enxofre, também responsáveis pelo aroma e sabor pungente [6]. Os compostos de tiossulfinatos, são provenientes de reações catalisadas por enzimas alinases através de um composto inodoro S-alqu(en)il-S-oxo-L-cisteína, as bactérias da boca transformam os derivados de L-cisteína em compostos voláteis contendo enxofre olfativo [7].

Por sua vez, o coentro, muito utilizado como tempero principalmente na região Nordeste, tem como constituintes voláteis em folhas álcoois e aldeídos, com cadeias de C_6-C_{13}, dentre outros [8]. No esmagamento das sementes do coentro o composto responsável pelo aroma é o tridec-2-enalo [9]. Outros compostos como (*E*)-2-undecenol, 2-fenilletanol, (*E, E*)-2,4-undecadienal, que foram determinados por Ikeura e colaboradores [10] conseguiram identificar o aroma específico desses compostos. O (*E*)-2-undecenol tem um aroma doce e frutado, o 2-feniletanol tem aroma floral e (*E, E*)-2,4-undecadienal tem aroma de óleo queimado.

Devido à ampla divulgação pela imprensa em geral da relação entre alimentação e saúde, a preocupação da sociedade ocidental com os alimentos tem aumentado de forma exponencial. Uma grande quantidade de novos produtos que supostamente proporcionam saúde tem sido apresentada pela indústria alimentícia diariamente [11]. Com isso a importância

em desenvolver estudos na área de alimentos tem sido oportuno, com o interesse em manter os alimentos por mais tempo nas prateleiras.

Os compostos voláteis tem sido uma das questões fundamentais para a área de alimentos. A relação entre a qualidade percebida pelo consumidor e a presença de compostos responsáveis por seu sabor e aroma é um parâmetro essencial para a qualidade de alimentos. Esta abordagem impacta diretamente na indústria, através da definição de índices que se relacionam com a qualidade e, portanto, com o valor agregado do produto [12].

As técnicas analíticas de extração e/ou pré-concentração tem um papel fundamental para a identificação e caracterização da fração volátil. Dentre elas, a microextração em fase sólida (SPME) têm tido seu destaque, pelo pequeno uso da quantidade de solventes orgânicos. Tendo boa eficiência no isolamento da fração volátil e contribuindo com a Química Verde.

2. Objetivos

2.1. Geral

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um método analítico para a determinação da fração volátil, em amostras coentro, salsa, cebolinha, cebola roxa e cebola branca usando a headspace microextração em fase sólida (HS SPME) e análise por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa (CG-MS).

2.2. Específicos

2.2.1. Desenvolveu um método para a análise dos compostos voláteis em temperos e ervas comercializados na cidade de Salvador-Ba.

2.2.2. Otimizou-se o headspace microextração em fase sólida estático para a caracterização da fração volátil das amostras estudadas.

2.2.3. Aplicou-se técnicas de quimiométricas , como o planejamento multivariado de dois níveis para determinar os parâmetros de cada fibra e o uso da analise da componente principal (PCA) para avaliar a tendência do comportamento da fração volátil das amostras alimentícias.

2.2.4. Identificou-se os compostos voláteis isolados através da biblioteca Willey e Nist, e, com o uso de padrões de n-alcanos.

2.2.5. Comparou-se os resultados encontrados com outros encontrados na literatura.

2.2.6. Realizou-se o estudo de degradação da fração volátil.

3. Referencial teórico.

3.1. Metabólitos

Metabólitos são pequenas moléculas envolvidas nas principais rotas metabólicas que ocorrem em células vegetais [13], sendo eles primários e secundários. Os metabólitos primários são responsáveis pela sobrevivência do vegetal, exercendo função ativa nos processos de fotossíntese, respiração e assimilação de nutrientes. Os compostos gerados nessa rota são açúcares, lipídios, nucleotídeos, aminoácidos e proteínas; os metabólitos secundários estão intimamente associados a estratégias de defesa das plantas [14]. Também apresentam atividade biológica contra herbívoros e micro-organismos [15].

Os metabólitos secundários são divididos em quatro grandes grupos: terpenóides (cerca de 25 mil compostos), alcaloides (cerca de 12 mil compostos), compostos fenólicos (cerca de 8 mil compostos), e compostos contendo enxofre. Ao contrário dos metabólitos primários, os metabólitos secundários são muitas vezes mal distribuídos entre os grupos taxonômicos dentro do reino vegetal. Muitos metabólitos secundários têm efeitos positivos na saúde humana. Alguns deles são essenciais para a vida, como as vitaminas (tais como os tocoferóis e tocotrienóis, e seus isômeros são chamados de vitamina E). Alguns metabólitos secundários são provitaminas, isto é, compostos que são convertidos em vitaminas em corpos animais (tais como β-criptoxantina, um carotenóide encontrado em frutas cítricas, ou β-caroteno, encontrado em várias frutas e vegetais dotados com propriedades pró-vitamina A) [16, 17].

As plantas são capazes de sintetizar dezenas a centenas de milhares de metabólitos primários e secundários com diversas funções e propriedades biológicas. Os compostos orgânicos voláteis são gerados a partir de metabólitos primários e secundários [18]. Mais de 12.000 voláteis aromatizantes já foram identificados e catalogados em alimentos e bebidas, só cerca de 5% desempenham um papel significativo na formação do aroma [19].

Muitos produtos voláteis são produzidos em tecidos de plantas em fases específicas do desenvolvimento, como no florescimento, amadurecimento ou maturação. Embora uma única fruta ou vegetal sintetize centenas de compostos voláteis, apenas um pequeno subconjunto gera a “impressão digital do sabor” que ajuda animais e seres humanos reconhecer os alimentos adequados e evitar erros nas escolhas alimentares [20].

Metabólitos secundários encontrados em extratos de plantas têm mostrado forte atividade antioxidante e proteção com danos oxidativo nas células [21]. Metabólicos secundários a base de carbonos, como os taninos, funcionam como estratégias de defesa química em plantas contra herbívoros [22].

3.2. Compostos voláteis em alimentos sólidos e bebidas

Os compostos voláteis em alimentos são substâncias responsáveis pelo aroma e detectados pelo olfato [12], como também pela qualidade dos alimentos, e facilmente perdidos ou modificados durante o processamento [10]. Eles estão diretamente relacionados com o aroma, sabor e *flavor* dos alimentos em geral. O aroma é uma característica muito apreciada nos alimentos e bebidas, os voláteis aromatizantes desempenham um papel fundamental na determinação da percepção e da aceitabilidade dos produtos pelo consumidor. A identificação dos principais metabólitos voláteis do sabor tem caráter único do alimento natural, como frutas, verduras e ervas, que são essenciais, pois fornece a identidade sensorial principal e o sabor específico do alimento consumido [12], [23], [24], [25].

Alguns grupos de compostos voláteis são componentes responsáveis pelo *flavor* dos alimentos. O *flavor* é uma entidade fisiológica derivada de diversos estímulos alimentares que são entidades do mundo físico. Apesar da percepção do *flavor* depender de uma série multifacetada de respostas sensoriais, o fator que tem mais influencia é o odor [19].

O conceito de odor é multivariado e a sua análise é primariamente envolvida nas ciências da separação em que a sua análise envolve a determinação de um analito ou um grupo de analitos. Entretanto, a análise do odor envolve a determinação de um conceito fisiológico via medidas físico-químicas de um sistema complexo e difuso, preocupado na detecção de uma ampla variedade de compostos e que apresenta algumas restrições analíticas. Na análise do odor, o interesse não é somente pelos analitos em si, mas sim na sua correlação com a percepção humana do odor/off-odor, fase de maturação e qualidade. Além disso, ainda não são bem conhecidos quais são os compostos voláteis constituintes do alimento a ser analisado e qual é o mecanismo odor-função receptora, que considera a relação entre estrutura molecular e odor. Por isso, a volatilidade e, em uma menor extensão, a solubilidade são parâmetros importantes embora interações de sabor-aroma possam complicar a situação [26].

Os compostos voláteis responsáveis pelo aroma podem sofrer perda durante o armazenamento e também podem ocorrer o acúmulo de produtos indesejáveis que acarretam o desenvolvimento do *off-flavor*. O *off-flavor* se origina a partir de alterações químicas durante o processamento e armazenamento de alimentos, e por micro-organismos. O acetaldeído e etanol são alguns dos indicadores de formação de *off-flavor* em frutas [27-28].

O aroma de um alimento pode ser explicado pela ocorrência de compostos voláteis, o qual permite ser percebida pelo receptor nasal, durante a degustação do alimento, e pelo odor exalado a distância. Estima-se que o processo de percepção do cheiro pelo olfato (aroma) é mais sensível do que o paladar (sabor). Ao contrário do paladar, milhares de compostos voláteis podem ser detectados e diferenciados, em menor ou maior escala, pelo olfato. Isso depende de diversos fatores, dentre os quais, a estrutura química do composto volátil e a interação deste com a matriz alimentícia. Tais fatores, por sua vez, são responsáveis por

características importantes dos compostos, a exemplo o valor do limiar de odor (limiar de detecção ou *threshold*), que pode ser definido como a concentração mínima pela qual um composto pode ser detectado pelo sentido do olfato [29].

Em bebidas alcoólicas o componente volátil majoritário é o álcool etílico, ao lado do qual estão presentes centenas de outros compostos voláteis proporcionalmente minoritários, os quais são formados por rotas químicas ou bioquímicas, durante e após a fermentação alcoólica. Nas classes dos compostos voláteis produzidos por estas vias, incluem-se: ésteres, aldeídos, álcoois superiores (propílico, butílico e amílico), cetonas e hidrocarbonetos [29]. A presença de componentes voláteis, tais como álcoois, ésteres, ácido acético, aldeídos, cetonas, polifenois e compostos não voláteis, tais como íons de metais provenientes das matérias-primas e da fermentação, a destilação, e os processos de envelhecimento, é essencial para definir a composição da bebida e, portanto, proporcionar elementos para a sua distinção [30].

Diante do crescente interesse em conhecer os compostos químicos responsáveis pelo sabor e aroma característico de alimentos e bebidas muitos trabalhos tem sido publicados, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Alimentos e bebidas e seus compostos responsáveis pelo aroma.

Alimentos e bebidas	Classes de compostos	Compostos do aroma/odor	Referências
Kiwi (Actinidia eriantha)	Álcoois, terpenóides, fenólicos.	2-feniletanol, álcool furfurílico, (Z)-3-hexenol, álcool coniferílico, álcool isoamílico, ácido linolênico.	[31]
Queijo Minas	Ácidos graxos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, compostos cíclicos, lactonas.	Ácido acético, ácido propanóico, ácido butanoico, 2-propanol, etanol, butanol, pentanol, heptanal, nonanal, acetato de etila, acetato de propila, benzaldeído.	[32]
Vinho rosé	Ésteres, acetatos, ácidos, álcoois, compostos carbonílicos, terpenos, fenóis, derivados de vanilina, derivados de benzeno, lactonas, tióis, norisoprenóides	3-mercaptano-hexanol, 4-mercaptano-4-metil-2-pentanona, terpenos, isoprenóides	[33]

Tabela 1: Continuação...

Rum envelhecido	Ésteres, álcoois, fenóis, ácidos, cetonas, aldeídos, acetais, furanos, lactonas, compostos diversos.	Etanol, (E)-β-damascenona, butanoato de etila, hexanoato de etila, vanilina, cis-lactona de carvalho, 2-metilpropanoato de etila, 1,1-dietoxietano, 2-metilbutanoato de etila, 3-metilbutila, acetato de etila, octanoato de etila, decanoato de etila, 2-feniletil acetato de 2-feniletanol, 2-metoxifenol, 4-etil-2-metoxifenol, y-nonalactona, eugenol.	[34]
Ervilha (*Pisum sativum L.*)	Álcoois, cetonas, aldeídos.	Etanol, propan-2-ol, butan-2-ona, tetra-hidro-furano, ácido acético, pentan-2-ona, pentanal, pent-1-en-3-ol, heptano, pentan-3-ona, 2-etil-furano, (*E*)-2-pentenal, hexanal.	[35]
Tomate (*Solanum lycopersicum*)	Álcoois, aldeídos, cetonas, derivados de lipídios, derivados de fenilalanina	(*E,E*) e (*E, Z*)-2,4-decadienal, benzaldeído, fenilacetadeído, 2-feniletanol, β-damascenona, 1-penten-3-ona, 1-penten-3-ol, (*E*)-2-pentenal, 1-pentanol, 1-pentanal, (*Z*)-3-hexenal, hexanal, (*E*)-2-hexenal, (*Z*)-3-hexenol, hexanol.	[36]

Alguns alimentos se caracterizam por grupos de compostos voláteis específicos, como os compostos fenólicos, sulfurados, oxigenados, nitrogenados, entre outros.

3.2.1. Compostos oxigenados

Os compostos oxigenados presentes na composição volátil responsável pelo *flavor* de alimentos e bebidas têm sido utilizados como aromatizantes na indústria alimentícia. O citral B, citral A, acetato de neril, acetato de geranil, octanal, linalol, citronelal, α-terpinol, geraniol são compostos encontrados no óleo essencial da casca de limão, sendo que o citral é um dos principais componentes responsáveis pelo *flavor* característico do óleo essencial de limão, a maior parte dos constituintes do óleo é de monoterpenos (Figura 1) [37], [38].

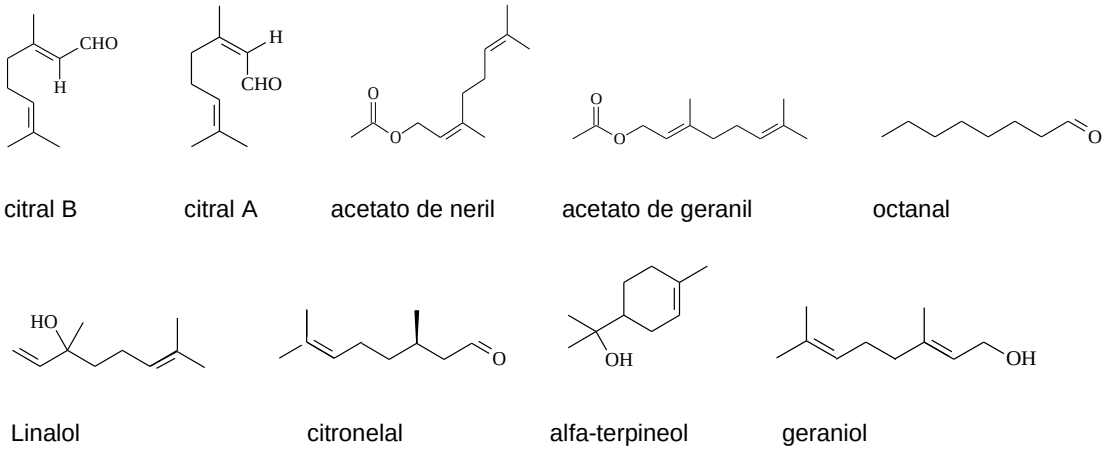
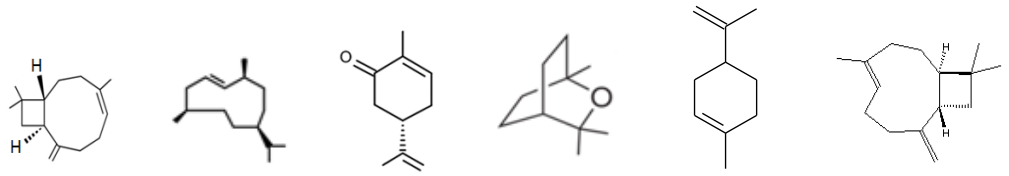


Figura 1: Estrutura química dos constituintes oxigenados em óleo essencial de limão.

A hortelã tem elevado teor de carvona, seu óleo essencial é utilizado como aromatizante em perfumes, na aromaterapia, como repelente de insetos e animais, em preparações farmacêuticas, como agentes antimicrobianos. A carvona e limoneno (Figura 2) são os compostos mais importantes. A fração oxigenada proporciona a maior intensidade do sabor, que consiste em: álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres. Esta característica tem sido utilizada como guia de qualidade na indústria alimentícia [39], [40], [41].

O isocariofileno e germacreno D são principais sesquiterpenos hidrocarbonetos encontrados no óleo essencial da hortelã. Os monoterpenóides principais são carvona, limoneno e 1,8-cineol. Os sesquiterpenos hidrocarbonetos predominantes são o β-cariofileno e germacreno D. Na Figura 4 são mostrados as estruturas. Em óleos essenciais de hortelã quando há um aumento na concentração de compostos oxigenados responsáveis pelo sabor e

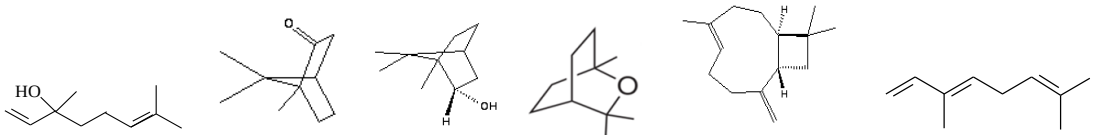
menor concentração de terpenos hidrocarbonetos, há uma melhor estabilidade, estendendo o tempo de vida de prateleira [39], [42], [43].



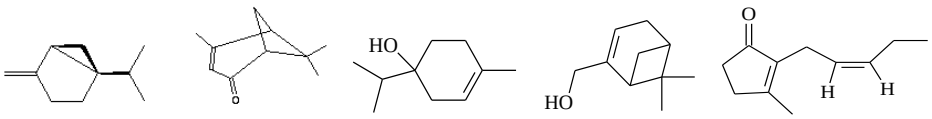
Isocariofileno germacreno D carvona 1,8-cineol limoneno β-cariofileno

Figura 2: Estrutura química de constituintes oxigenados em óleo essencial da hortelã.

No óleo essencial do alecrim encontrou-se fração volátil de compostos oxigenados monoterpenos como: linalol, cânfora, borneol, 1,8-cineol, β-cariofileno, trans-β-ocimeno, cis-sabineno, verbenona, terpen-4-ol, mirtenol, cis-jasmona, suas estruturas estão representadas na Figura 3 [43-44].



Linalol cânfora borneol 1,8-cineol β-cariofileno trans-β-ocimeno



cis-sabineno verbenona terpen-4-ol mirtenol cis-jasmona

Figura 3: Estruturas químicas de constituintes oxigenados em óleo essencial do alecrim.

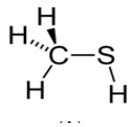
O óleo essencial extraído da semente do cominho é composto principalmente de monoterpenos, o carvacrol e timoquinona, Figura 4, se acumulam no processo de maturação da planta; o timoquinona é o principal composto ativo [45].

Timoquinona carvacrol

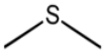
Figura 4: Estruturas químicas de constituintes oxigenados em óleo essencial da semente do cominho.

3.2.2. Compostos sulfurados

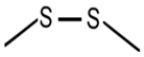
Os compostos orgânicos voláteis de enxofre têm chamado à atenção devido a seus efeitos à saúde e seu papel na atmosfera. São irritantes, os compostos primários, poluentes e contém odor ofensivo, possuindo baixo limiar sensorial. Os compostos irritantes primários agem principalmente nas vias respiratórias, não exercendo ação tóxica sistêmica. Além de pertencerem aos gases de odor, referem-se aos compostos orgânicos voláteis contendo enxofre e incluindo principalmente compostos orgânicos reduzidos de enxofre como metil-mercaptano, sulfeto de dimetila, dissulfeto de dimetila, sulfeto de carbonila e dissulfeto de carbono como mostrado na Figura 5 [46].



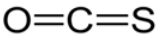
metil-mercaptano



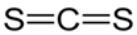
sulfeto de dimetila



dissulfeto de dimetila



sulfeto de carbonila



dissulfeto de carbonila

Figura 5: Estruturas dos compostos de enxofre odoríficos.

Os compostos sulfurados são geralmente responsáveis pelo aroma desagradáveis em alimentos e bebidas, sendo formados durante a fermentação ou na decomposição dos alimentos [46]. Embora contribuam de forma positiva para o aroma e sabor de muitos alimentos, por causa do seu baixo limiar sensorial, características desagradáveis são frequentes devido ao odor e off-flavor [47, 48].

Nos alimentos, são encontrados em uma grande variedade de vegetais, tais como: alho-poró, cebola, alho, brócolis e repolho [47]. Esses compostos estão presentes também em alimentos e bebidas que passam por processo de fermentação, como queijo, vinho e cerveja, são essenciais para o aroma, podendo desempenhar um papel atraente ou repulsivo, dependendo da sua identidade ou concentração; transmitem propriedades sensoriais importantes para o produto final, devido ao seu baixo limiar de odor e suas notas de sabor [49].

Os compostos sulfurados voláteis são contribuintes importantes para o sabor do queijo. Metanotiol, sulfeto de hidrogênio e dimetil sulfeto são significativos para o sabor do queijo cheddar. No processo de amadurecimento desse queijo, envolve, em parte, a decomposição dos aminoácidos, cisteína e metionina, que contêm enxofre. O metanotiol contribui para o aroma do queijo e é precursor para vários outros compostos de enxofre, como dimetila, dissulfeto de dimetila, trisulfeto de dimetila e outros [50].

Os tiossulfinatos, compostos voláteis de enxofre, responsáveis pelo aroma e sabor intenso, são típicos das espécies *Allium*. Estes compostos são instáveis e dão origem a rearranjos

adicionais que conduzem uma grande variedade de compostos derivados de enxofre como mostra a Figura 6. Eles participam das transformações e exibem atividade biológica. Em temperaturas elevadas os compostos de poli-enxofre são formados contendo até cinco átomos de enxofre [51]. O precursor mais importante do sabor do alho é a alicina que é ácido 2-propeno-1-sulfinotioico, S-2-propenil éster. A alicina é derivado de um *allium* inodoro 3-[(S)-2-propenilsulfinil]-L-alanina, pela ação da alinase como mostra no esquema da Figura 7. A alicina não é um composto estável e esta prontamente decompõe-se para formar produtos secundários, formando uma variedade de sulfetos, os quais contribuem para o sabor característico do alho [52].

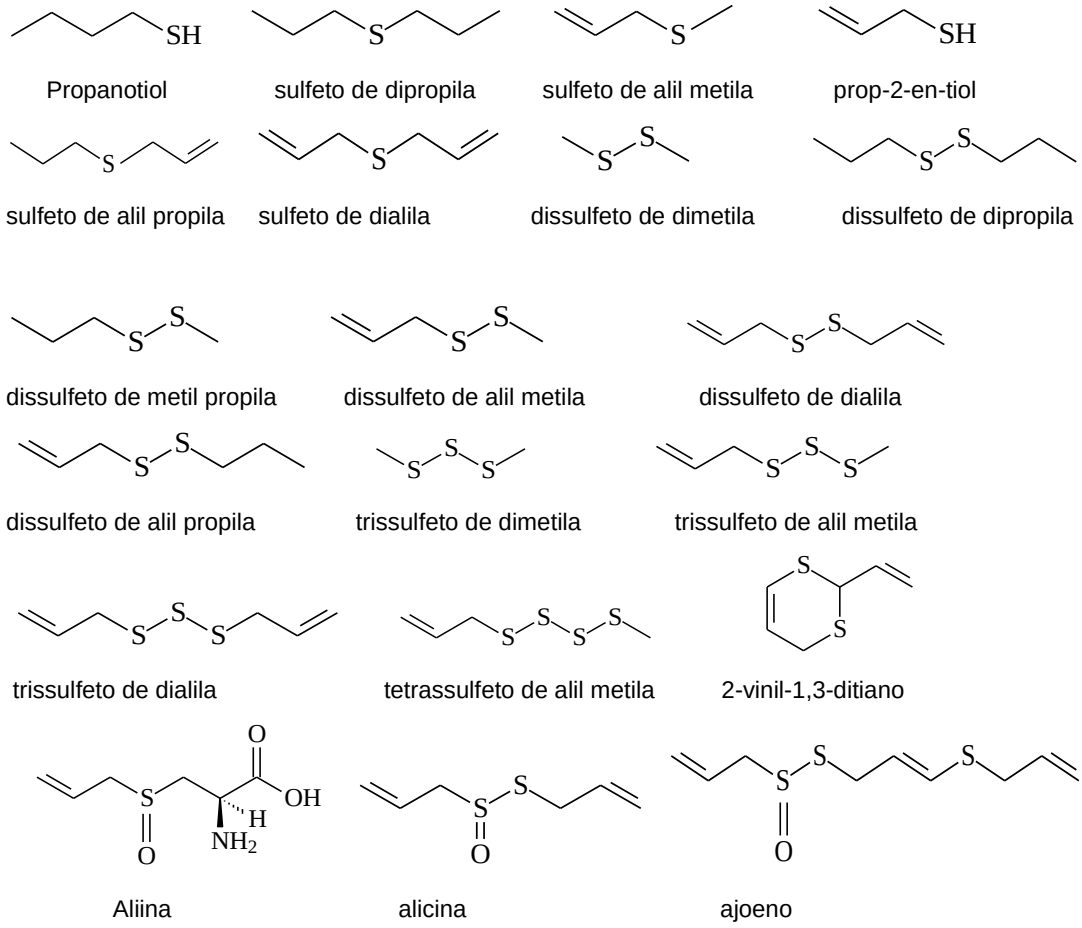


Figura 6: Compostos de enxofre encontrados nas espécies *Allium* [52].

O esquema da Figura 7 é mostrado a formação dos compostos odoríficos das espécies *Allium*. A aliina quando entra em contato com uma enzima chamada alinase, presente no vacúolo das células de cebolas, liberada quando cortada, amassada ou triturada, resulta na formação de alicina (tiossulfinato de dialila) [53,54].

A alicina é um tio éster de ácido sulfênico, um composto muito instável e precursor dos compostos odoríferos. A transformação da alicina é rápida e completa. A Figura 8 mostra a conversão da aliina catalisada pela alinase dando compostos intermediários, ácido piruvato e

amônia. A produção da alicina é dificultada pela instabilidade da enzima e a reação é finalizada após um número limitado de ciclos. Sofre reação secundária de degradação, resultando nos compostos odoríficos como ditianos, sulfetos de alila, ajoenos e outros. Na Figura 8 é mostrada a formação da alicina e os possíveis produtos de sua degradação [53-57].

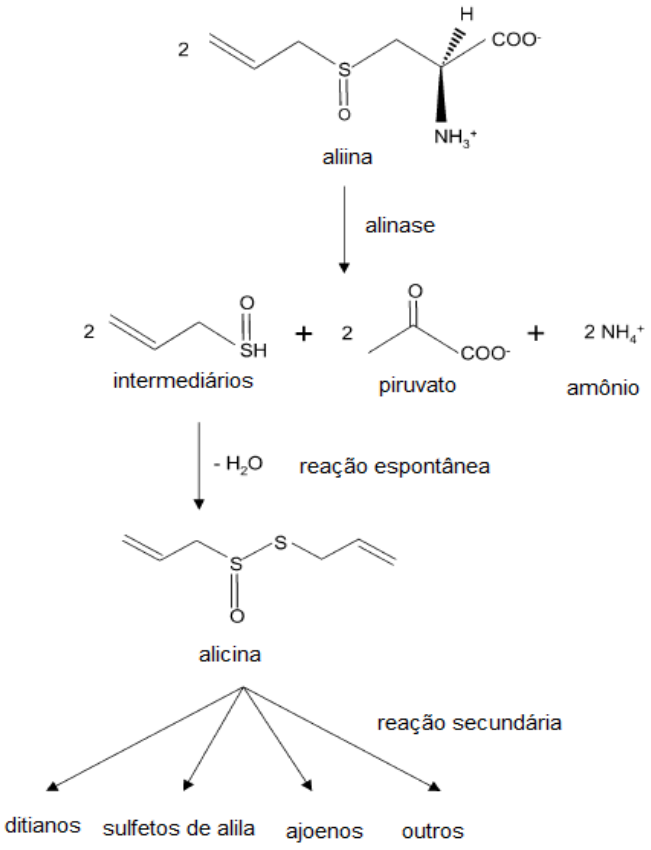


Figura 7: Formação dos produtos de degradação da alicina [58].

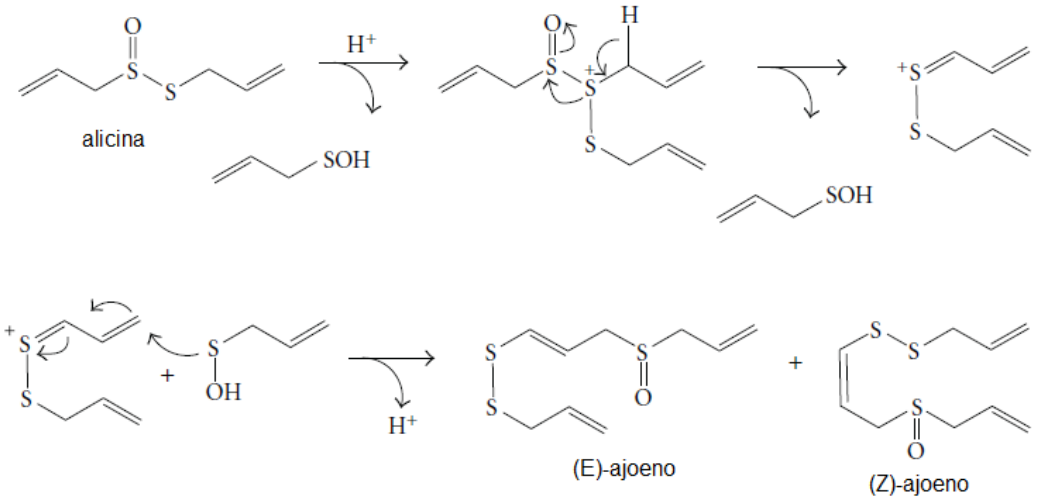
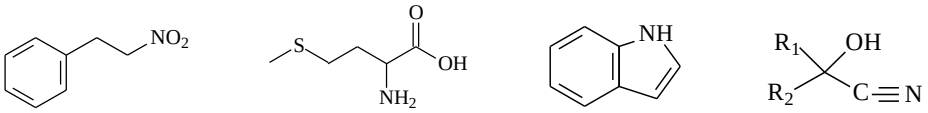


Figura 8: Reação secundária da alicina. Degradação da alicina em ajoenos [1].

3.2.3. Compostos nitrogenados.

Compostos orgânicos nitrogenados, em alguns casos, têm sido um dos principais nutrientes para o crescimento de plantas, é aplicado em solo para assegurar o rendimento na produção de cultiváveis. O fornecimento de nitrogênio pode afetar os metabólitos primários e secundários do fruto. Também pode afetar o desenvolvimento vegetativo das plantas, provocando alterações no metabolismo dos frutos. A falta ou pouca quantidade desse nutriente pode afetar a cor de vegetais e frutos [59], [60].

Os aminoácidos aromáticos constituem uma classe de compostos voláteis em plantas altamente abundantes. O 1-fenil-2-nitroetano é um composto volátil encontrado em tomates, a hidroxinitrila é um precursor do aroma em plantas. Na couve ou na mostarda, a clivagem da metionina é catalisada pela metionina c-liase, resultando na produção de amoníaco. O indol é um composto volátil nitrogenado encontrado em milho [61,62]. A Figura 9 mostra as estruturas das substâncias voláteis citados.



1-fenil-2-nitroetano metionina indol hidroxinitrilo

Figura 9: Estruturas de compostos orgânicos voláteis nitrogenados.

Os glicosídeos hidroxinitrilo são um grupo de metabólitos secundários de plantas, encontrados em pteridófitos (plantas sem sementes), gimnospermas (produzem sementes sem

fruto) e angiospermas (produzem sementes através do fruto), que tem a função de defesa. No processo de biossíntese forma compostos instáveis de α-hidroxinitrilo que libera ácido cianídrico (HCN), substância tóxica [63, 64]. A Figura 10 mostra a reação de degradação do α-hidroxinitrilo.

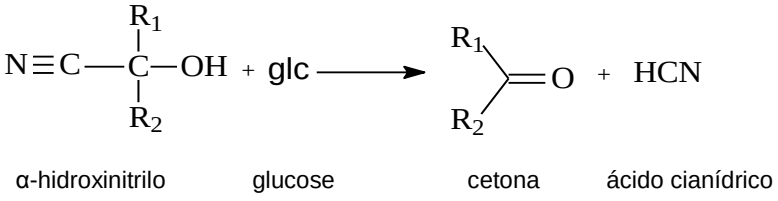


Figura 10: Reação de degradação do α-hidroxinitrilo e formação do HCN [63].

4. Características sensoriais dos alimentos

Segundo o IFT (*Institute of Food Science and Technology*) a análise das características sensoriais é uma ciência usada para provocar, medir, analisar e interpretar as reações produzidas pelas características dos alimentos e materiais, como elas são percebidas pelos órgãos da visão, olfato, gosto, tato e audição [65].

As características sensoriais têm aumentado a sua importância, devido o hábito do consumo de alimentos e bebidas industrializados, motivado pela falta de tempo da população, pela praticidade oferecida dos produtos [66]. Com isso, muitos estudos têm sido destacados com o objetivo de melhorar as características sensoriais dos alimentos. Parpinello e colaboradores [67] adicionou oxigênio em vinho tinto, com o objetivo de melhorar a qualidade sensorial (cor, sabor, aroma e paladar), controlar e estabilizá-lo.

A adição de moléculas de oxigênio em vinho tinto mostrou uma possibilidade de ter um produto com características sensoriais iguais às características sensoriais do vinho envelhecido em barris por meses. Tendo uma economia de tempo de produção. Por outro lado, segundo os resultados obtidos da referência [67], diminuiu a intensidade das notas frutadas no sabor do vinho.

Lee e colaboradores avaliaram a influência do oxigênio na composição volátil e características organolépticas do vinho no tempo de prateleira secundário. O tempo de prateleira secundário é o tempo de consumo do produto pelo consumidor final. O oxigênio influencia no processo de produção e no tempo de prateleira de maneira positiva ou negativa a depender do tipo de vinho. Nos vinhos tintos a adição de oxigênio aumenta o tempo de

prateleira e as características sensoriais. Nos vinhos brancos a diminuição de oxigênio diminuem as características sensoriais [68, 69].

Lee e colaboradores [68] observaram que notas amargas e adstringentes contribuíram para a diferença do sabor, devido às mudanças na composição dos polifenois. Nas amostras que receberam mais oxigênio ocorreu uma intensificação do odor frutado e caramelado e a cor ficou mais alaranjada, a intensidade da cor aumentou, enquanto que o aroma alcoólico e sabor adstringente diminuiram.

Alguns processos na produção de alimentos e bebidas têm influenciado nas características sensoriais, tais como: fermentação, métodos de processamento, condições de fermentação, e outros fatores. As características sensoriais são fatores críticos que determinam a qualidade e, afeta na aceitação do consumidor [70]. Em azeite de oliva, por exemplo, a filtração influencia nas características sensoriais. Após a extração das partículas sólidas, moléculas de água ficam no extrato, sua eliminação resulta no brilho do óleo. E a eliminação das partículas sólidas, deixa o óleo claro e brilhante [71].

Os trabalhos realizados sobem as características sensoriais dos alimentos visa preservá-las por um tempo maior de prateleira. Com isso, tem aumentado os estudos em saber o comportamento dos compostos responsáveis por estas características nos alimentos e bebidas. Quem tem tido maior interesse é a indústria alimentícia.

5. Métodos de preparo de amostras

O objetivo da preparação da amostra é isolar analitos a partir de uma matriz e eliminar ao máximo as interferências [72]. Etapas típicas na preparação de amostra incluem a extração, isolamento, purificação (eliminação de interferentes) e pré-concentração. Todas as operações e manipulações realizadas com uma amostra antes da determinação instrumental são consideradas parte do tratamento da amostra ou sua preparação [73].

Uma técnica ideal deve apresentar facilidade no manuseio, rapidez, baixo custo, ser compatível com a faixa do instrumento de análise e apresentar boa eficiência analítica, incluindo seletividade e aplicabilidade para determinações simultâneas [74-76], e, compatível com instrumentos analíticos utilizados na separação e quantificação da amostra.

No decorrer do avanço dos estudos para melhoria das condições de preparo de amostras foi possível desenvolver varias técnicas de extração, isolamento de compostos voláteis. Dentre elas tem se destacado a microextração em fase sólida (SPME) [77], Headspace estático e dinâmico [78] dentre outras.

5.1. *Headspace* estático (S-HS) e dinâmico (D-HS)

O *headspace* (HS) é uma técnica de amostragem, em que o espaço superior de um recipiente fechado (*vial*), com uma temperatura controlada, contém compostos voláteis que foram liberados de uma amostra, e que serão concentrados [79]. Os compostos voláteis presente na amostra podem ser volatilizados no modo estático e dinâmico. É associado a técnicas de extração, dentre elas, esta a SPME. A Figura 11 mostra o processo de extração dos compostos voláteis da amostra para o espaço confinado [80, 81].

No *headspace* estático, uma amostra é selada num *vial* até que o espaço confinado atinja um equilíbrio, e, em seguida, uma pequena porção da fração volátil liberada presentes no espaço confinado é retirado e injetado em um cromatógrafo a gás (CG) [82]. Essa técnica tem mostrado alta reprodutibilidade, mas às vezes é limitada quando necessário uma alta sensibilidade para análise de traços de compostos orgânicos voláteis [83].

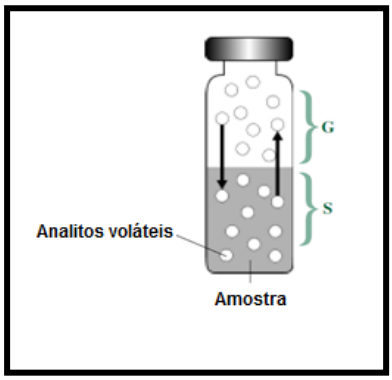


Figura 11: *Vial headspace* estático [84].

Para superar o baixo limite de detecção na amostragem estática, adota-se uma técnica de amostragem dinâmica (ou seja, *purge and trap*). Na amostragem *purge and trap*, usa-se um fluxo de *purge* por meio de um recipiente da amostra para transferir e concentra os compostos voláteis em um tubo contendo um sorvente. Nas Figuras 12 e 13 é mostrado o esquema dessa técnica. Tubos absorventes estão disponíveis comercialmente, mas também podem ser preparados simplesmente por embalagens de materiais sorventes sólidos em um tubo de vidro de diâmetro estreito. Eles são amplamente utilizados quando precisa de uma injeção múltipla dos voláteis presos após os voláteis alvos presos em um tubo absorvente. Além disso, os tubos adsorventes geralmente mostram maior sensibilidade em relação a outras técnicas de amostragem com base no equilíbrio, como na microextração em fase sólida (SPME) [81, 85-87].

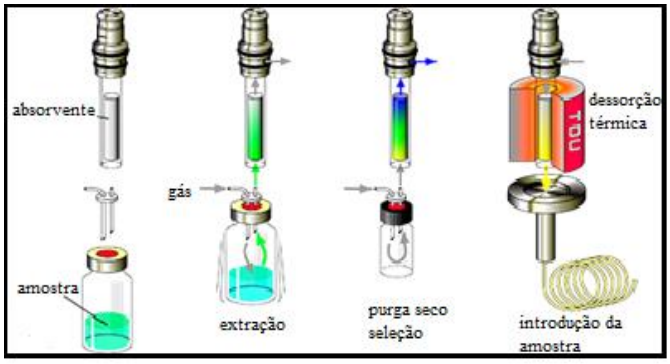


Figura 12: *Headspace* dinâmico [88].

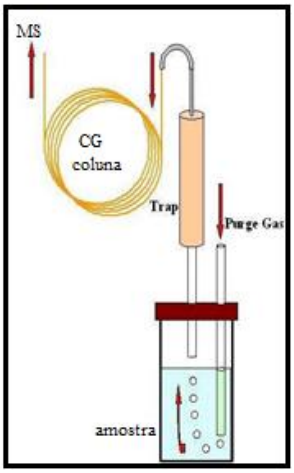


Figura 13: *Purge and trap* em amostras líquidas [89]

O *headspace* estático apresenta vantagem na extração de compostos orgânicos voláteis de plantas por permitir que o processo de extração ocorra em baixas temperaturas, reduzindo a probabilidade de alterações na composição da mistura volátil [80]. É muito utilizada para determinação do aroma em alimentos [14], [79].

A amostragem em HS opera no modo estático (S-HS) e no modo dinâmico (D-HS), como descrito anteriormente. Essas duas abordagens consiste no isolamento de analitos a partir de uma matriz sem usar solvente líquido, tendo a capacidade de acumular compostos voláteis a atingir altas concentrações [90]. No modo estático, consiste na simples coleta de uma fração volátil que está em contato com a amostra, introduzindo-se, na sequência, esta fração no equipamento de separação (sistema cromatográfico). No modo dinâmico é empregado um fluxo de gás inerte que passa através da amostra e arrasta os analitos para uma armadilha criogênica ou para um material adsorvente, onde os analitos são coletados. A dessorção pode

ser térmica ou por meio do uso de um solvente. Na dessorção térmica utilizam-se dispositivos automatizados que é acoplado ao CG, sendo equipamentos caros e não convenientes para compostos termolábeis. Entretanto, a dessorção térmica confere maior simplicidade ao método, facilidade de automação e sensibilidade, além de não apresentar picos cromatográficos relativos ao solvente [79], [90-92].

O *headspace* é um dos artifícios de extração mais importantes para análise por cromatografia gasosa, possui facilidade no preparo da amostra, automação e sensibilidade instrumental. Isso faz da extração por headspace estático a técnica de escolha para análise de compostos voláteis em vários tipos amostras [93]. Seu principal objetivo é colocar a fase vapor ou gasosa em equilíbrio com uma matriz sólida ou líquida, a fim de caracterizar sua composição [90].

A extração por headspace estático é uma técnica de amostragem simples, rápida, eficiente, não agride o ambiente [93, 94], fácil para automatizar, confiável [90]. A desvantagem deste método é a necessidade de calibração externa da curva usando compostos de soluto puro e conhecer a concentração exata da solução [95].

Diversas aplicações tem utilizado o S-HS, no trabalho realizado por Rodrigues e colaboradores [96], propuseram, pela primeira vez, a aplicação de extração por headspace estático por sorção usando espuma de poliuretano (PU), para análise de café torrado. Alonso e colaboradores [97] combinaram o headspace com um dispositivo que foi desenvolvido com uma agulha hipodérmica, chamado NTD (*needle-trap device*), para determinar compostos orgânicos voláteis de amostras de água, utilizando como material adsorvente o Tenax TA e o Carboxen 1000.

5.2. Microextração em fase sólida

A microextração em fase sólida (SPME) é uma técnica em que os analitos de uma amostra são adsorvidos em uma fibra de sílica fundida, revestida com uma fase estacionária adequada; podendo ser um polímero, um adsorvente sólido, ou uma combinação de ambos; é contida em uma microseringa, como mostrado na Figura 14. A extração ocorre imergindo a fibra na amostra ou, no *headspace* por um período de tempo, até atingir o equilíbrio de extração, e depois os analitos são dessorvidos no injetor de um cromatógrafo a gás ou líquido [98-101]. Ela foi desenvolvida para remoção de pequenas porções de analitos, a partir de uma matriz de amostra [102].

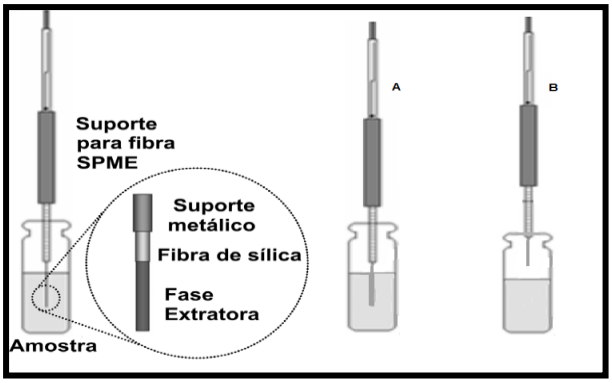


Figura 14: Sistema de SPME, (A) extração direta, (B) extração no modo headspace, figura adaptada [103].

O equilíbrio de extração serve para maximizar a quantidade de analitos extraídos e melhorar a repetitividade da extração [104], [105]. O tempo de equilíbrio de segundos a horas depende da volatilidade do analito, das propriedades da matriz e das condições de amostragem. A partição dos analitos entre a cobertura da fibra e a matriz da amostra é constituída quando o equilíbrio é atingido, o coeficiente de partição ou coeficiente de distribuição pode ser definido como: [106-109].

$$K_{SPME} = \frac{C_f}{C_m}$$

Em que K_{SPME} é o coeficiente de partição, C_f é a concentração do analito na cobertura da fibra e C_m é a concentração do analito na matriz [109, 110].

A sensibilidade desta técnica depende principalmente do coeficiente de partição entre a amostra e a fibra da fase estacionária. Assim, a eficácia da pré-concentração depende principalmente do tipo de fase estacionária e da sua espessura [98]. A fase estacionária de espessura fina é eficaz para compostos voláteis e semivolateis e requer pouco tempo para atingir o equilíbrio de extração, já aquelas com filme mais espesso precisa de mais tempo para atingir o equilíbrio de extração, proporcionando uma maior sensibilidade devido a maior massa de analitos que pode ser extraído [100, 108].

As principais fases estacionárias de fibras disponíveis comercialmente para HS SPME estão relacionadas na Tabela 2. As aplicações descritas na tabela são necessariamente genéricas, pois as fibras relacionadas foram desenvolvidas para uso geral. Nas fibras de PDMS e PA, o mecanismo físico-químico responsável pela extração é a partição, enquanto que para camadas de sólidos porosos com DVB ou CAR, o processo envolve a adsorção dos analitos na fibra [111].

Tabela 2: Principais fibras comercialmente disponíveis para HS SPME [111].

Material de revestimento	Abreviatura	L_f/µm*	Uso recomendado
Polidimetilsiloxano	PDMS	7,30 ou 100	Analitos não polares e semivoláteis
Poliacrilato	PA	85	Analitos polares (especialmente fenóis)
Polidimetilsiloxano/ divinilbenzeno	PDMS/DVB	60 ou 65	Analitos voláteis e semivoláteis de baixa e média polaridade
Carbowax/divinilbenzeno	CW/DVB	65 ou 70	Analitos voláteis e semivoláteis de média e alta polaridade
Carboxen/polidimetilsiloxano	CAR/PDMS	75 ou 85	Voláteis/analitos com baixa massa molar
Divinilbenzeno/Carboxen/poli dimetilsiloxano	DVB/CAR/PDMS	30	Faixa mais larga de analitos.

*L_f (espessura da camada polimérica)

A PDMS (polidimetilsiloxano) é não polar, preferida para extrações de compostos voláteis não polares. Pode também ser aplicada para compostos polares desde que as condições da extração sejam otimizadas. Resiste a altas temperaturas do injetor, até cerca de 300ºC, devido a seu fino revestimento é eficaz para compostos semivoláteis. Esse tipo de fibra oferece alta eficiência na extração de compostos voláteis em alimentos, isolando ácidos, álcoois, ésteres, terpenos, aldeídos, fenóis e cetonas. A PA (poliacrilato) é uma fibra altamente polar, preferida para extrações de analitos muito polares, especialmente fenóis e álcoois. Além de fenóis e álcoois também foi isolado com PA ácidos, ésteres e terpenos [14], [98], [112-116].

As fibras de polaridade intermediária absorvem compostos voláteis com diferentes polaridades, permitindo um maior isolamento. As fibras com revestimento misto, contendo DVB (divinilbenzeno), TPR (resina com impressão molecular) ou CAR (Carboxen: um suporte de carbono ativado poroso) aumentam a capacidade de retenção, devido ao efeito mutuo de adsorção e distribuição na fase estacionária. PDMS-DVB, CAR-DVB, Carbowax (CW: polietileno-glicol)-DVB e CW-TPR podem ser usados para a extração de voláteis de massa molecular baixa e analitos polares. A fibra CAR-PDMS tem maior eficiência de extração que uma fibra de 100 mM PDMS e fibras semelhantes, mas a repetitividade é baixa e o equilíbrio é demorado [98], [112-116].

O passo limitante da técnica HS SPME é o processo de transferência do analito do interior da matriz da amostra ou a expansão no espaço para a fibra exposta. O tempo de equilíbrio pode ser reduzido através da aceleração do transporte de massa por meio de uma agitação vigorosa [117], [118]. A liberação dos analitos a partir da fase intermediaria limita muitas vezes o processo de transferência total de massa. Neste caso, a agitação é insuficiente, porque a dessorção dos analitos em partículas sólidas requer temperaturas elevadas [119].

A HS SPME é uma técnica simples, de pouca manipulação, amostragem múltipla, possui sensibilidade elevada, menor intervalo de tempo nas análises, facilidade de automação [120], não requer uso de solventes orgânicos, é rápida, universal, conveniente para ser usada em campo, fornece resultados lineares para uma ampla concentração de analitos, é eficaz na adsorção e dessorção, é altamente consistente com resultados quantificáveis [121], e é aplicada na preparação de amostras [122]. Por outro lado, a fibra é relativamente cara, frágil e tem tempo de vida útil limitado [123].

A temperatura de operação recomendada para a técnica de SPME é relativamente baixa, instabilidade e inchamento em solventes orgânicos (limitação em maior evidência para HPLC), fácil ruptura, remoção dos revestimentos, flexão das agulhas [121]. Além disso, como o número e tipo de aplicação analítica tem aumentado, encontra em certos casos, baixa eficiência na extração, particularmente aqueles envolvendo analitos voláteis, polares ou termicamente instáveis [124]. Diversos estudos para determinação de compostos voláteis em diferentes tipos de amostras têm sido realizados com a técnica SPME e/ou HS-SPME, como mostra na Tabela 3.

Tabela 3: Alguns trabalhos que utilizaram SPME.

Amostras	**Técnica**	**Tipo de fibra**	**Principais grupos**	**Objetivo**	**Referência**
Pimenta malagueta e dedo de moça	HS SPME	DVB/CAR/ PDMS	Ésteres, álcoois, aldeídos, alcanos, sesquiterpenos, monoterpenos, cetonas.	Caracterizar o perfil dos compostos voláteis.	[125]
Chás verde, preto e jasmim	HS SPME	CAR/PDMS	Álcoois, aldeídos, ésteres, furanos, furanonas, cetonas, terpenos, compostos fenólicos.	Analisar e caracterizar aromas de chás.	[126]
Pimentas amarelas, vermelhas e roxas	HS SPME	PDMS	Álcoois, terpenos, ésteres de ácidos carboxílicos.	Identificar e avaliar o perfil de compostos voláteis que contribuem para o aroma.	[127]
Aveia	SPME HS SPME	CAR/PDMS	Álcoois, aldeídos, cetonas, alcanos, alcenos e furanos.	Comparar as técnicas para determinar o perfil volátil dos produtos a base de aveia.	[128]

Tabela 3: Continuação...

Amostras	Técnica	Tipo de fibra	Principais grupos	Objetivo	Referência
Morango	HS SPME	PDMS	Ácidos carboxílicos, aldeídos.	Detectar a adulteração do purê de morango usado como essência nos produtos industriais.	[129]
Acerola, maracujá amarelo, caju, tamarindo, goiaba.	HS SPME	DVB/CAR/ PDMS CAR/PDMS PDMS PA	Álcoois, aldeídos, ésteres, terpenos.	Comparar e otimizar as fibras de SPME a frio na extração de compostos voláteis.	[130]
Romã	HS SPME	DVB/CAR/ PDMS	Aldeídos, álcoois, terpenos, ácidos carboxílicos.	Identificar compostos ativos do aroma no extrato do suco de romã.	[131]
Couve-flor	SPME	DVB/CAR/ PDMS	Alcanos, alcenos, aldeídos.	Estudar os mecanismos de deterioração da qualidade da couve-flor.	[132]
Goiaba rosa	HS SPME	CAR/PDMS	Ésteres, álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos, furanos.	Desenvolver aditivos naturais para aumentar o tempo de prateleira de frutas frescas.	[133]
Arroz	SPME	CAR/DVB/ PDMS	Aldeídos, alcanos, alcenos, cetonas, álcoois, aminas, ácidos.	Avaliar o perfil volátil de diferentes cultivos de arroz, e tempo de armazenamento e temperatura.	[134]
Manga	HS SPME	CAR/PDMS	Ésteres, cetonas, terpenos.	Otimizar um método através da quimiometria multivariada e identificar os COVs responsáveis pelo sabor em cada tipo de manga estudada.	[135]

De acordo com as informações acima mencionadas, verifica-se que a HS SPME é uma técnica seletiva e empregada com sucesso na extração de compostos orgânicos voláteis em alimentos. Além disso, ela permite o emprego de baixas temperaturas nas extrações, evitando

a transformação de compostos termolábeis e possibilitando a integridade do perfil volátil da amostra. Com a sua identificação foi possível compreender seu comportamento na matriz, e saber quais são as substâncias responsáveis pelo aroma, sabor e flavor.

A cromatografia gasosa (GC) é um dos métodos mais eficazes para a análise de compostos orgânicos voláteis (COVs) e tem sido utilizado em uma ampla gama de aplicações. A fim de aumentar ainda mais a capacidade de pico por CG, CG multidimensional foi proposto e desenvolvido, em que cada analito é sujeito a várias separações em várias colunas.

6. Planejamento fatorial de dois níveis.

O uso do planejamento multivariado esta cada vez mais difundida em química analítica e em outras ciências [136]. Dentre ele se destaca o planejamento fatorial completo. O planejamento fatorial completo é um planejamento simultâneo que pode ser aplicado para investigar as influências de todas as variáveis experimentais e os efeitos de interação entre elas sobre uma resposta analítica [137-142].

Num planejamento fatorial cada variável é denominada de fator e cada fator varia em dois níveis ou mais. Preferencialmente os planejamentos são estudados em dois níveis porque a depender da quantidade de fatores, o número de experimentos é grande, e o planejamento torna-se ineficiente. O número de experimentos é calculado pela expressão n^k, onde n é o número de níveis a serem estudados e k o número de fatores. Embora o planejamento fatorial completo não indique os valores ótimos para os fatores e consequentemente para as variáveis, ele é muito importante para a análise dos efeitos individuais e das interações. Uma desvantagem para a aplicação do planejamento fatorial completo é que o número de experimentos aumenta bastante com o aumento de fatores a serem avaliados [137-142].

Muitos trabalhos têm utilizado as ferramentas multivariadas para encontrar as melhores condições de análises. Diante deles esta o trabalho realizado para determinação de compostos orgânicos voláteis em pimentas [127]. No perfil volátil do morango [143].

7. Métodos de análise

7.1. Cromatografia gasosa (CG)

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica muito eficaz na separação e análise de compostos orgânicos voláteis (COVs) e tem sido utilizada em amplas aplicações [144, 145]. Baseia-se em diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária – sólida ou líquida – e uma fase móvel – gasosa [146]. É considerada uma ferramenta analítica quantitativa, uma vez que o cromatógrafo está ligado a um detector capaz de responder a um determinado composto de maneira proporcional a sua concentração [147].

A separação da fração volátil, na coluna, ocorre por processos físicos, através da interação dos compostos com a mesma [148]. Colunas de alta resolução são utilizadas na maioria das aplicações que utilizam fases não polares, embora as fases mais polares possam ajudar em difíceis separações. A cromatografia apresenta excelente poder de separação, boa sensibilidade [149], transfere o analito para o detector na forma gasosa [150], potencial para análises quantitativas com velocidade e rapidez na determinação.

O uso de combinações de técnicas tem sido empregado em diversas análises. A cromatografia combinada com técnicas de detecção tem demonstrado alto desempenho e tem sido uns dos métodos analíticos mais utilizados. Diante disto, a cromatografia acoplada com a espectrometria de massas (CG-MS) é uma ferramenta poderosa para separar, identificar e quantificar compostos orgânicos voláteis nos diversos tipos de matrizes [151-153].

Na espectrometria de massas a sensibilidade é uma vantagem primordial, permite a obtenção de espectros de massas de compostos em baixas concentrações na amostra dentro do tempo de eluição cromatográfica. Aumenta a especificidade e seletividade em uma análise [194], além da existência de uma biblioteca de espectros de massas para identificação de substâncias desconhecidas geralmente presentes nas amostras [154].

Uma ferramenta que alguns sistemas sofisticados de CG-MS oferecem é a análise no modo *tandem* (MS/MS). Nessa técnica, as moléculas de interesse sofrem varias fragmentações. Primeiramente, as moléculas são fragmentadas a 70 eV no primeiro espectrômetro, e então o sistema é capaz de isolar e refragmentar um fragmento selecionado (íon pai), gerando o espectro obtido do íon pai, no segundo espectrômetro. Para escolha do íon pai deve ser realizada uma análise no modo GC-MS (SCAN), e a partir do espectro de massas da molécula de interesse, é selecionado o íon de maior intensidade para ser refragmentado. O

equipamento utiliza uma faixa de frequência de onda para o isolamento do íon pai, que acontece em duas etapas: primeiramente são expulsos os íons de m/z menor que o íon pai e em seguida os de m/z maior do íon pai. A análise no modo *tandem* propicia maior seletividade e sensibilidade do sistema GC-MS e um elevado grau de segurança na identificação de analitos, porque a interferência isobárica é evitada [155-157].

O GC-MS/MS e GC-MS tem demonstrado ser uma ferramenta para a quantificação simultânea dos analitos, proporcionando seletividade e sensibilidade [158]. É uma técnica eficiente na análise de compostos em nível traço, executa a identificação simultânea, quantificação dos compostos [159], e confirma a presença de analitos em amostras complexas [160].

Essa técnica resolve uma limitação do GC-MS quando um pico independente contém vários compostos e os espectros de massas registrados são difíceis de interpretar. O GC-MS/MS permite a análise separadamente de cada componente de tais picos complexos [161].

8. Parte Experimental

8.1. Materiais e métodos

Foram utilizados frascos de amostras (*vials*) (Sun Sri, Alemanha) com suas respectivas tampas e septos (Sun Sri, Italia), pinça, espátula, béquer (Ilmabor, Alemanha), holder (suporte para fibra, Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil), microfibra para SPME compostas de polidimetilsiloxano (PDMS, 100 µm) (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil), poliacrilato (PA, 85 µm) (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil), polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB, 65 µm) (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil).

As vidrarias foram lavadas primeiramente com detergente comercial neutro e água corrente, depois com solução de potássica alcoólica e enxaguada com água deionizada em seguida eram sonicadas por 30 minutos com solução de extran neutro a 10% e enxaguada com água ultra pura, ambientada com solução de acetonitrila a 5% e secas na estufa a 120ºC.

8.2. Instrumental e análise.

Foi utilizado um cromatografo a gás modelo GC2010 Plus acoplado a um detector de massas tipo quadrupolo modelo GCMS-QP2010 Ultra, equipado com injetor automático modelo AOC-20i (Shimadzu, Japão). Como mostrado na Figura 16. O GC-MS estava equipado com coluna capilar para cromatografia gasosa de alta resolução, com fase estacionária 5% difenill / 95% dimetil polisiloxano, Rtx-5 (RESTEK, USA), 30 m (comprimento) x 0,25 mm (d. i.) x 0,25 µm (espessura do filme). Hélio ultra-puro (UP) (White Martins), pureza mínima 99,999%, para análises por cromatografia gasosa foi utilizado com a fase móvel. O sistema CG-MS, operou com a seguinte programação de temperatura: 40ºC por 2 min, seguido de aumento para 100ºC a 5ºC/min, mantida por 3 min, e aumento para 280ºC a 10ºC/min. O tempo total de análise foi de 35 min. O injetor operou a 200ºC e a interface do detector a 280ºC. Todas as injeções foram realizadas no modo *splitless* (efeito do tempo de amostragem: 0,75 min). O MS operou no modo scan, com m / z 40 a 500 para confirmar a identidade dos compostos analisados.

Figura 16: Equipamento usado na determinação e otimização das condições de extração da fração volátil em temperos.

8.3. Aquisição das amostras para o desenvolvimento do método

Para o presente estudo foram adquiridas amostras de coentro, salsinha, cebolinha, e cebolas roxas e brancas no comércio local. Para as amostras utilizadas na etapa de desenvolvimento e otimização do método SPME-HS-GC-MS para a avaliação dos compostos orgânicos voláteis, as mesmas foram adquiridas em um distribuidor de hortaliças. A cada dia de análise, as amostras foram adquiridas logo após a colheita e levadas diretamente ao laboratório. Essa etapa é importante e foi realizada para garantir que sempre fossem utilizadas amostras frescas para a determinação da fração volátil. As amostras selecionadas foram conservadas da forma como foram coletadas até chegar ao laboratório. No laboratório, eram higienizadas com água corrente, devido a presença de sedimentos, no caso do coentro, da salsa e da cebolinha. Em seguida eram colocadas dentro da capela até secar, a temperatura ambiente.

Quando secas, foram selecionava-se as folhas no caso do coentro e da salsa. A seleção das folhas era feita de modo homogêneo, buscando verificar as folhas com tamanhos iguais e sem marcas. A cebolinha, cebola branca e roxa foram cortadas com um auxilio de uma faca. Devido à perda constante dos compostos orgânicos voláteis, principalmente da cebola roxa e branca, a extração tinha que ser feita o mais rápido possível. As cebolas eram cortadas mantendo a mesma espessura. As quantidades estabelecidas das amostras eram colocadas nos *vials* lacrados e submetidos ao procedimento.

8.4. Procedimento de extração por HS SPME.

Antes de determinar os parâmetros do HS SPME para a análise da fração volátil dos temperos, alguns experimentos exploratórios foram feitos a fim de fixar as melhores condições cromatográficas. De acordo com observações dos cromatogramas obtidos, verificou-se que a condição para programação de temperatura da coluna que mostrou melhor separação dos picos relativos aos constituintes da fração volátil dos temperos foi a seguinte: 40ºC por 2 min com aumento para 100ºC a 5ºC/min, mantida por 3 min, e aumento para 280ºC a 10ºC/min. O tempo total de análise foi de 35 min.

Ao iniciar os procedimentos, as fibras do sistema SPME foram condicionadas nas condições recomendadas pelo fabricante para remoção de possíveis impurezas. As extrações dos compostos orgânicos voláteis foram feitas por HS SPME, de acordo com o esquema representativo da Figura 17. Para tanto, as fibras foram expostas no espaço confinado em *vials*

lacrados, com as amostras *in natura*, na ausência de água, que foram posteriormente incubados em diferentes temperaturas, tempos e massas de amostra seguindo as condições descritas nas matrizes mostradas nas Tabelas 4 e 5. As condições ótimas de trabalho foram encontradas utilizando-se procedimento de extração através de planejamento de experimentos, que é descrito a seguir.

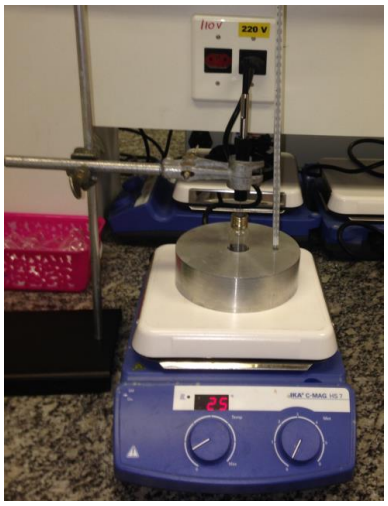


Figura 17: Sistema HS SPME usado para extração da fração volátil.

Para cada fibra e amostra foram feitos planejamentos fatoriais completos, de dois níveis com ponto central, que otimizou as variáveis do processo de extração. O mesmo procedimento foi feito para as diferentes amostras. As condições de otimização variou de uma amostra para outra, devido o comportamento da fração volátil isolada em cada fibra. Foi necessário adotar, diferentes condições, nos planejamentos fatoriais para isolar um maior número de compostos voláteis.

As variáveis estudadas foram: tempo de extração, massa da amostra e temperatura de extração, como é mostrado nas Tabelas 4 e 5. Essas variáveis foram testadas com três tipos de fibras: polidimetilsiloxano (PDMS, 100 µm), poliacrilato (PA, 85 µm), polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB, 65 µm).

Tabela 4: Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial para amostras de coentro e salsa.

Nº	Fator	Mínimo (-)	Médio (0)	Máximo (+)
1	Massa da amostra (g)	0,25	0,50	0,75
2	Temperatura de extração (ºC)	40	70	100
3	Tempo de extração (min)	15	20	25

Tabela 5: Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial para amostras de cebolinha, cebola branca e cebola roxa.

Nº	Fator	Mínimo (-)	Médio (0)	Máximo (+)
1	Massa da amostra (g)	0,50	1,00	1,50
2	Temperatura de extração (ºC)	40	70	100
3	Tempo de extração (min)	15	20	25

A identificação dos compostos orgânicos voláteis foi feita com o auxílio da biblioteca NIST e Wiley (CG-MS) e valores do índice de retenção linear (LRI). Considerou-se o tempo de retenção e a similaridade igual e maior que 95%, observando-se a repetição dos picos, em tempo de retenção igual, e em diferentes condições de análises.

A otimização foi feita empregando o planejamento fatorial de dois níveis com ponto central para avaliar a significância das variáveis estudadas e a influência dos parâmetros na resposta (eficiência da extração dos compostos orgânicos voláteis isolados). A resposta foi obtida através do somatório das áreas dos picos. Os cálculos relacionados com o planejamento e otimização multivariada dos experimentos foram executados no software Statistica 8.0 (Statsoft, EUA).

A determinação do índice de retenção linear (LRI) foi feita usando uma mistura padrão de n-alcanos (Sigma-Aldrich C_8-C_{40}) para a comprovação dos compostos isolados. Injetou-se no CG-MS uma solução padrão de 1µg mL^{-1} nas mesmas condições cromatográficas utilizadas para a análise dos compostos voláteis presentes nas amostras. Com o tempo de retenção encontrado de cada composto de interesse foram realizados os cálculos usando a fórmula descrita na Equação 1. Os valores de índice de retenção linear calculados (LRI_{calc}) foram comparados com os valores encontrados na literatura (LRI_{lit}) para colunas de mesma polaridade.

Os índices de retenção mais estudados e aceitos são os índices de Kovats (KI) e o índice de retenção com programação linear de temperatura, também chamado de índice de Van den Dool e Kratz [162]. Neste trabalhou usou o índice de Van den Dool. O índice de Kovats é usado quando condições isotérmicas são empregadas na análise cromatográfica. Já o índice de Van den Dool, é utilizado quando a análise da cromatográfica é realizada com programação linear de temperatura [163].

$$LRI = 100.n + 100.\left(\frac{Tc - Tn}{Tn+1 - Tn}\right)$$

Equação 1: Equação para cálculo do índice de retenção linear. LRI - índice de retenção linear; Tc - tempo de retenção do composto de interesse; Tn – tempo de retenção dos compostos anterior; Tn + 1 - tempo de retenção do composto posterior; n - número de carbonos do composto anterior.

Após a obtenção dos valores de LRI_{calc} encontrados pelo presente estudo, estes foram comparados com os valores de literatura. Se os valores de LRI_{calc} estivessem com uma diferença máxima de ± 20 % em relação aos valores da literatura, a identificação/confirmação dos compostos era considerada satisfatória.

Após a finalização das etapas de desenvolvimento e otimização, os métodos foram testados com um grupo maior de amostras, provenientes de diferentes lugares do comércio de Salvador/Bahia/Brasil. Para tanto, para cada tipo de amostra, foram escolhidos cerca de 30 lugares diferentes, totalizando, portanto, 30 amostras representativas e foi determinado o perfil volátil dos mesmos. Em seguida, foi aplicado análise multivariada de dados através da Análise de Componentes Principais (PCA) para avaliar tendências entre os compostos e interpretação dos resultados. Por fim, realizou o teste de prateleira, onde observou o decaimento da fração volátil e formação de novos compostos responsável pela mudança da matriz.

8.5. Teste de prateleira

As amostras foram adquiridas no distribuidor em Salvador/Bahia/Brasil, devidamente coletadas, armazenadas e encaminhadas ao laboratório. Após chegarem ao laboratório foram devidamente higienizadas e secas na capela (desligada) em temperatura ambiente.

Os compostos voláteis presentes nos temperos foram monitorados diariamente por um período de oito dias, inicialmente seria analisados por quinze dias, uma vez que as amostras não suportaram o processo de exposição à temperatura ambiente neste período de tempo. As amostras eram devidamente cortadas e submetidas ao HS SPME e posteriormente analisadas no CG-MS.

9. Resultados e discussão

A partir daqui, o estudo da fração volátil de alimentos foi separado em duas partes para melhor compreensão dos resultados. Para tanto, as amostras foram divididas de acordo com suas similaridades entre si. Logo, Parte 1 trata-se do estudo do perfil volátil de coentro e salsa e Parte 2 trata-se do estudo das amostras de cebolinha e cebolas brancas e roxas.

9.1. PARTE 1: ESTUDO DA FRAÇÃO VOLÁTIL DE COENTRO E SALSA

9.1.1. Coentro

As folhas do coentro e da salsa foram devidamente selecionadas, incubadas em *vials* e submetidas ao procedimento HS SPME, nas condições da Tabela 6. Testando as fibras: PDMS, PDMS-DVB e PA.

Tabela 6: Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial para amostra de coentro e salsa.

Nº	Fator	Mínimo (-)	Médio	Máximo (+)
1	Massa da amostra (g)	0,25	0,50	0,75
2	Temperatura de extração (ºC)	40	70	100
3	Tempo de extração (min)	15	20	25

As tabelas 7, 8 e 9 mostram as matrizes de cada fibra estudada para as folhas de coentro com suas respectivas respostas. As respostas descritas nas tabelas foram obtidas através do somatório dos picos cromatográficos detectados para cada fibra no HS SPME.

Na Tabela 7, mostra a extração de voláteis pela fibra PDMS, observou-se que a melhor condição foi a do experimento cinco. Com 0,25 g de folhas de coentro a 100ºC na temperatura de incubação e 25 minutos no tempo de extração. No experimento PC1, observa-se, um maior somatório de área total de picos, só que os valores das replicas foram diferentes. Neste caso, ocorreu um aumento de COVs na área de sorção da fibra, dentre as folhas selecionadas, provavelmente, tinham folhas consideradas jovens, que possuem uma quantidade maior de metabólitos, dando essa diferença no ponto central da matriz.

Tabela 7: Matriz e resultado do planejamento fatorial para a fibra PDMS do coentro.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	+	+	+	381490031
2	+	+	-	224051615
3	+	-	+	5933162
4	+	-	-	468823
5	-	+	+	494367911
6	-	+	-	422592166
7	-	-	+	1699948
8	-	-	-	204004
PC1	0	0	0	528833272
PC2	0	0	0	262711487
PC3	0	0	0	288456429

A fibra PA, para as folhas de coentro, teve como resultado a matriz mostrada na Tabela 8. Tendo como melhores condições o experimento dois. Com 0,75 g de folhas de coentro, 100ºC a 15 minutos de tempo de incubação. Para esta fibra a interação dos compostos voláteis com a fibra não foi muito favorável. Essa fibra é adequada para extrair compostos polares como álcool, ácidos graxos e compostos fenólicos. Entretanto, esta fibra não apresentou bons resultados para a extração dos voláteis das folhas de coentro.

Tabela 8: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PA do coentro.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	+	+	+	310473709
2	+	+	-	485485289
3	+	-	+	54429561
4	+	-	-	6414578
5	-	+	+	344152247
6	-	+	-	172185942
7	-	-	+	1437968
8	-	-	-	5117736
PC1	0	0	0	212372135
PC2	0	0	0	61462387
PC3	0	0	0	182022626

A extração dos compostos voláteis das folhas de coentro através da fibra PDMS-DVB foi superior a das fibras PDMS e PA. Apresentou as condições máximas como as melhores, como mostra a Tabela 9. Com 0,75 gramas de folhas, a 100 ºC e tempo de incubação de 25 minutos. Tendo um maior número de picos com melhores resoluções. A fibra PDMS-DVB é uma fibra com revestimento misto, com polaridade intermediária. Seu revestimento tem fase porosa que determina o tamanho dos analitos retidos, sendo indicada para moléculas em que os compostos de interesse apresentam entre 2 a 12 carbonos. É muito usada para extração de compostos polares. O revestimento dessa fibra apresenta maior capacidade de retenção, alto coeficiente de distribuição, menor coeficiente de difusão e alta seletividade [164-165].

Tabela 9: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS-DVB do coentro.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	**+**	**+**	**+**	**878679642**
2	+	+	-	468896683
3	+	-	+	47428652
4	+	-	-	1667122
5	-	+	+	383743817
6	-	+	-	251095766
7	-	-	+	3228488
8	-	-	-	1061261
PC1	0	0	0	566388948
PC2	0	0	0	568631643
PC3	0	0	0	437325360

De acordo com o que foi apresento, a fibra que melhor extraiu a fração volátil das folhas de coentro foi a PDMS-DVB, que possibilitou a extração de compostos voláteis como: aldeídos, álcoois, terpenos descritos na Tabela 10. Por outro lado, os revestimentos das fibras PA e PDMS não tiveram uma boa interação com a fração volátil exposta no espaço confinado do sistema. Isso pode ser explicado pela diferença de polaridade das fibras com os voláteis. A resposta que teve maior valor, referente à fibra PDMS-DVB, foi que obteve maior quantidade de picos com melhores áreas. Com isso, isolou-se uma maior quantidade de compostos voláteis responsáveis pelo flavor da amostra.

Os planejamentos fatoriais foram feitos usando-se uma matriz do tipo 2^3, com 3 réplicas no ponto central, resultando em 11 experimentos, mostrado, nas matrizes das Tabelas 7, 8 e 9. Foi empregada com o objetivo de detectar as variáveis que apresentam influência positiva na extração dos compostos voláteis das folhas de coentro. Os resultados podem ser visualizados no diagrama de Pareto (Figura 19), onde se apresenta a importância de cada parâmetro estudado, bem como suas possíveis interações.

A temperatura em todas nas fibras PDMS, PA e PDMS-DVB, Figura 19 (A), (B) e (C), mostra efeito significativo para a extração. A massa e o tempo estudado, não foram significativos. Essas variáveis não interferiram na extração da fração volátil da amostra.

Em relação à temperatura, supostamente, temperaturas altas liberam mais analitos para o espaço confinado, permitindo uma maior extração dos mesmos. Por outro lado, temperaturas elevadas podem afetar a sorção dos analitos na fibra de SPME. O tempo e a massa não foram significativos, por se tratar de uma amostra que possui grupos de metabólitos altamente voláteis. Não precisando de massa e tempos estipulados para o inicio da volatilização.

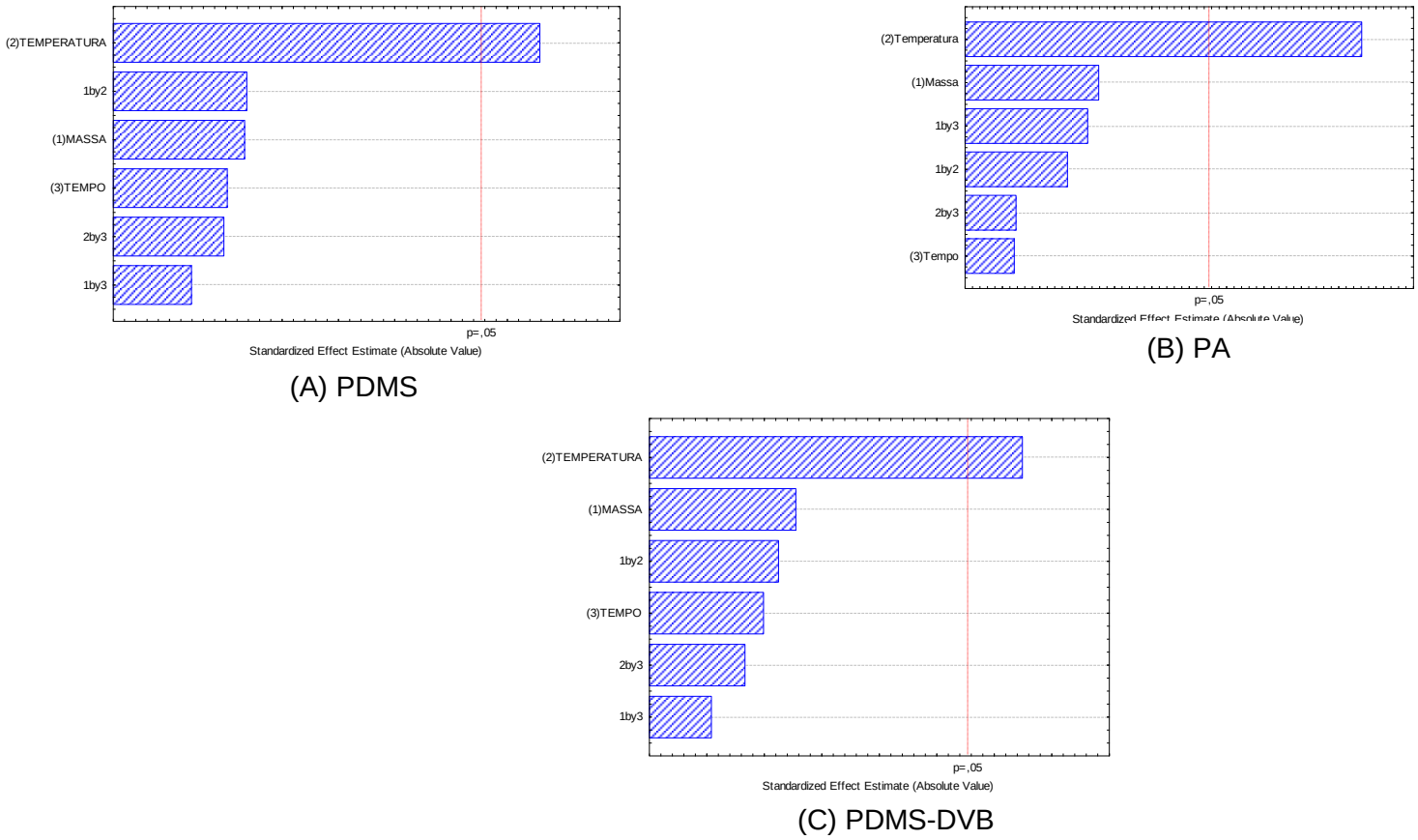


Figura 19: Diagrama de Pareto para as fibras (A) PDMS; (B) PA, e (C) PDMS-DVB.

A superfície de resposta descreveu a influência da interação das variáveis. Na visualização dos gráficos, pode-se observar o desempenho e a eficiência da comparação da extração das fibras. Pode ser observado que a extração dos compostos orgânicos voláteis foi mais eficiente quanto maior foi à temperatura. Dos três gráficos analisados o que melhor comprova o comportamento das fibras é o segundo gráfico da superfície de resposta da Figura 20 (B). Ele mostra uma forte tendência em que quanto maior for a temperatura maior será a extração. A temperatura esta diretamente ligada à extração dos voláteis das folhas de coentro.

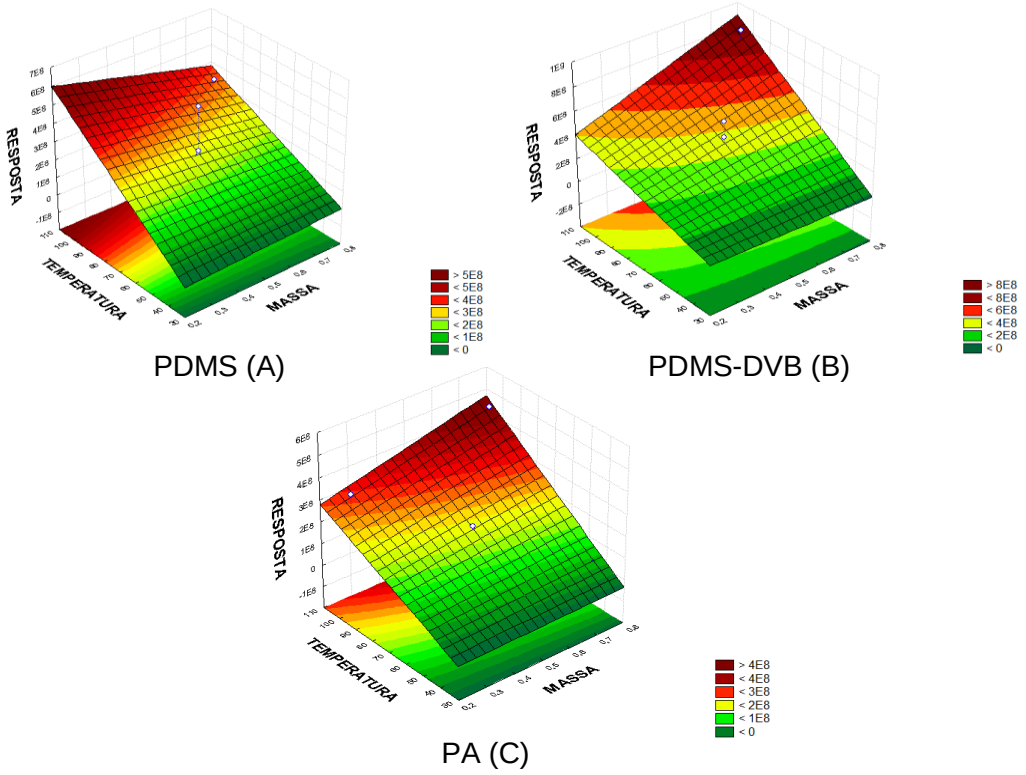


Figura 20: Superfície de resposta das fibras: PDMS (A), PDMS-DVB (B) e PA (C).

A análise das superfícies de respostas, Figura 20, mostra uma tendência em atingir as condições máximas de extração. Nessas análises não foi possível determinar com exatidão as condições ótimas exatas do sistema, a temperatura máxima que a amostra pode ser exposta é 100ºC. Observado em bancada, passando de 100ºC a matriz sofre forte transformação química, podendo chegar à carbonização. Com isso, não sendo possível haver analitos responsáveis pelo flavor da amostra, gerando outra classe de compostos responsáveis pela degradação da matriz. A limitação para atingir o ponto máximo é a estrutura da matriz que não suporta temperaturas maiores.

O gráfico da Figura 20 (A) da fibra PDMS observa-se que quando aumenta à temperatura a influência da massa se mantém constante. Enquanto que nos gráficos, Figuras 20 (B) fibra

PDMS-DVB e (C) fibra PA, com o aumento da temperatura diminui a influência da massa na extração dos compostos voláteis. Isso pode ter ocorrido pela desidratação sofrida pela matriz.

A Figura 21 mostra o gráfico da comparação das fibras estudadas, comprovando que para a extração da fração volátil da amostra de coentro a melhor fibra foi a PDMS-DVB. Em que teve o maior somatório de áreas de picos.

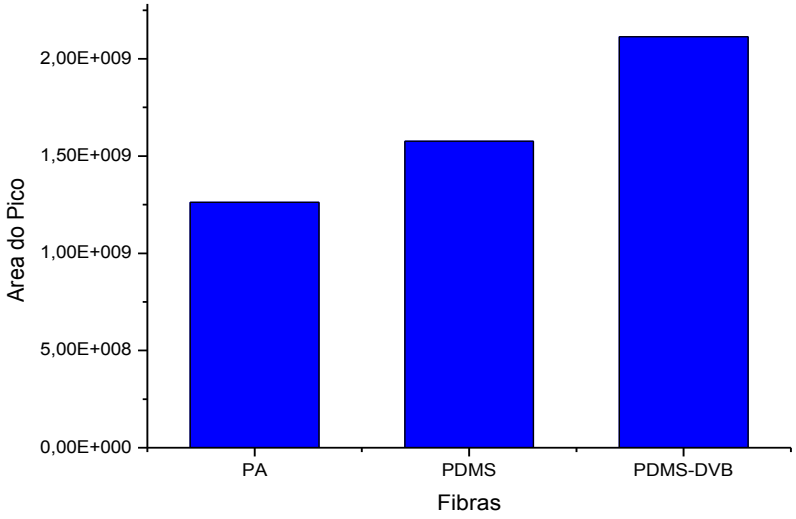


Figura 21: Comparação das três fibras para as folhas do coentro.

É proposto, o cromatograma da Figura 22, como a fração volátil das folhas do coentro determinada por HS SPME estático e CG-MS. Tendo predominância de compostos de aldeídos e álcoois (Tabela 10).

Foram isolados 57 compostos da fração volátil das folhas de coentro, desses, 29 foram identificados tiveram similaridade igual a superior a 95% da biblioteca NIST e Wiley, e comprovados pelo índice de retenção linear, como mostrados na Tabela 10. Alguns aldeídos e álcoois voláteis, como o (*E*)-hex-2-enal e hex-3-enol, são tipicamente responsáveis por notas sensoriais de folhas verdes frescas [166-167]. O neofitadieno é um diterpeno derivado do fitol [168]. Os sesquiterpenos pertencem a óleos essenciais voláteis [169] e são abundantes em plantas que possuem ceras de fitanos nas suas cutículas (membranas) [170]. O fitol é um terpenóide integrante da molécula de clorofila [171].

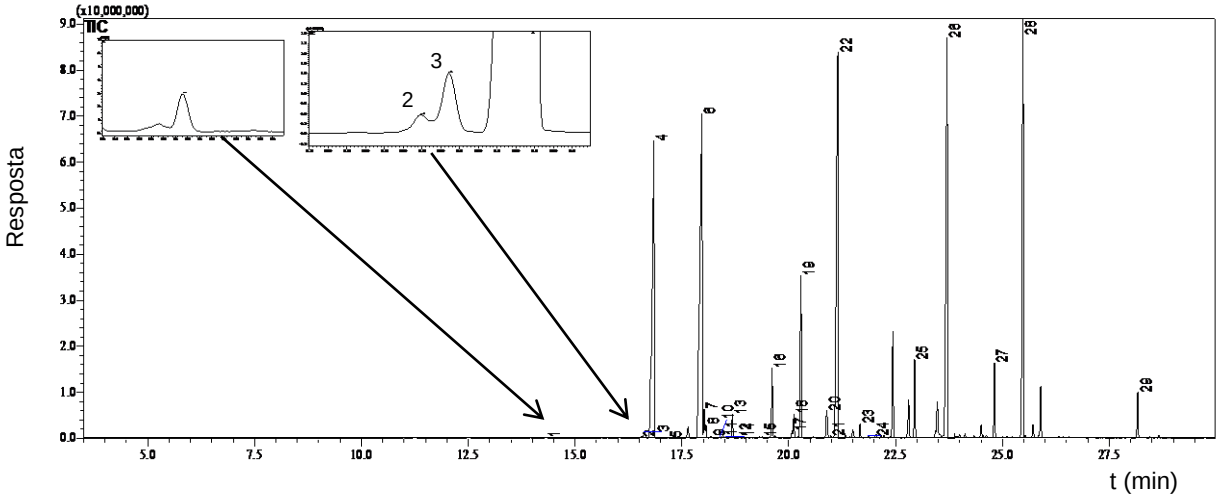


Figura 22: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil das folhas do coentro com a fibra PDMS-DVB. Identificação dos picos: (1) nonanal, (2) α-Terpineol, (3) (E)-4-Dodeceno, (4) Decanal, (5) β-Ciclocitral, (6) (E)-2-Decenal, (7) 2-Decen-1-ol, (8) Decanol, (9) Octadecanal, (10) Dodeceno, (11) 2-n-Octilfurano, (12) (E)-4-Tetradeceno, (13) Undecanal, (14) (E,E)-2,4-Decadienal, (15) Trans-2-Undecenal, (16) 2-Undecenal, (17) Z-4-Decenal, (18) (E)-4-Tetradeceno, (19) Dodecanal, (20) (E)-2-dodecenal, (21) tetradecanal, (22) 2-dodecenal, (23) tridecanal, (24) 2,4-dodecadieno, (25) hexadecanal, (26) (z)-14-metil-8-hexadecenal, (27) Trans-2-tridecenal, (28) Neofitadieno, (29) fitol.

Tabela 10: Compostos orgânicos voláteis das folhas do coentro identificados pela biblioteca do espectro de massa e LRI.

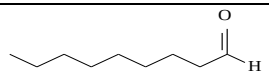
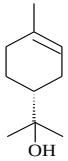
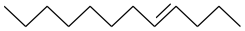
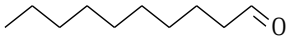
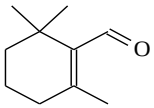
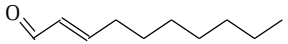
	Compostos	Estrutura química	Fórmulas	t_r (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Ref.
1	Nonanal		$C_9H_{18}O$	14,329	1094,05	1092	0,05	2,05	[172]
2	α-Terpineol		$C_{10}H_{18}O$	16,546	1184,78	1185	0,03	0,22	[173]
3	(*E*)-4-Dodeceno		$C_{12}H_{24}$	16,622	1187,95	1187	0,21	0,95	[174]
4	Decanal		$C_{10}H_{20}O$	16,842	1197,12	1197	15,17	0,12	[175]
5	β-Ciclocitral		$C_{10}H_{16}O$	17,185	1214,75	1214	0,01	0,75	[176]
6	(*E*)-2-Decenal		$C_{10}H_{18}O$	17,965	1256,73	1259	19,26	2,27	[177]

Tabela 10: Continuação...

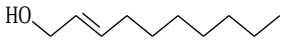
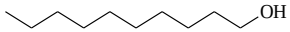
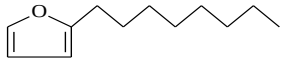
	Compostos	Estrutura química	Fórmulas	TR (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Ref.
7	2-Decen-1-ol		$C_{10}H_{20}O$	18,022	1259,80	1260	0,54	0,20	[178]
8	Decanol		$C_{10}H_{22}O$	18,062	1261,95	1280	0,17	18,05	[179]
9	Octadecanal		$C_{18}H_{36}O$	18,180	1268,30	-	0,05	-	-
10	Dodeceno		$C_{12}H_{24}$	18,385	1259,33	1255	0,02	4,33	[180]
11	2-n-Octilfurano		$C_{12}H_{20}O$	18,461	1283,42	1285	0,08	1,58	[181]
12	(*E*)-4-Tetradeceno		$C_{14}H_{28}$	18,519	1286,54	-	0,03	-	-

Tabela 10: Continuação...

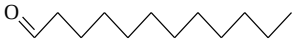
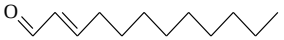
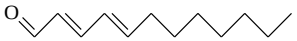
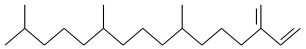
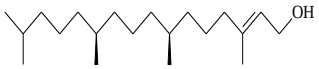
	Compostos	Estrutura química	Fórmulas	TR (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Ref.
13	Undecanal		$C_{11}H_{22}O$	18,680	1295,21	1315	0,57	1,50	[182]
14	(*E*,*E*)-2,4-Decadienal		$C_{10}H_{16}O$	18,855	1305,50	1306	0,04	0,5	[183]
15	2-Undecenal		$C_{11}H_{20}O$	19,611	1353,84	1353	1,83	0,84	[184]
16	(*Z*)-4-Decenal		$C_{10}H_{18}O$	20,074	1383,44	-	0,09	-	-
17	(*E*)-4-Tetradeceno		$C_{14}H_{28}$	20,118	1386,25	1379	0,46	7,25	[185]
18	Dodecanal		$C_{12}H_{24}O$	20,283	1396,80	1397	4,49	0,2	[186]
19	(*E*)-2-Dodecenal		$C_{12}H_{22}O$	20,888	1440,07	1460	0,88	19,93	[187]
20	Tetradecano		$C_{14}H_{30}$	20,986	1447,15	-	0,06	-	-

Tabela 10: Continuação...

	Compostos	Estrutura química	Fórmulas	TR (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Ref.
21	Tridecanal		$C_{13}H_{26}O$	21,666	1496,25	1516	0,33	19,75	[188]
22	(*E, E*)-2,4-Dodecadienal		$C_{12}H_{20}O$	21,859	1511,17	1492	0,05	19,17	[189]
23	Hexadecanal		$C_{16}H_{32}O$	22,947	1597,39	-	1,88	-	-
24	(*E*)-14-metil-8-hexadecenal		$C_{17}H_{32}O$	23,704	1661,77	-	14,32	-	-
25	Trans-2-tridecenal		$C_{13}H_{24}O$	24,812	1857,13	1868	1,80	10,87	[190]
26	Neofitadieno		$C_{20}H_{38}$	25,479	2104,55	-	13,19	-	-
27	Fitol		$C_{20}H_{40}O$	28,164	2292,69	-	1,05	-	-

9.1.2. Salsa

Para amostra de salsa usou-se o mesmo procedimento da amostra de coentro (HS SPME). Adotou as mesmas condições da Tabela 6, para a determinação dos parâmetros de análise das fibras PDMS, PDMS-DVB e PA.

As tabelas 11, 12 e 13 mostram as matrizes de cada fibra estudada para as folhas de salsa com suas respectivas respostas. As respostas descritas nas Tabelas foram obtidas através do somatório dos picos cromatográficos detectados para cada fibra no HS SPME.

A Tabela 11 mostra as respostas e combinações das variáveis para a extração da fração volátil das folhas de salsa usando a fibra PDMS, observou-se que a melhor condição dos ensaios realizados foi experimento PC1 (condições médias), que mostrou melhor extração. Com 0,50 g de folhas de salsa a 70ºC na temperatura de incubação e 20 minutos no tempo de extração. Nessas condições a fração volátil liberada da matriz para o espaço confinado, demonstrou uma grande afinidade com o revestimento da fibra PDMS.

O revestimento de polidimetilsiloxano (PDMS) é uma fase apolar, que apresenta grande afinidade por compostos não polares, entretanto, ela pode ser utilizada para extrair compostos moderadamente polares [191]. Das fibras estudadas a que apresentou melhor extração foi a PDMS, a fração volátil da salsa é formada por terpenos (Tabela 14), que possuem polaridade moderada, com as condições de extração estabelecidas, proporcionou melhor isolamento.

Tabela 11: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS da salsa.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	+	+	+	606534033
2	+	+	-	647452497
3	+	-	+	8360958
4	+	-	-	5750590
5	-	+	+	571384485
6	-	+	-	150125964
7	-	-	+	11212946
8	-	-	-	13689826
PC1	**0**	**0**	**0**	**880593241**
PC2	0	0	0	864428180
PC3	0	0	0	867971503

A Tabela 12 mostra os resultados obtidos da fibra PDMS-DVB, que possui polaridade intermediária. Tendo também bons resultados, ao comparar com a PDMS, a PDMS teve um maior somatório de áreas totais de picos, logo, isolou mais compostos voláteis. Para a fibra

PDMS-DVB, a melhor condição, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 12 foi às condições máximas. Com 0,75 g de amostra, a 100ºC e 25 minutos no tempo de extração.

Tabela 12: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS-DVB da salsa.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	**+**	**+**	**+**	**618147887**
2	+	+	-	468525239
3	+	-	+	129309193
4	+	-	-	21917728
5	-	+	+	463813488
6	-	+	-	451542852
7	-	-	+	88333196
8	-	-	-	6079016
PC1	0	0	0	504854674
PC2	0	0	0	501647382
PC3	0	0	0	510394809

A fibra poliacrilato (PA), isolou uma quantidade menor de compostos voláteis com 0,75 g de amostra, 100ºC e 15 minutos de tempo de extração. Esse comportamento pode ser explicado pela diferença de polaridade da fibra com a fração volátil. Dentre as condições analisadas a que teve melhor resposta foi o experimento dois, como mostra na Tabela 13.

O revestimento da fibra poliacrilato (PA) é uma fase adequada para extrair compostos polares como álcoois, ácidos graxos voláteis e compostos fenólicos [191]. Como a fração volátil da salsa, é basicamente proveniente do seu óleo essencial, que é formada por um conjunto de terpenos, a extração com essa fibra não apresentou bons resultados ao se comparar com as fibras PDMS e PDMS-DVB.

Tabela 13: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PA da salsa.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	+	+	+	520715371
2	**+**	**+**	**-**	**539573361**
3	+	-	+	52005868
4	+	-	-	39862066
5	-	+	+	587541272
6	-	+	-	111379970
7	-	-	+	25012387
8	-	-	-	14333009
PC1	0	0	0	189469384
PC2	0	0	0	119018530
PC3	0	0	0	199253101

A caracterização da fração volátil das folhas de salsa foi realizada com HS SPME e testou os revestimentos das fibras citadas anteriormente. A seleção da fibra foi feita escolhendo o revestimento que mais sorveu os compostos volatilizados no espaço confinado do sistema.

Portanto, as fibras estudadas tinham polaridades e mecanismos diferentes. Foram testadas e comparadas para avaliar a melhor extração.

Ao se visualizar os diagramas de Pareto da Figura 23, observa-se que o gráfico da Figura 23 (A) da fibra PDMS nenhuma variável foi significativa. Temperatura, massa e tempo não vão interferir no processo de extração da fração volátil das folhas de salsa. Enquanto que, as fibras PDMS-DVB e PA, Figura 23 (B) e Figura 23 (C), das variáveis estudadas, a temperatura de extração foi significativa. Para as fibras PDMS-DVB e PA sorver os voláteis presente no espaço confinado foi preciso utilizar as condições máximas de temperatura.

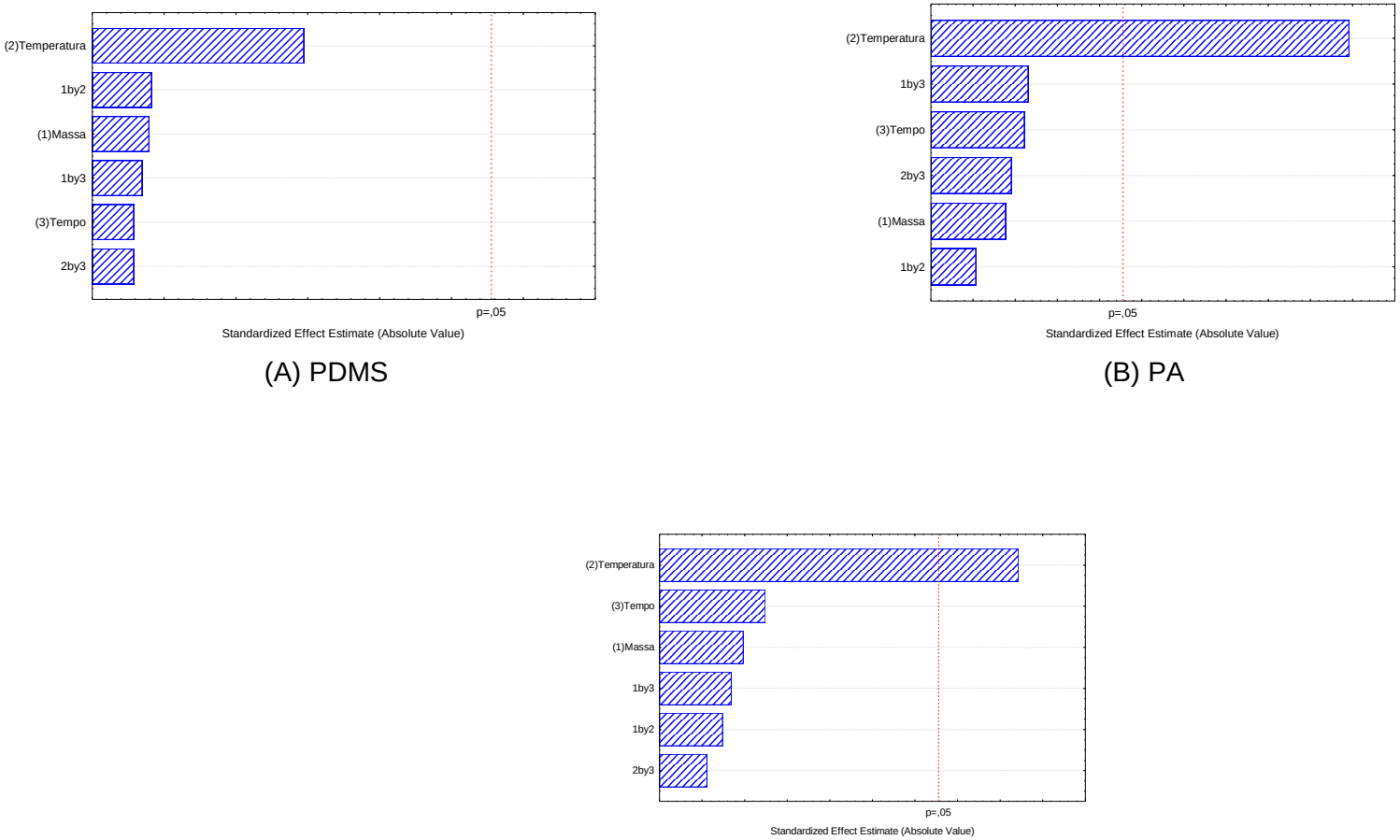


Figura 23: Diagrama de Pareto para as fibras (A) PDMS; (B) PA, e (C) PDMS-DVB.

Nos gráficos de superfície de respostas gerados, representados nas Figuras 24 (A), (B) e (C), observa-se que teve comportamento semelhante aos gráficos de superfícies de respostas da amostra de coentro. Tendo uma tendência em atingir as condições ótimas. Não sendo possível, devido à estrutura da matriz.

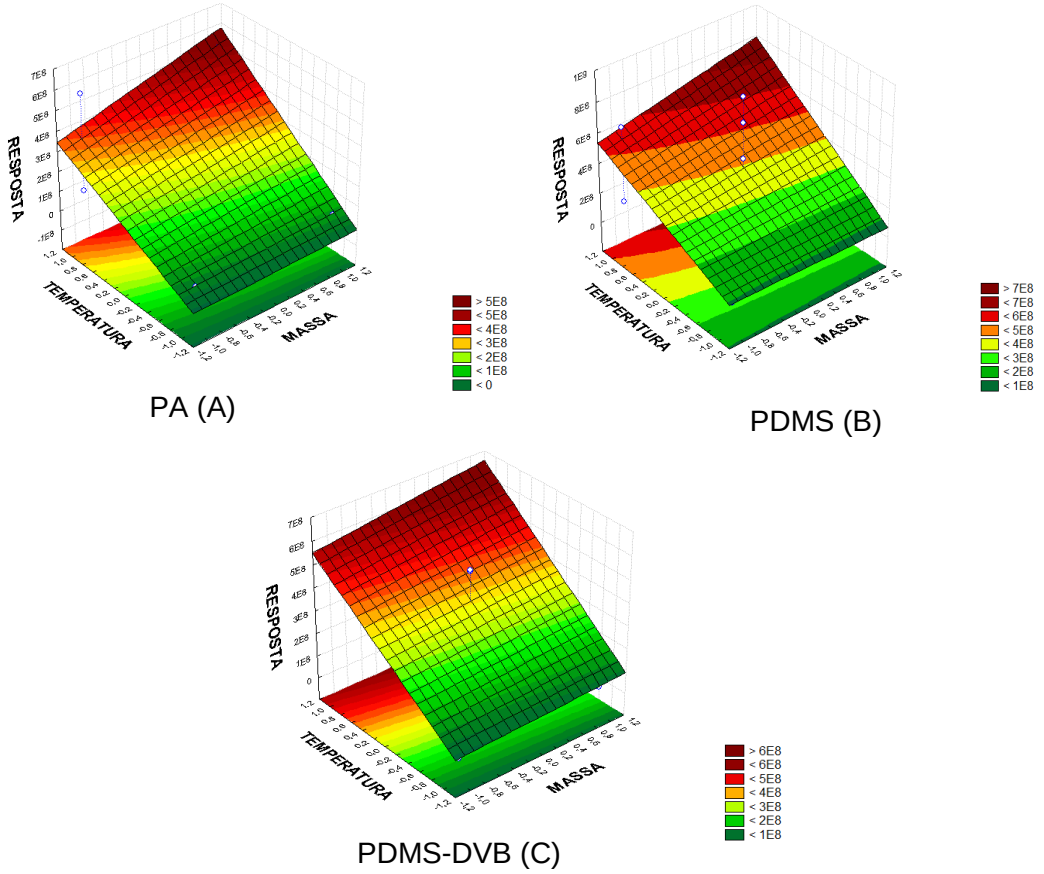


Figura 24: Superfície de resposta Fibra PA (A), PDMS (B) e PDMS-DVB (C) da amostra da salsa.

Para as folhas de salsa, a fibra que apresentou melhor resultado foi a PDMS, que apresentou maior eficiência de extração, obtendo maior somatório de áreas dos picos, comprovado no gráfico da Figura 25.

Foram isolados na sua grande maioria terpenos como mostra a Tabela 14. A confirmação foi feita através do índice de retenção linear e usou similaridades igual e superior a 95% da biblioteca NIST e Wiley. E, devido o aparecimento constante de alguns compostos, onde os picos tinham uma boa resolução, selecionou-se, fixando-o o tempo de retenção e a frequência em que eles apareciam. Como o germacreno D, beta-felandreno e beta-sesquilandreno.

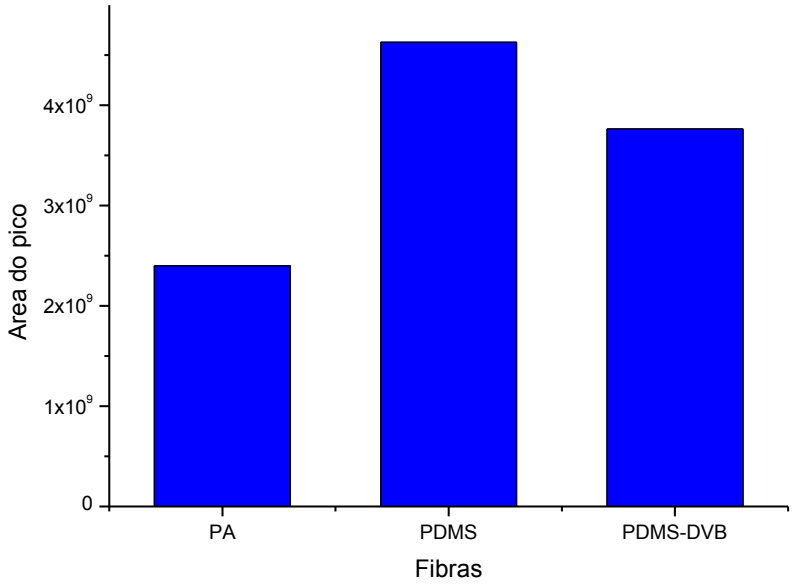


Figura 25: Comparação das fibras da salsa.

O cromatograma mostrado na Figura 26 descreve a fração volátil das folhas de salsa, determinada por HS SPME estático e CG-MS. Os compostos encontrados foram provenientes de óleos essenciais, sendo a maioria terpenos.

Os compostos voláteis da salsa são na grande maioria apolar. Por isso, que a fibra que mais isolou os compostos foi a PDMS, devido a semelhança dos compostos com a fibra. Sendo a fibra PDMS apolar.

Foram isolados 55 compostos da fração volátil das folhas de salsa, desses, 22 foram identificados, tiveram similaridade igual a superior 95% da biblioteca NIST e Wiley, dos 22 compostos 18 foram comprovados pelo índice de retenção linear, de acordo com dados da literatura disponíveis na biblioteca NIST, como mostra na Tabela 14.

Macleod e colaboradores [192], também encontraram: α-pineno, sabineno, β-mirceno, α-felandreno, o-cimeno, β-felandreno, *p*-Cimeneno, p-menta-1,5,8-trieno, cariofileno, em amostras de salsa cultivada no Oásis do deserto da Líbia, responsáveis pelo aroma. Os compostos p-menta-1,3,8-trieno, mirceno são responsáveis pelo sabor da salsa fresca [193]. Monoterpenos, tais como β-felandreno, p-menta-1,3,8-trieno, apiol e mirceno são responsáveis pelo aroma da salsa [194].

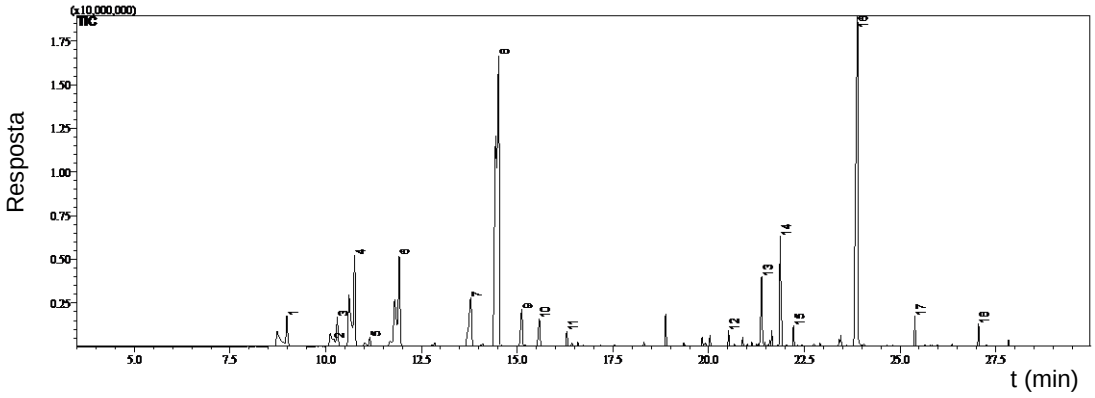


Figura 26: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil das folhas de salsa. Identificação dos picos: (1) alfa-pineno; (2) sabineno; (3) 2-beta-pineno; (4) beta-mirceno; (5) I-felandreno; (6) beta-felandreno; (7) metil-(1-metiletenil)-benzeno; (8) p-menta-1,5,8-trieno; (9) bis-(1-metiletilideno)-ciclobuteno; (10) 1-etil-3,5-dimetil-benzeno; (11) m-toluamida; (12) cariofileno; (13) germacreno D; (14) beta-sesquifelandreno; (15) 1,2,3-trimetoxi-5-(2-propenil)-benzeno; (16) apiol; (17) neofitadieno; (18) 1,3-difenil-2-(metilamino)-propanol.

Tabela 14: Compostos orgânicos voláteis das folhas da salsa identificados pela biblioteca de espectro de massa e LRI.

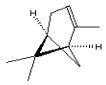
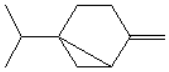
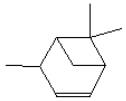
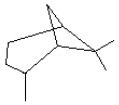
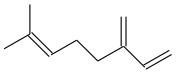
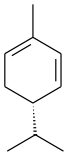
	Compostos	Estrutura química	Fórmulas	t_r (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Referência
1	α-pineno		$C_{10}H_{16}$	8,730	912,11	912	1,37	0,11	[195]
2	Sabineno		$C_{10}H_{16}$	10,034	954,68	954	0,06	0,68	[196]
3	cis-δ-Pineno		$C_{10}H_{16}$	10,118	957,43	957	0,91	0,43	[197]
4	2-.β-pineno		$C_{10}H_{16}$	10, 299	963,34	963	1,42	0,34	[198]
5	β-mirceno		$C_{10}H_{16}$	10,606	973,36	973	4,58	0,36	[199]
6	α-felandreno		$C_{10}H_{16}$	11,014	986,68	986	0,21	0,68	[200]

Tabela 14: Continuação...

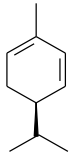
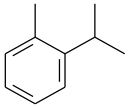
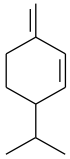
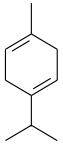
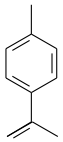
	Compostos	Estrutura química	Fórmulas	TR (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Referência
7	δ-felandreno		$C_{10}H_{16}$	11,150	991,12	991,1	0,40	0,02	[201]
8	*o*-Cimeno		$C_{10}H_{14}$	11,678	1008,3	1028	0,38	19,70	[202]
9	β-felandreno		$C_{10}H_{16}$	11,799	1012,2	1012	3,32	0,20	[203]
10	δ-Terpineno		$C_{10}H_{16}$	12,846	1046,1	-	0,13	-	-
11	*p*-Cimeneno		$C_{10}H_{12}$	13,786	1076,5	1076	3,48	0,5	[204]

Tabela 14: Continuação...

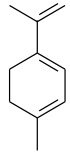
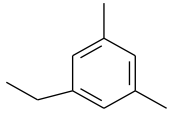
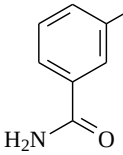
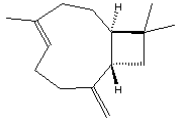
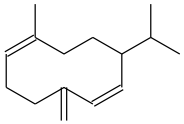
	Compostos	Estrutura química	Fórmulas	TR (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Referência
12	*p*-Menta-1,5,8-trieno		$C_{10}H_{14}$	14,440	1097,6	1097	14,29	0,6	[205]
13	1-etil-3,5-dimetil-benzeno		$C_{10}H_{14}$	15,578	1144,4	-	1,46	-	-
14	*m*-Toluamida		C_8H_9NO	16,295	1174,3	-	0,56	-	-
15	Cariofileno		$C_{15}H_{24}$	20,522	1413,7	1413	0,48	0,70	[206]
16	Germacreno-D		$C_{15}H_{24}$	21,384	1475,9	1476	3,08	0,1	[207]

Tabela 14: Continuação...

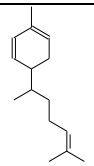
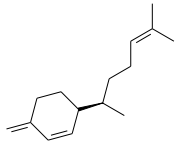
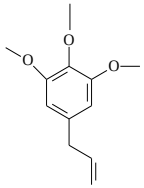
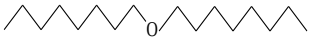
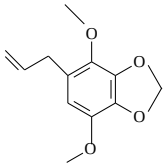
	Compostos	Estrutura química	Fórmulas	TR (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Referência
17	Zingibereno		$C_{15}H_{24}$	21,470	1482,1	1502	0,09	19,9	[208]
18	β-Sesquifelandreno		$C_{15}H_{24}$	21,870	1512	1512	3,83	0,0	[209]
19	Elemicina		$C_{12}H_{16}O_3$	22,216	1539,5	1559	0,58	19,5	[210]
20	1,1'-oxibis-octano		$C_{16}H_{34}O$	23,452	1640,3	1660	0,28	19,70	[211]
21	Apiol		$C_{12}H_{14}O_4$	23,890	1677,7	1676	22,73	1,7	[212]

Tabela 14: Continuação...

	Compostos	Estrutura química	Fórmulas	TR (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Referência
22	Neofitadieno		$C_{20}H_{38}$	25,386	2002,4	-	0,76	-	-

9.2. PARTE 2: ESTUDO DO PERFIL VOLÁTIL DE CEBOLINHA E DAS CEBOLAS BRANCA E ROXA

9.2.1. Cebolinha

A cebolinha foi submetida ao procedimento do HS SPME, para determinar as melhores condições de extração (Tabela 15), e, após a obtenção dos resultados, foi escolhida a fibra mais apropriada para o estudo da fração volátil da mesma. Testaram-se as fibras PDMS, PDMS-DVB e PA, como mostrado nas tabelas 16, 17 e 18.

Tabela 15: Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial para amostra de cebolinha.

Nº	Fator	Mínimo (-)	Médio	Máximo (+)
1	Massa da amostra (g)	0,25	0,50	0,75
2	Temperatura de extração (ºC)	40	70	100
3	Tempo de extração (min)	15	20	25

As Tabelas 16, 17 e 18 mostram as matrizes de cada fibra estudada para as folhas de cebolinha com suas respectivas respostas. As respostas descritas nas tabelas foram obtidas através do somatório dos picos cromatográficos detectados para cada fibra no HS SPME.

O uso das variáveis representadas pelas matrizes por HS SPME (Tabelas 16, 17 e 18) visaram a melhor obtenção da fração volátil gerada após a extração dos analitos da matriz. Vale ressaltar que os compostos voláteis pertencentes às espécies *Allium* tem alta volatilidade. A Tabela 16, estudo feito com a fibra poliacrilato (PA), observou que a melhor condição foi do experimento um, condições máximas. Com 0,75 gramas, 100ºC e 25 minutos tempo de extração. Como já foi descrito, a fibra PA é polar [213], isolou 35 compostos voláteis, desses 10 tinham similaridade igual e maior que 95% da biblioteca NIST e Willey.

Tabela 16: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PA.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	**+**	**+**	**+**	**80357247**
2	+	+	-	77639728
3	+	-	+	21359349
4	+	-	-	3220591
5	-	+	+	762219
6	-	+	-	3656369
7	-	-	+	356809
8	-	-	-	3379968
PC1	0	0	0	23222288
PC2	0	0	0	22223755
PC3	0	0	0	22664380

A fibra PDMS, para o isolamento da fração volátil da cebolinha, das estudadas, mostrou uma maior eficiência. Isolou 48 compostos voláteis, apenas 15 tiveram 95% similaridade. As condições médias foram as que apresentaram melhores condições de extração. Com 0,50 gramas de folhas, a 70 ºC e tempo de incubação de 20 minutos.

Tabela 17: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	+	+	+	7451362
2	+	+	-	502347
3	+	-	+	10597215
4	+	-	-	12178203
5	-	+	+	19919529
6	-	+	-	49011888
7	-	-	+	1045171
8	-	-	-	9509614
PC1	**0**	**0**	**0**	**95575964**
PC2	**0**	**0**	**0**	**102991630**
PC3	**0**	**0**	**0**	**101407586**

Das fibras estudadas, a fibra PDMS-DVB, foi a que menos isolou a fração volátil. Das condições estudadas, a que teve melhor extração foi o experimento um. Isolou 26 compostos, sendo 15 considerados, por apresentar 95% de similaridade com a biblioteca NIST e Willey. Com isso, foi observado que a fração volátil da cebolinha tem uma maior interação com a fibra apolar (PDMS), como mostra o gráfico da Figura 27. O grupo de compostos isolados apresenta caráter pouco polar.

Tabela 18: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS-DVB.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	**+**	**+**	**+**	**51255369**
2	+	+	-	42594280
3	+	-	+	38477407
4	+	-	-	2517479
5	-	+	+	1549408
6	-	+	-	410176
7	-	-	+	7843181
8	-	-	-	2108344
PC1	0	0	0	18271685
PC2	0	0	0	17099734
PC3	0	0	0	17966998

Ao obter o diagrama de Pareto, apresentado na Figura 28. Observou-se que no diagrama representando a fibra PA, Figura 28 (A), a temperatura, massa, a interação massa e temperatura e a interação massa e tempo foram significativas. Para melhorar essas interações, seria proposto realizar outro planejamento, Box-Behnken ou matriz de Doelhert. Caso fosse usada, a fibra PA para as análises, ou para futuro estudo. A fibra PDMS-DVB, Figura 28 (C), a única variável que interfere na extração foi à massa. Já na fibra PDMS, Figura 28 (B), nenhuma variável foi significativa.

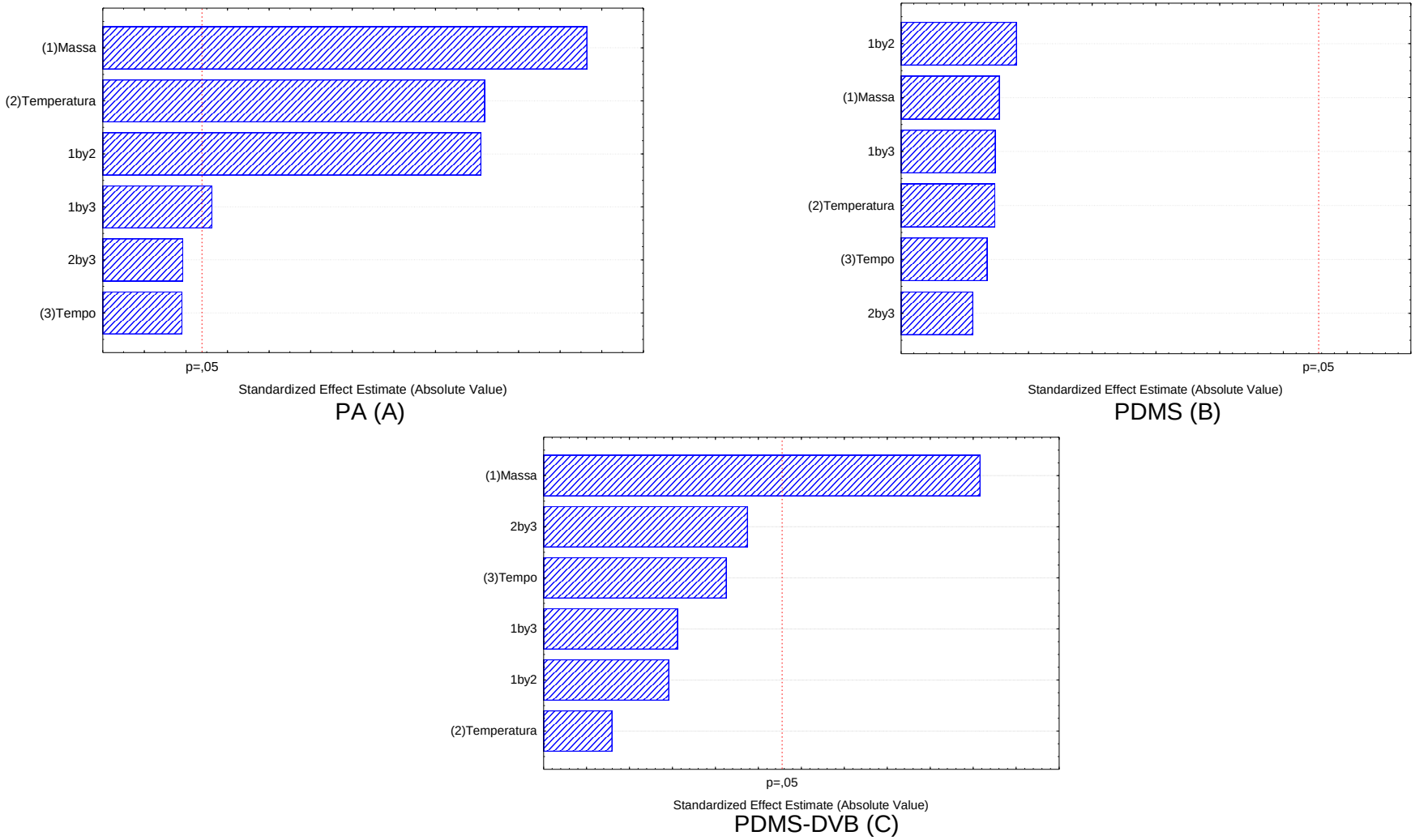


Figura 28: Diagrama de Pareto para as fibras (A) PA; (B) PDMS e (C) PDMS-DVB da cebolinha.

Com base nas informações dos gráficos da superfície de resposta, Figura 29. Observou-se que na Figura 29 (A) e Figura 29 (C) a variável que tem maior influencia na extração é a temperatura. Nas fibras representadas por esses gráficos, PA e PDMS-DVB, mostraram que a interação ocorre nas temperaturas das condições máximas do sistema. Onde terá o máximo de extração dos analitos da amostra, entretanto, não teve uma boa sorção ao se comparar com a fibra PDMS. Mostrando que a fração volátil tem forte interação com o revestimento apolar. Nas condições médias do sistema, Figura 29 (B), da superfície de resposta da fibra PDMS. Observou que a temperatura terá pouca influencia no processo de extração. Isso é explicado, pelo comportamento dos compostos voláteis dessa amostra, por ser altamente voláteis. Em baixas temperaturas foi possível ter uma melhor extração e interação com a fibra PDMS.

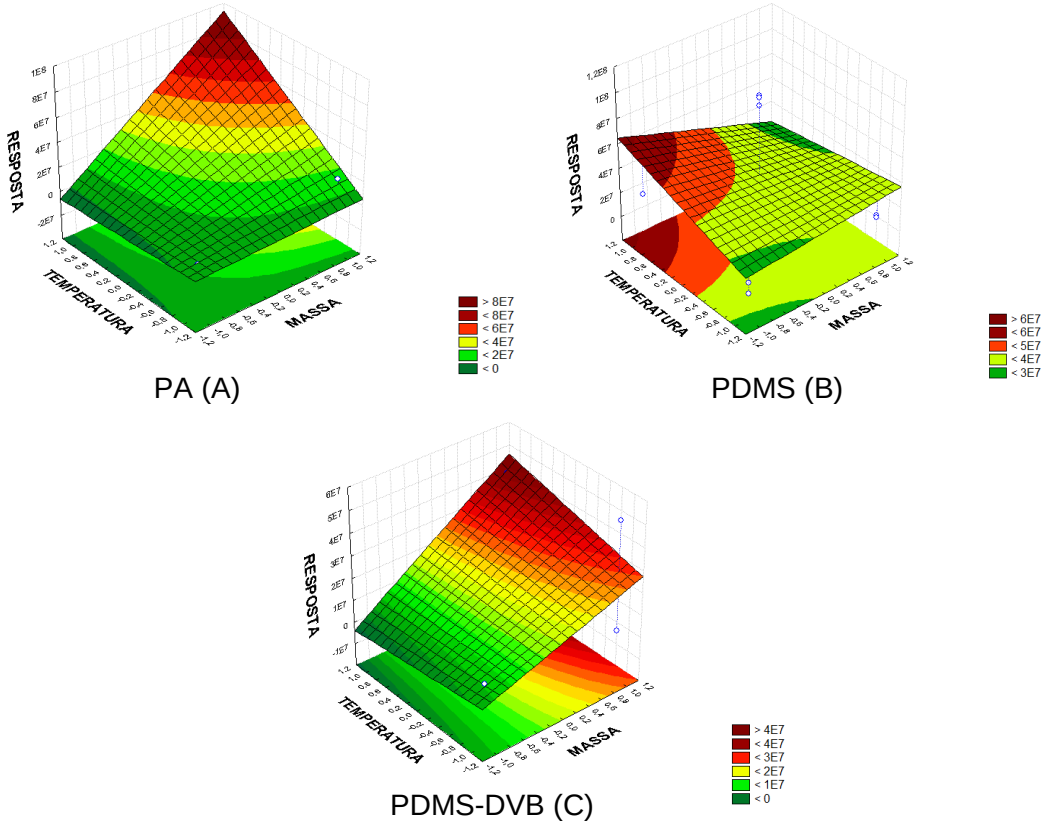


Figura 29: Superfície de resposta Fibra PA (A), PDMS (B) e PDMS-DVB (C) da cebolinha.

O gráfico da Figura 27 mostra a comparação das três fibras estudadas para o isolamento da fração volátil. De acordo com a Figura 27 e tudo que foi mencionado anteriormente, a fibra que teve melhor desempenho para a extração da fração volátil das folhas da cebolinha, foi a PDMS.

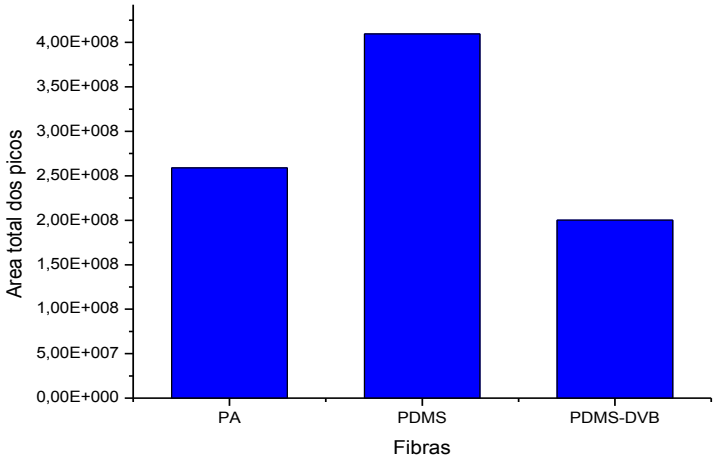


Figura 27: Comparação das fibras da cebolinha.

O cromatograma da Figura 30 indica o perfil volátil da cebolinha determinado por HS SPME com a fibra PDMS. Os compostos que compõem a fração volátil da cebolinha são mostrados na Tabela 19, com os seus tempos de retenção e seus índices de retenção lineares. A confirmação dos compostos foi feita usando a similaridade da biblioteca do massas igual e superior a 95% e com os cálculos dos índice de retenção linear.

A fração volátil dessa amostra é formada principalmente por compostos sulfurados, por pertencer à classe dos *Allium* [214]. Os compostos responsáveis pelo sabor característico dessa espécie, recém-cortada são os tiossulfatos e quantidade mínima de polisulfetos [215]. A Tabela 18 mostra a fração volátil que foi isolada e identificada, isolaram compostos sulfurados, cetonas, éteres, mercaptanas, hidrocarbonetos entre outros. No trabalho realizado por Block e colaboradores [215], isolaram 2-Mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno por CG-MS através do extrato da amostra.

Também foi observada uma variação na fração volátil isolada, essa diferença é explicada pelas condições ambientais, tais como clima, localização, fatores sazonais e estágio de desenvolvimento da amostra [214]. Uma das grandes limitações em trabalhar com essa amostra é a fácil degradação que os compostos voláteis sofrem ao ser submetido a determinada temperatura, esse comportamento foi observado em bancada. Com a aplicação do planejamento multivariado possibilitou uma extração e isolamento eficaz. E possibilitou encontrar uma temperatura favorável para isolar a fração volátil na cebolinha.

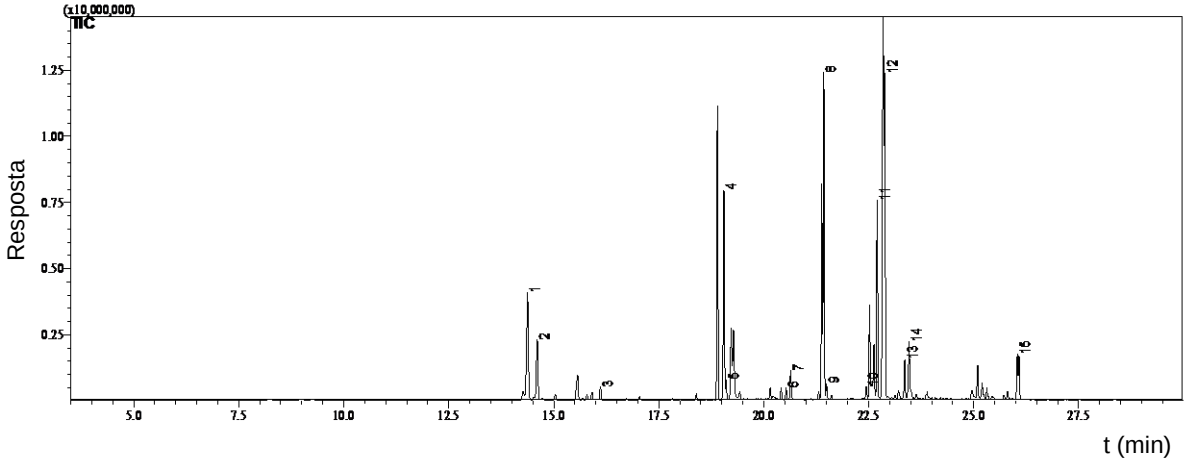


Figura 30: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil da cebolinha. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (4) dipropil trissulfeto; (5) trans propenil propil trissulfeto; (6) N, N-dimetil-metanotioamido; (7) 1-nitro-2-(2-propeniltio)propano; (8) 2-tridecanona; (9) nonadeceno; (10) 1,1-dióxido1,2-ditiolano; (11) 1-propil-2-(4-tiohept-2-en-5-il)dissulfeto; (12) 4,6-dietil-1,2,3,5-tetratiolano; (13) 5-metil-2-octil-3(2H)-furanona; (14) 1-propoxi-octano; (15) 5,7-dietil-1,2,3,4,6-pentatiopano.

Tabela 18: Compostos orgânicos voláteis da cebolinha identificados pela biblioteca do espectro de massa e LRI.

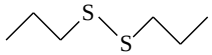
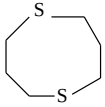
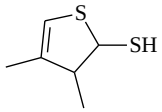
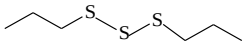
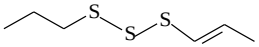
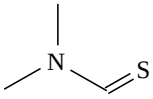
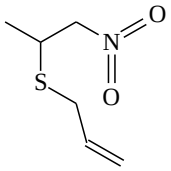
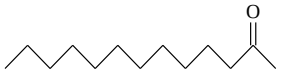
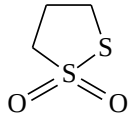
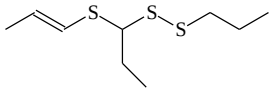
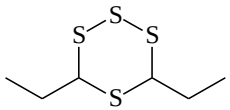
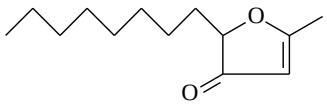
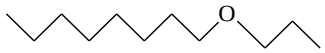
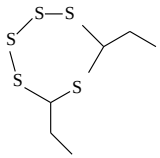
	Compostos	Estrutura química	Fórmulas	t_r (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Ref.
1	Dissulfeto de dipropila		$C_6H_{14}S_2$	14,376	1095,57	1096	5,60	0,43	[216]
2	1,5-ditiocano		$C_6H_{12}S_2$	14,604	1103,79	1083.9	2,69	19,89	[217]
3	2-Mercaptano-3,4-dimetil-2,3-di-hidrotiofeno		$C_6H_{10}S_2$	16,108	1166,51	-	0,52	-	-
4	trissulfeto de dipropila		$C_6H_{14}S_3$	19,052	1318,09	1328	7,32	9,91	[218]
5	trans propenil propil trissulfeto		$C_6H_{12}S_3$	19,101	1321,23	1320.6	0,62	0,63	[219]
6	N,N-dimetil-metanotioamido		C_3H_7NS	20,531	1414,29	-	0,34	-	-
7	1-nitro-2-(2-propeniltio)-Propano		$C_6H_{11}NO_2S$	20,639	1422,09	-	1,04	-	-
8	2-tridecanona		$C_{13}H_{26}O$	21,430	1479,21	1479	9,83	0,21	[220]
9	Nonadeceno		$C_{18}H_{36}$	21,493	1483,75	-	0,42	-	-

Tabela 18: Continuação...

	Compostos	Estrutura química	Fórmulas	TR (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Ref.
10	1,1-dioxido-1,2-ditiolano		$C_3H_6O_2S_2$	22,442	1557,37	-	0,36	-	-
11	1-propil-2-(4-tiohept-2-en-5-il)dissulfeto		$C_9H_{18}S_3$	22,701	1577,89	-	5,93	-	-
12	4,6-dietil-1,2,3,5-tetratiolano		$C_6H_{12}S_4$	22,882	1582,23	1572	9,44	10,23	[221]
13	5-metil-2-octil-3(2H)-Furanona		$C_{13}H_{22}O_2$	23,355	1631,99	1652	1,13	20,00	[222]
14	1-propoxioctano		$C_{11}H_{24}O$	23,461	1641,04	-	1,56	-	-
15	5,7-dietil-1,2,3,4,6-pentatiopano		$C_6H_{12}S_5$	26,038	2072,24	-	1,53	-	-

9.2.2. Cebola roxa

O preparo dessa amostra exigiu um maior cuidado, devido à alta volatilidade desses compostos. A cebola roxa foi cortada em pedaços pequenos, com o objetivo de manter maior a superfície de contato. O corte do pedaço das amostras manteve um padrão, sempre cortado no mesmo lugar, pegando o maior número de escamas possíveis, de dentro para fora, buscando manter a integridade dos compostos voláteis. A amostra foi preparada e logo incubada, uma a uma, devido o comportamento dos compostos voláteis. Observou-se que os compostos voláteis da cebola roxa são muito instáveis, se desprendem rapidamente da amostra, se degradam e recombinam rapidamente. Desta forma, teve-se que manter certa rapidez em cortar, incubar e expor a fibra para a extração.

Conhecendo o comportamento dos voláteis da cebola roxa, submeteu as amostras nas condições da Tabela 20. As Tabelas 21, 22 e 23 descrevem as matrizes das fibras PDMS, PDMS-DVB e PA.

Tabela 20: Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial para amostra de cebola roxa.

Nº	Fator	Mínimo (-)	Médio	Máximo (+)
1	Massa da amostra (g)	0,50	1,00	1,50
2	Temperatura de extração (ºC)	40	70	100
3	Tempo de extração (min)	15	20	25

A Tabela 21 apresenta as variações dos fatores codificados e suas respectivas respostas para a fibra poliacrilato (PA). Das condições estudadas a que teve maior somatório de áreas de pico cromatográfico foi às condições médias dos experimentos, ponto central. Com 1,0 g de cebola roxa a 70ºC de temperatura e 20 minutos o tempo de extração dos voláteis. Isolou-se 79 compostos e foram identificados através da biblioteca NIST e Willey 21 compostos. Além do critério adotado de identificação, também em alguns casos, selecionaram-se os picos pela repetição, considerando o tempo de retenção, pois alguns compostos da cebola roxa não tinham similaridade igual ou superior 95%.

Tabela 21: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PA.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	+	+	+	59422485
2	+	+	-	9079327
3	+	-	+	52124511
4	+	-	-	52132708
5	-	+	+	34224105
6	-	+	-	35843022
7	-	-	+	71032687
8	-	-	-	31546574
PC1	**0**	**0**	**0**	**121538600**
PC2	**0**	**0**	**0**	**117180268**
PC3	**0**	**0**	**0**	**120152656**

O revestimento polidimetilsiloxano (PDMS) foi testado nas condições da matriz descritas da Tabela 22, sendo a melhor condição de analise, o experimento três, com 1,50 g de amostra, 40ºC de temperatura e 25 minutos o tempo de extração. Isolou-se 34 compostos e foram identificados 21 compostos pela biblioteca do equipamento (CG-MS). A mesma situação que aconteceu com a fibra PA, também foi observada nesta fibra. Observou a repetição dos picos no tempo de retenção.

Tabela 22: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	+	+	+	54785395
2	+	+	-	65928693
3	**+**	**-**	**+**	**221530932**
4	+	-	-	179535071
5	-	+	+	2843524
6	-	+	-	10283935
7	-	-	+	87082691
8	-	-	-	103720956
PC1	0	0	0	137017389
PC2	0	0	0	137807901
PC3	0	0	0	137562640

Para a fibra PDMS-DVB a melhor condição de isolamento apresentada na matriz foi o experimento três (Tabela 23). Com 1,5g da amostra a 40°C e 25 minutos de tempo de incubação. Isolou-se 32 compostos e identificaram-se dentro das condições estabelecidas 23 compostos voláteis. Ao comparar as fibras PDMS e PDMS-DVB, observou que as condições de extração foram às mesmas. Provavelmente, a fração volátil isolada teve maior interação com a fase PDMS demonstrando seu caráter pouco polar. E, outra parte interagiu com a fase porosa da fibra PDMS-DVB, sendo esta fase, indicada para o isolamento de compostos de 2 a 12 carbonos [223].

Tabela 23: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS-DVB.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	+	+	+	71789478
2	+	+	-	71019171
3	**+**	**-**	**+**	**265169949**
4	+	-	-	255726649
5	-	+	+	14364881
6	-	+	-	10004016
7	-	-	+	203734141
8	-	-	-	173979009
PC1	0	0	0	153305852
PC2	0	0	0	185299288
PC3	0	0	0	172532271

Com os resultados apresentados acima, obteve o diagrama de Pareto Figura 31. Para a fibra PA, Figura 31 (A), nenhuma das variáveis estudadas foi significativa, a extração feita com

a fibra poliacrilato (PA) nenhuma das variáveis: massa, tempo, temperatura e suas interações não interferiram no processo de extração da fração volátil. Para as fibras PDMS, Figura 31 (B) e PDMS-DVB, Figura 31 (C) os fatores significativos foram temperatura e massa.

Nesta análise, para ter a melhor eficiência de extração, a massa teve que esta nas condições máximas e a temperatura nas condições mínimas. Esta característica no isolamento é explicada pelo comportamento dos compostos voláteis, eles a altas temperaturas se degradam formando outros compostos que não são pertencentes à fração volátil da amostra. Em temperaturas baixas é possível manter a integridade desses compostos. Em relação a massa, quanto maior a massa exposta mais compostos serão extraídos.

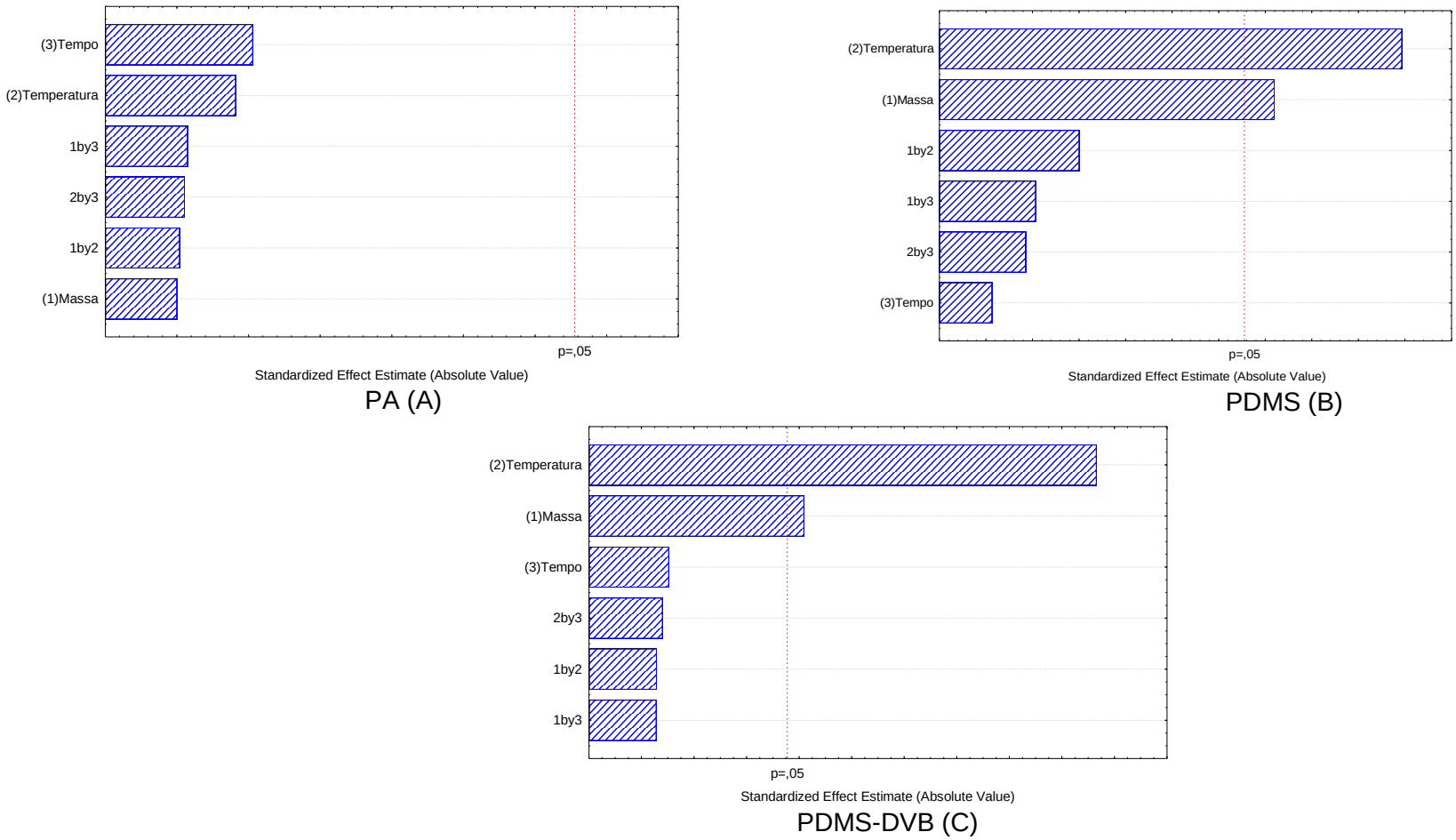


Figura 31: Diagrama de Pareto para as fibras (A) PA; (B) PDMS e (C) PDMS-DVB da cebola roxa.

A superfície de resposta para a fibra PA, Figura 32 (A) e (B), mostra a condição que favorece a obtenção para uma maior extração, quando o sistema tiver em menor temperatura a extração será melhor com uma maior massa por um maior tempo. Para as fibras PDMS, Figura 32 (C) e PDMS-DVB, Figura 32 (D) observa-se uma acentuada inclinação na região de maior somatório de áreas de picos onde a massa foi maior e quanto menor a temperatura mais eficiente é a extração, devido a alta volatilidade desses compostos.

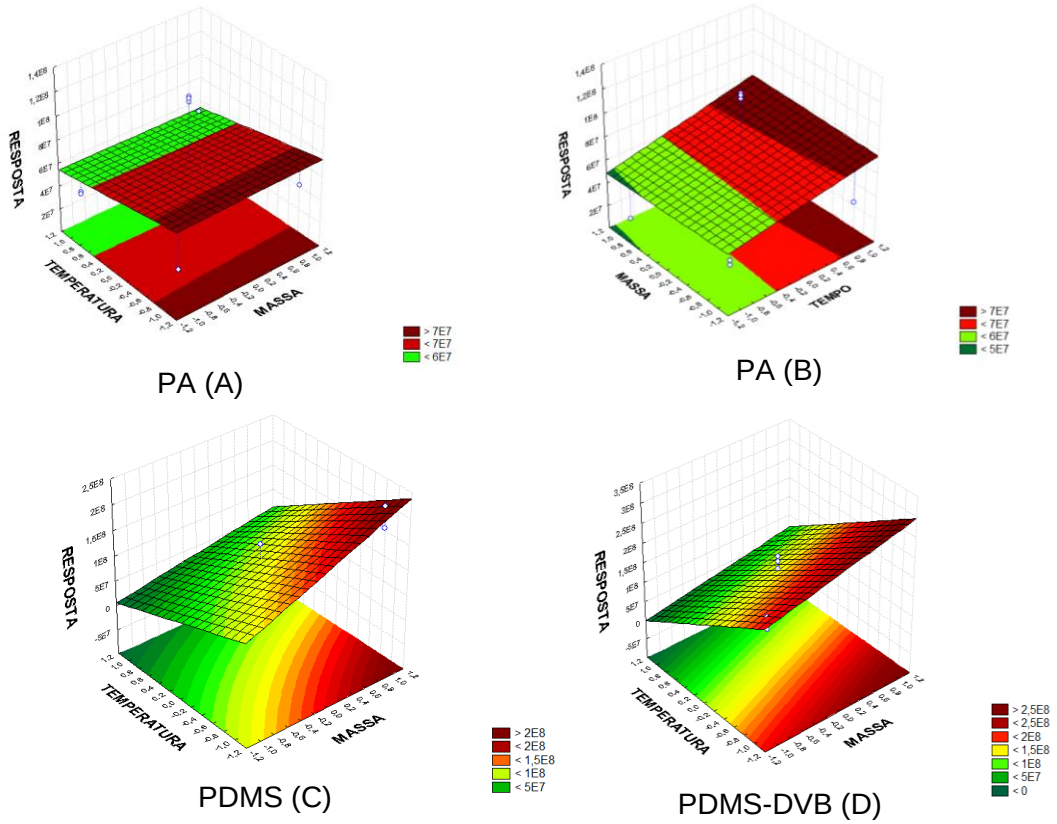


Figura 32: Superfície de resposta Fibra PA (A) e (B), PDMS (C) e PDMS-DVB (D) da cebola roxa.

Vale ressaltar, que a fibra de poliacrilato (PA) foi testada por três diferentes programações de temperatura, e, nenhuma apresentou resultado satisfatório. Todos os compostos isolados tinham similaridades abaixo de 20, 50 e 70%. Para a fibra PDMS-DVB o método utilizado foi o mesmo usado para as outras amostras. Encontraram compostos com 95% de similaridade com a biblioteca NIST e Wiley. A fibra PDMS teve uma boa extração, observou que em altas temperaturas os voláteis se degradavam. Os compostos orgânicos voláteis da cebola roxa, em baixas temperaturas tem uma boa extração. A Figura 33 mostra a comparação das fibras onde a que teve maior somatório de área foi a fibra PDMS-DVB.

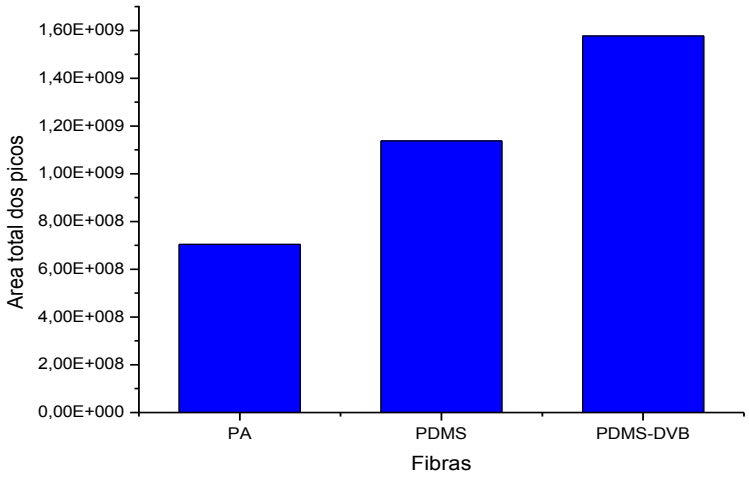


Figura 33: Comparação das fibras da cebola roxa.

O cromatograma da Figura 34 indica o perfil volátil da cebola roxa determinado por HS SPME com a fibra PDMS-DVB. Os compostos que compõem essa fração volátil é apresentado na Tabela 24, com os seus tempos de retenção e os valores dos índices de retenção linear. Como já foi escrito, a identificação dos compostos foi feita pela biblioteca e a confirmação pela literatura com seus respectivos índice de retenção linear.

A Tabela 24 mostra a fração volátil isolada e identificada por HS SPME, dos compostos isolados, a maioria deles, são sulfurados, seis são de cadeias fechadas e quatro de cadeia aberta. A cebola roxa é uma amostra pertencente à classe dos *Allium*, os compostos voláteis sulfurados são bioativos. São derivados da cisteína, por uma reação espontânea que resulta na formação dos compostos responsáveis pelo flavor. O sabor da cebola será originado após o rompimento das células, ocorrerá à formação e liberação do sabor processo muito rápido. O trissulfeto de dipropila, composto que foi isolado neste trabalho, é um dos responsáveis pela cor branca da cebola [224-225].

Como foi observada, nos estudos com a cebolinha, a limitação em trabalhar com amostra de cebola roxa é a alta volatilidade dos compostos e a rápida degradação em determinadas temperaturas. A Figura 34 propõe o cromatograma da fração volátil determinada por HS SPME usando a fibra PDMS-DVB.

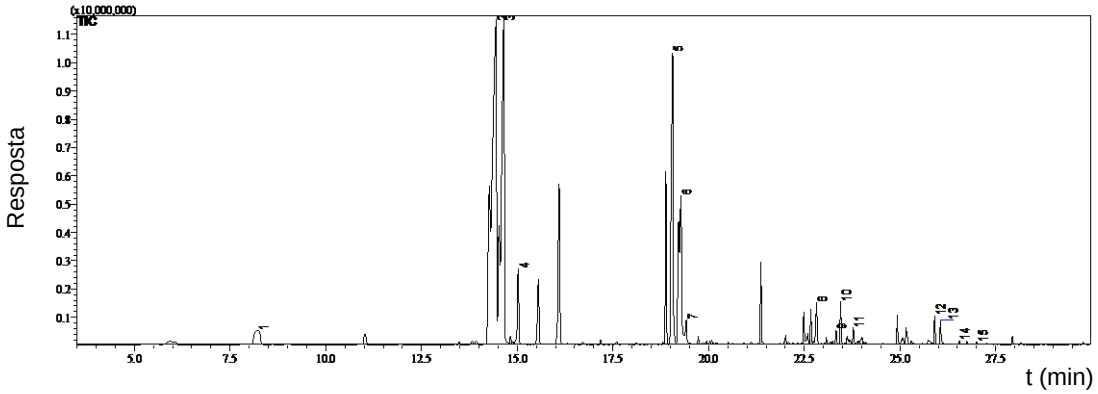


Figura 34: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil da cebola roxa. Identificação dos picos: (1) 2,4-dimetil-tiofeno; (2) dipropil dissulfeto; (3) 1,5- ditiocano; (4) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (5) dipropil trissulfeto; (6) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (7) dissulfeto de dialilo; (8) 1-nitro-2(2-propeniltio)-propano; (9) decil ester ácido decanóico; (10) 1,1'-oxibis-octano; (11) 2,5-dimetil tiofeno; (12) 4-octadecil-morfolino; (13) N,N-dimetil-1-pentadecanamimo; (14) 3,4-dimetil tiofeno; (15) sandaracopimaradieno.

Tabela 24: Compostos orgânicos voláteis da cebola roxa identificados pela biblioteca do espectro de massa e LRI.

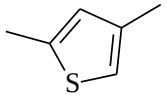
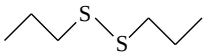
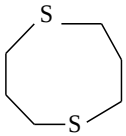
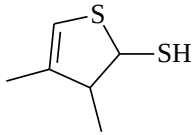
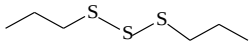
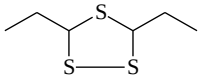
	Compostos	Estrutura química	Fórmula	t_r (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Referência
1	2,4-dimetil-tiofeno		C_6H_8S	8.231	895,0	875	1,72	20,0	[226]
2	Dissulfeto de dipropila		$C_6H_{14}S_2$	14.445	1097,8	1098	23,58	0,2	[227]
3	1,5-ditiocano		$C_6H_{12}S_2$	14.650	1105,71	-	16,80	-	-
4	2-Mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno		$C_6H_{10}S_2$	15.023	1121,27	-	2,11	-	-
5	dipropil trissulfeto		$C_6H_{14}S_3$	19.060	1318,61	1337.3	12,19	18,69	[228]
6	3,5-dietil-1,2,4-tritiolano		$C_6H_{12}S_3$	19.274	1332,29	1333	4,52	0,71	[229]

Tabela 24: Continuação...

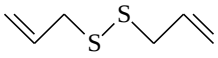
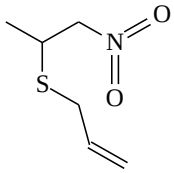
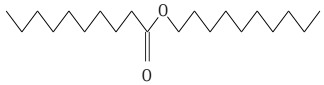
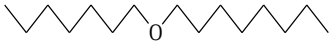
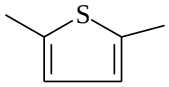
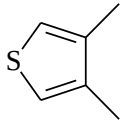
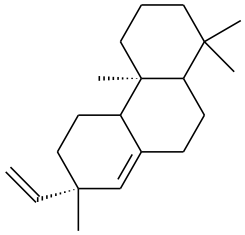
	Compostos	Estrutura química	Fórmula	t_r (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Referência
7	Dissulfeto de dialila		$C_6H_{10}S_2$	19,414	1341,24	-	0,66	-	-
8	1-nitro-2-(2-propeniltio)-propano		$C_6H_{11}NO_2S$	22,818	1587,16	-	1,11	-	-
9	Decanoato de decila		$C_{20}H_{40}O_2$	23,328	1629,69	-	0,28	-	-
10	1-octiloxioctano		$C_{16}H_{34}O$	23,449	1640,02	1660	0,88	19,98	[230]
11	2,5-dimetil tiofeno		C_6H_8S	23,778	1668,09	-	0,30	-	-
12	4-octadecil-Morfolina		$C_{22}H_{45}NO$	25,905	2057,98	-	0,54	-	-

Tabela 24: Continuação...

	Compostos	Estrutura química	Fórmula	t_r (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Referência
13	N,N-dimetil-1-pentadecanamina		$C_{17}H_{37}N$	26,056	2074,17	-	0,51	-	-
14	3,4-dimetil-tiofeno		C_6H_8S	26,549	2125,4	-	0,08	-	-
15	Sandaracopimaradieno		$C_{20}H_{32}$	27,004	2171,27	-	0,05	-	-

9.2.3. Cebola branca

O objetivo de estudar a fração volátil da cebola branca foi observar a diferença com a da cebola roxa. O mesmo procedimento realizado no preparo da amostra da cebola roxa foi adotado para a cebola branca. Os compostos voláteis da cebola branca apresentou forte semelhança, com os compostos da cebola roxa, em seu comportamento.

Ao observar o comportamento dos voláteis, submeteu as amostras nas condições da Tabela 25. Testou as fibras PDMS, PDMS-DVB e PA, como mostra as Tabela 26, 27 e 28.

Tabela 25: Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial para amostra de cebola branca.

Nº	Fator	Mínimo (-)	Médio	Máximo (+)
1	Massa da amostra (g)	0,50	1,00	1,50
2	Temperatura de extração (ºC)	40	70	100
3	Tempo de extração (min)	15	20	25

A matriz apresentada na Tabela 26, com suas respectivas respostas, mostra as variações das condições de analise para a fibra poliacrilato (PA). Em que a melhor condição foi o experimento três, com maior somatório de áreas de pico. Com 1,50 g de pedaços da cebola branca a 40ºC de temperatura e 25 minutos o tempo de extração. Isolou 24 compostos e foram identificados 15 compostos através da biblioteca NIST e Willey.

Tabela 26: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PA.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	+	+	+	3175482
2	+	+	-	307374
3	**+**	**-**	**+**	**55885381**
4	+	-	-	19204450
5	-	+	+	249158
6	-	+	-	478636
7	-	-	+	3353936
8	-	-	-	3646566
PC1	0	0	0	20987346
PC2	0	0	0	22554187
PC3	0	0	0	21067326

A Tabela 27 mostra a matriz estudada para a fibra PDMS, em que apresentou como melhor condição de analise o experimento três. Com 1,50 g de pedaços de cebola branca a 40ºC de temperatura e 25 minutos o tempo de extração. Isolou 31 compostos e identificou 11 compostos pela biblioteca NIST e Willey.

Tabela 27: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS.

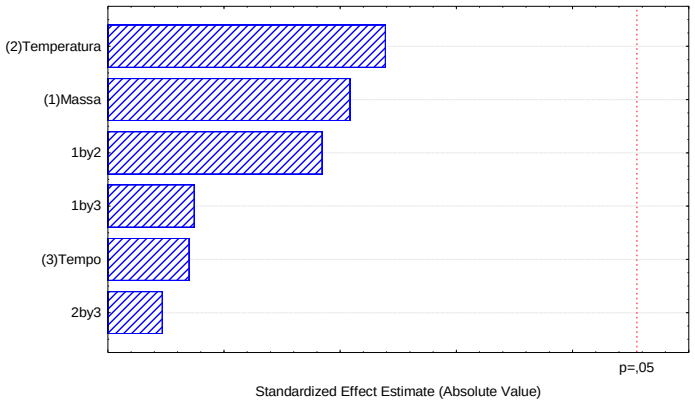
Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	+	+	+	33606722
2	+	+	-	15371553
3	**+**	**-**	**+**	**467002852**
4	+	-	-	116759504
5	-	+	+	12957797
6	-	+	-	1831890
7	-	-	+	32951460
8	-	-	-	7687129
PC1	0	0	0	141317369
PC2	0	0	0	189808646
PC3	0	0	0	131499908

Para a fibra PDMS-DVB, a melhor condição foi a do experimento quarto, mostrada na Tabela 28. Com 1,50 g de pedaços de cebola branca a 40ºC de temperatura e 15 minutos o tempo de extração. Isolou 42 compostos e identificou 18 compostos pela biblioteca NIST e Willey. Com esse resultado observa-se que a fração volátil da cebola branca, apresentou maior volatilidade em relação à cebola roxa.

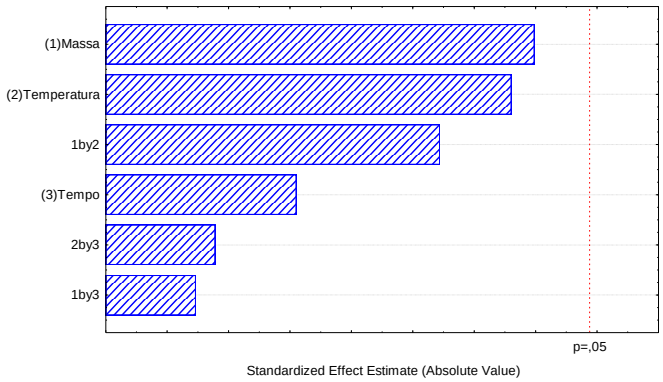
Tabela 28: Matriz e resultado do planejamento para a fibra PDMS-DVB.

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo	Resposta
1	+	+	+	283450004
2	+	+	-	301769041
3	+	-	+	269838109
4	**+**	**-**	**-**	**354804195**
5	-	+	+	233163938
6	-	+	-	104211307
7	-	-	+	233562563
8	-	-	-	387360052
PC1	0	0	0	167934577
PC2	0	0	0	261325223
PC3	0	0	0	271560146

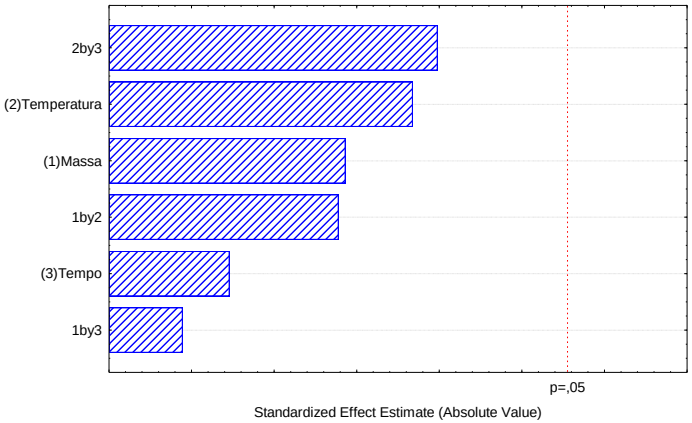
Os diagramas de Pareto, Figura 35, das fibras PA (Figura 35 A), PDMS (Figura 35 B) e PDMS-DVB (Figura 35 C) mostra que nenhuma das variáveis estudadas foi significativa. Isso implica que, para a extração e isolamento dos compostos voláteis, as variáveis estudadas; tempo, temperatura e massa, para amostra de cebola branca, não vão interferir no processo de sorção da fibra com os voláteis presentes no espaço confinado.



PA (A)



PDMS (B)



PDMS-DVB (C)

Figura 35: Diagrama de Pareto para as fibras (A) PA; (B) PDMS e (C) PDMS-DVB da cebola branca.

A superfície de resposta do gráfico da Figura 36 (A) da fibra PA e o da Figura 36 (B), fibra PDMS, a extração será máxima quando menor foi à temperatura. O gráfico da fibra PDMS-DVB, Figura 36 (C), mostra que a condição que favorece a obtenção de maior número de picos é a temperatura. Das fibras estudadas a temperatura foi o fator determinante para ter uma extração eficiente dos compostos voláteis na amostra de cebola branca. Isso se deve ao comportamento dos compostos sulfurados das espécies *Alluim*.

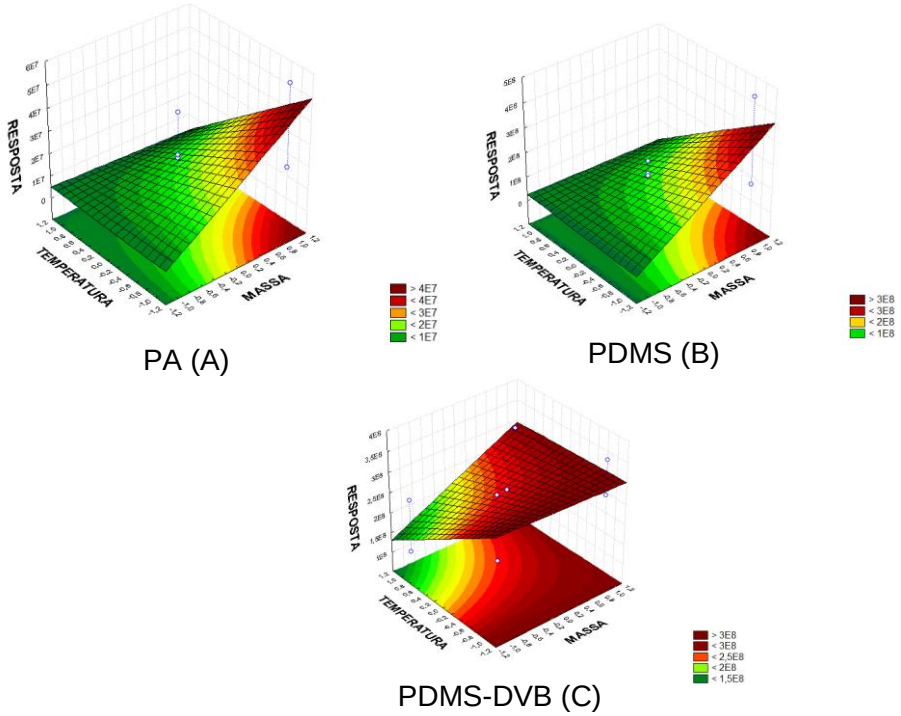


Figura 36: Superfície de resposta Fibra PA (A), PDMS (B) e PDMS-DVB (C) da cebola branca.

Segundo a análise da superfície de resposta da fibra PDMS-DVB (C), a extração foi mais eficiente. Ela conseguiu sorver um conjunto de compostos com um maior somatório de área dos picos, como mostra o gráfico da Figura 37.

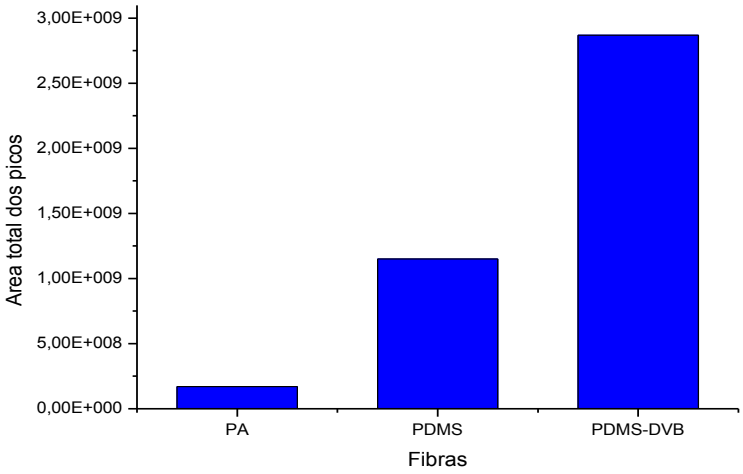


Figura 37: Comparação das fibras da cebola branca.

O cromatograma da Figura 38 mostra o perfil volátil da cebola branca, proposto neste trabalho. Onde foi possível determinar a fração volátil com os compostos mostrados na Tabela 29. Com os seus tempos de retenção e valores de índice de retenção linear.

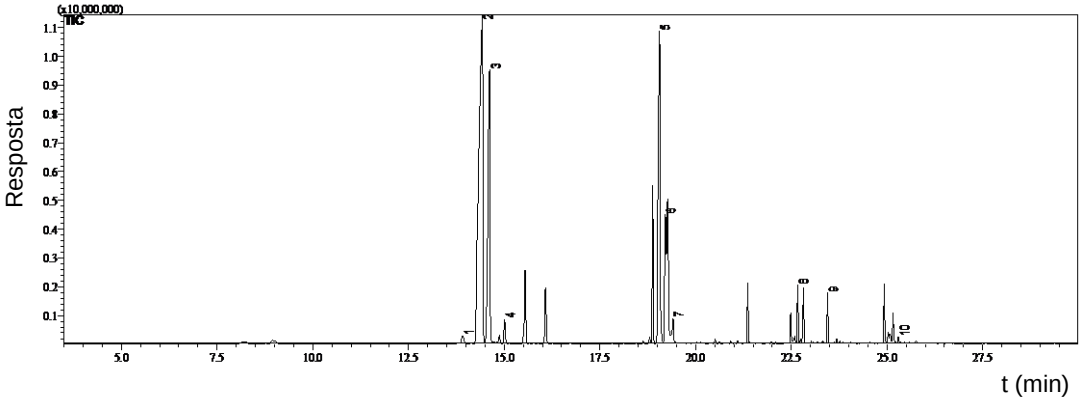


Figura 38: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil da cebola branca. Identificação dos picos: (1) 4-metil-1,3-ditiociclopentano; (2) dipropil dissulfeto; (3) 1,5-ditiocano; (4) 2-mercaptano-3,4-diemtil-2,3-dihidrotiofeno; (5) dipropil trissulfeto; (6) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (7) dissulfeto de dialilo; (8) 1-nitro-2(2-propeniltio)propano; (9) 1,1'-oxibis-octano; (10) 6-etil-4,5-decanodiol.

Tabela 29: Compostos orgânicos voláteis da cebola branca identificados pela biblioteca do espectro de massa e LRI.

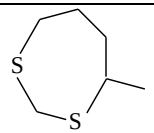
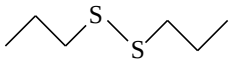
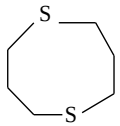
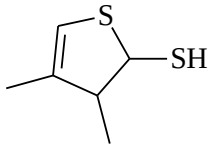
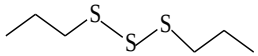
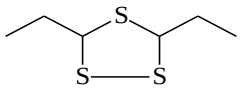
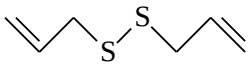
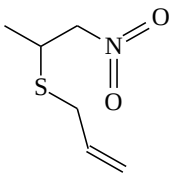
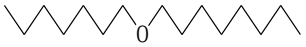
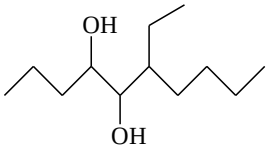
	Compostos	Estrutura química	Fórmula	t_r (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Referência
1	4-metil-1,3-ditioepano		$C_6H_{12}S_2$	13,914	1080,62	-	0,54	-	
2	dissulfeto de dipropila		$C_6H_{14}S_2$	14,427	1097,12	1098	35,58	0,88	[231]
3	1,5-ditiocano		$C_6H_{12}S_2$	14,614	1104,21	-	15,41	-	
4	2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno		$C_6H_{10}S_2$	15,009	1120,68	-	0,79	-	
5	Trissulfeto de dipropila		$C_6H_{14}S_3$	19,058	1318,48	1337.3	16,26	18,82	[232]
6	3,5-dietill-1,2,4-tritiolano		$C_6H_{12}S_3$	19,210	1328,19	1345	5,03	16,81	[233]

Tabela 29: Continuação...

	Compostos	Estrutura química	Fórmula	TR (min)	LRI (calculado)	LRI (literatura)	A. Relativa (%)	Diferença	Referência
7	dissulfeto de dialila		$C_6H_{10}S_2$	19,409	1340,92	-	0,87	-	-
8	1-nitro-2-(2-propeniltio)propano		$C_6H_{11}NO_2$	22,666	1575,12	-	1,55	-	-
9	1-octiloxioctano		$C_{16}H_{34}O$	23,448	1640,00	1660	1,24	20,0	[234]
10	6-etil- 4,5-decanodiol		$C_{12}H_{26}O_2$	25,294	1936,36	-	0,19	-	-

9.3. PARTE III: ANÁLISE DA COMPONENTE PRINCIPAL - PCA

9.3.1. Coentro

A ferramenta quimiométrica utilizada neste trabalho teve como finalidade verificar a similaridade entre diferentes amostras de temperos (coentro e salsa) comercializadas em Salvador-Ba. Ao todo foram coletados trinta amostras em diferentes locais.

Este método consiste numa redução de dimensões da matriz de dados original, permitindo visualizar facilmente as informações, a fim de descobrir em que medida uma amostra é diferente da outra e quais variáveis contribuem mais para essa diferença [214].

A análise por componente principal (PCA) foi aplicada ao conjunto de dados gerados com o objetivo de avaliar e corroborar com as variações da fração volátil das folhas de coentro. Avaliou-se o efeito global da fração volátil do coentro fresco, como mostrado nas Figuras 39 e 40. Os dois primeiros componentes mostram uma variância de 51,71% do total (PC1 36,23% e PC2 15,47%), descrito na Tabela 30. A PCA mostra que as duas primeiras componentes principais, PC1 e PC2 explicam 51,71% da variância total do sistema.

No gráfico, representado na Figura 40, mostra um agrupamento entre as amostras, comprovando a similaridade existente entre elas, sendo este agrupamento próximo de zero, observando a PC1, isso indica que a composição química da fração volátil não sofreu mudanças, alguns pontos se afastam do agrupamento, provavelmente, é devido à alta concentração de determinado composto, clima, armazenamento e o transporte possam interferir na integridade da composição da fração volátil.

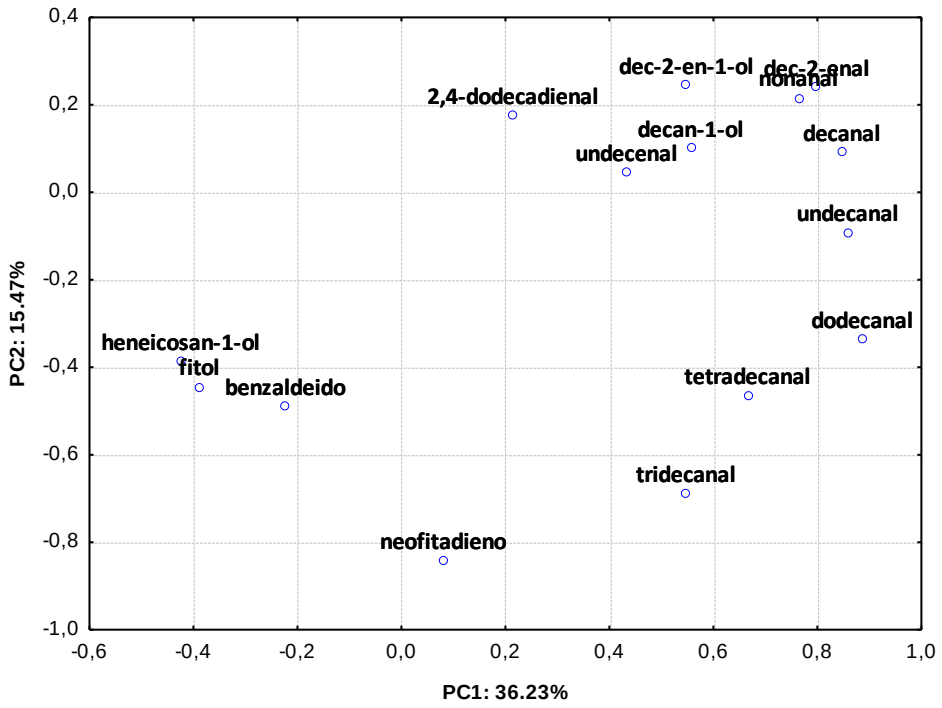


Figura 39: Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2 das folhas de coentro.

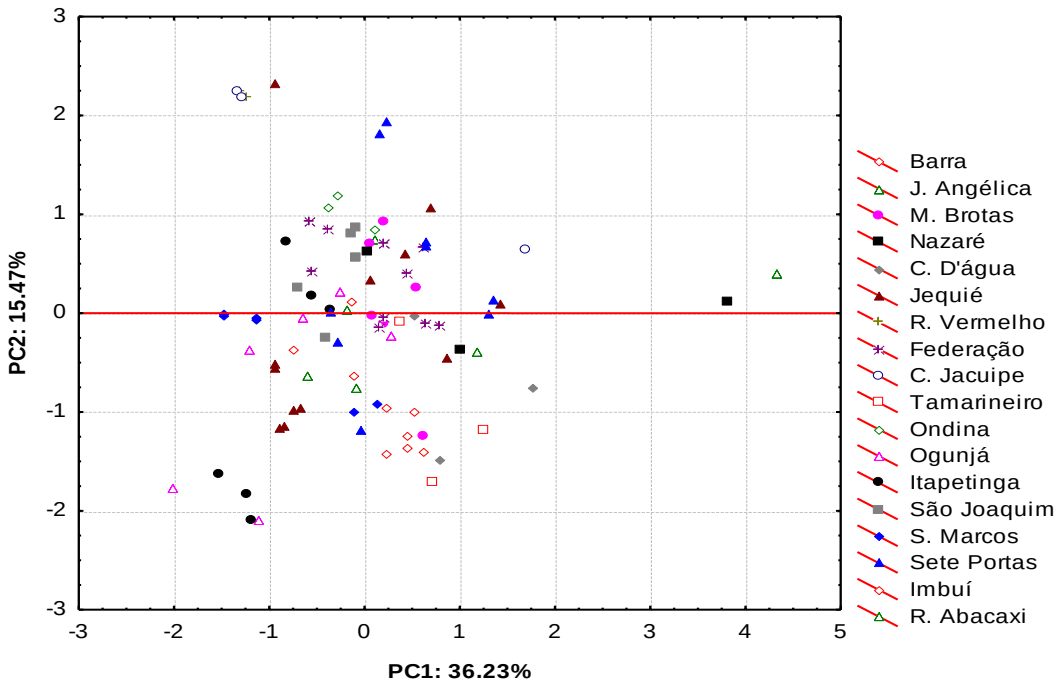


Figura 40: Gráfico dos escores PC1 versus PC2 das folhas de coentro.

Tabela 30: Valores das PCs do coentro.

Valor	Autovalor	Variância total %	Autovalor acumulado	Acumulado %
1	5,435	36,236	5,435	36,236
2	2,321	15,474	7,756	51,709
3	1,592	10,615	9,349	62,325
4	1,277	8,512	10,626	70,837
5	1,044	6,963	11,669	77,799

9.3.2. Salsa

A componente principal (PCA) foi aplicada para avaliar o efeito global da fração volátil da salsa fresco, como mostra nas Figuras 41 e 42. Os dois primeiros componentes mostram uma variância total de 50,06% do total (PC1 37,67% e PC2 12,38%), descrito na Tabela 31. A PCA mostra que as duas primeiras componentes principais, PC1 e PC2 explicam 50,06% da variância total do sistema.

A análise da componente principal para a salsa no gráfico dos escores observou-se que não existe uma similaridade entre o perfil volátil das amostras, como aconteceu com o gráfico dos escores do coentro. A PC1, mostra que existem amostras alocadas na região positiva e na região negativa. As amostras que estão na região positiva, tende a se afastar do zero, indicando que os compostos tem uma maior contribuição para o perfil volátil da salsa. E, que, esse grupo de amostras possui maiores concentrações dos compostos descritos no gráfico dos loadings, tais como sabineno, 2-β-pineno, p-menta-1,5,8-trieno, β-mirceno, 1-fenandreno e 1,3-difenil-2-(metilamino)propanol para as amostras coletadas nos bairros de Brotas, Ondina, Largo do Tamarineiro, Joana Angelica descritos na Figura 41. As amostras que estão alocadas na região negativa possuem baixa concentração dos compostos da Figura 35. Já na PC2, há uma similaridade das amostras, pois elas estão em torno do eixo zero, confirmando que o perfil volátil é similar.

O comportamento apresentado na PC1 descreve como as amostras analisadas sofreu perdas em sua composição volátil, isso, provavelmente, foi devido ao mau armazenamento de alguns locais que é comercializada, variação térmica, clima, solo e a maneira como foi transportada sem o devido cuidado.

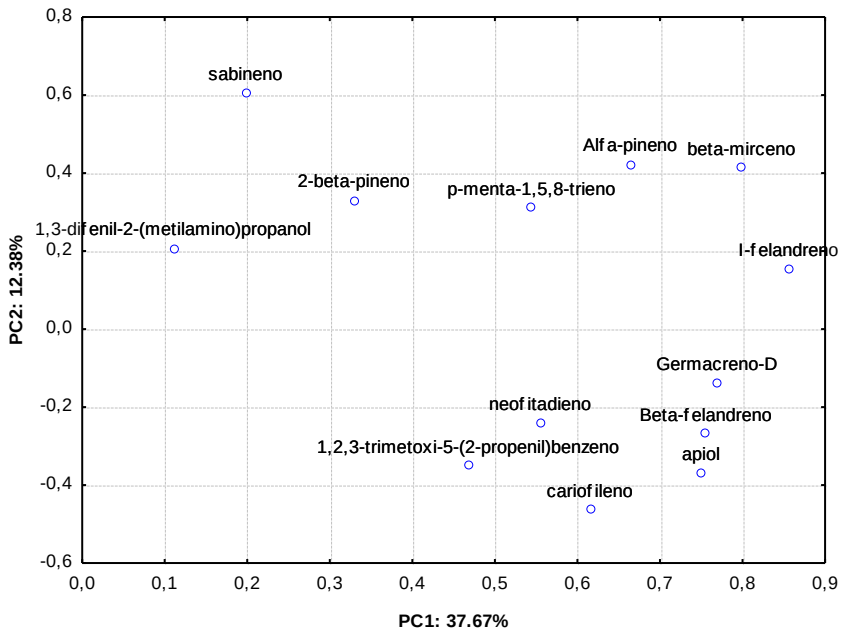


Figura 41: Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2 das amostras de salsa.

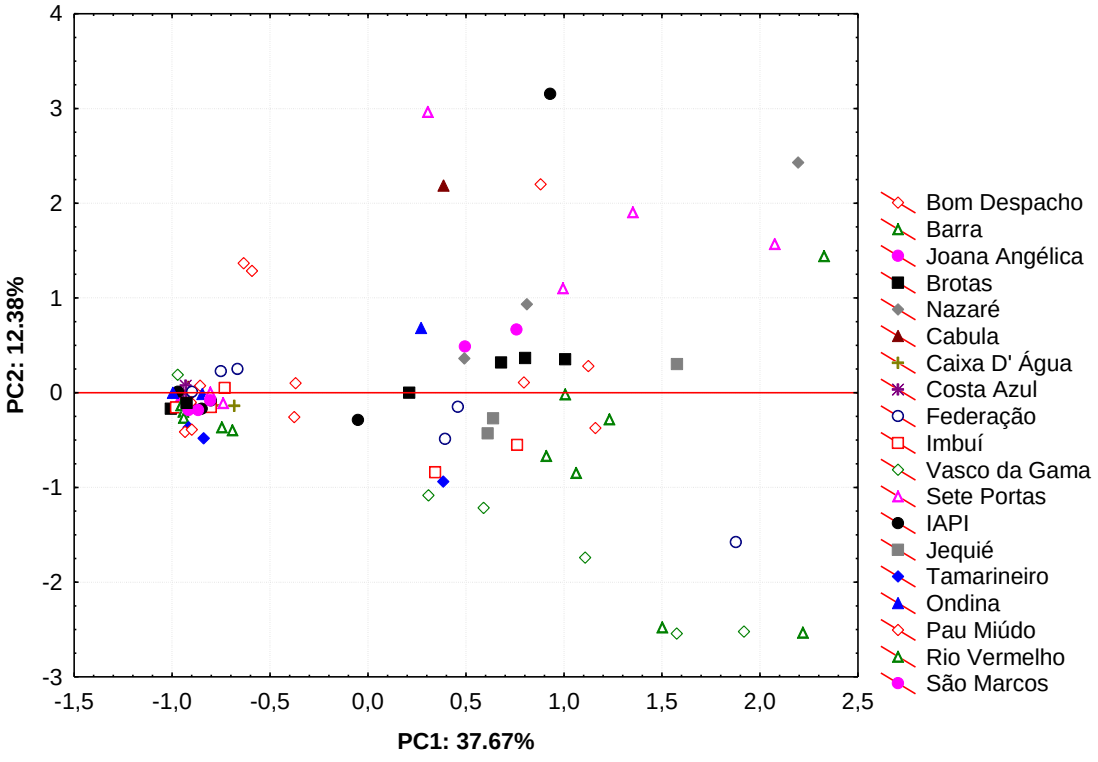


Figura 42: Gráfico dos escores PC1 versus PC2.

Tabela 31: Valores das PCs da salsa.

Valor	Autovalor	Variância total %	Autovalor acumulado	Acumulado %
1	4,897	37,674	4,898	37,674
2	1,609	12,384	6,508	50,058
3	1,353	10,406	7,860	60,465
4	1,009	7,761	8,869	68,225
5	0,968	7,448	9,838	75,673

9.3.3. Cebolinha

O objetivo de fazer a análise da componente principal (PCA) da cebolinha foi ver a similaridade da fração volátil entre as amostras. Foram coletadas 30 amostras de cebolinhas comercializadas em Salvador-Ba, em 30 diferentes locais. Os compostos que se repetiram com confiabilidade em todas as amostras estão demonstrados na Figura 43, no gráfico dos *loading*.

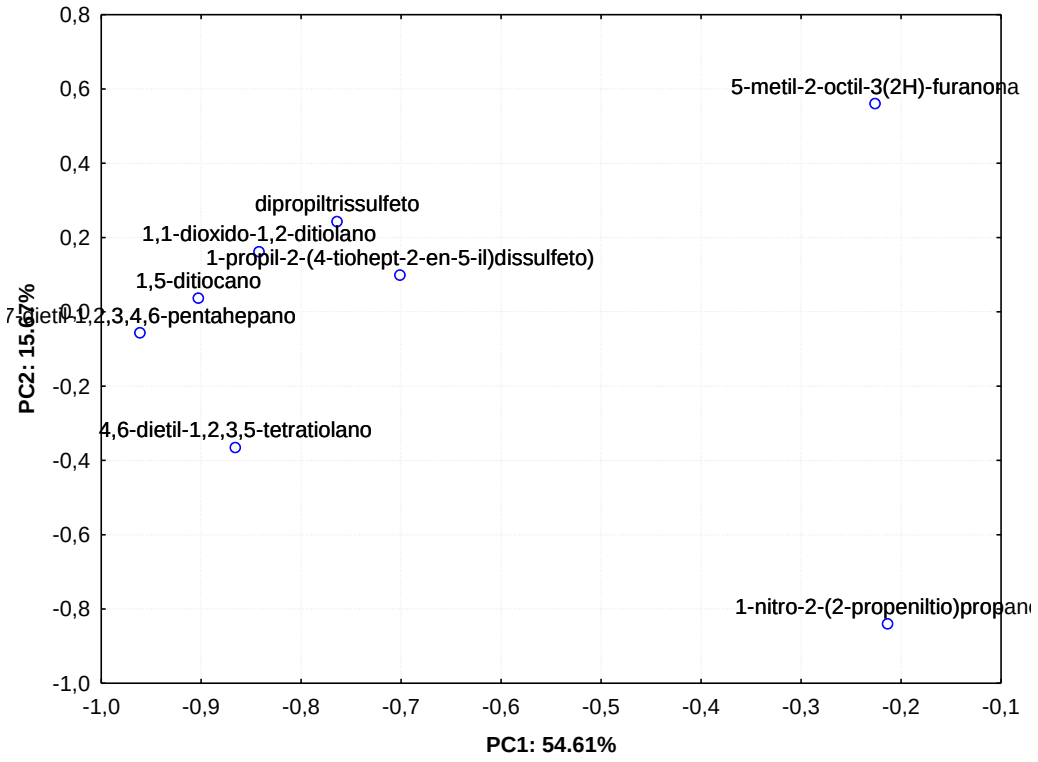


Figura 43: Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2 de compostos da cebolinha.

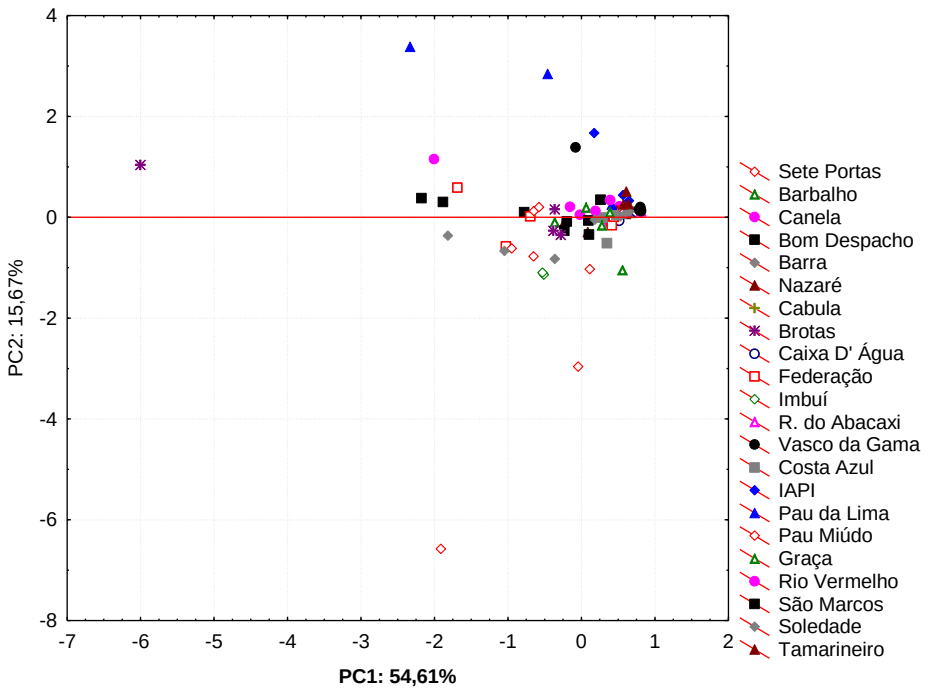


Figura 44: Gráfico dos escores PC1 versus PC2 de compostos da cebolinha.

A análise da componente principal (PCA) da cebolinha mostra uma variância total de 70,28% do sistema (PC1: 54,61% e PC2: 15,67%), descrito na Tabela 32. No gráfico dos *escores*, na PC1, mostra uma similaridade entre as amostras, sendo o agrupamento próximo de zero. Comprovando a grande semelhança no perfil volátil entre elas. No gráfico dos *loadings,* da Figura 43, as variáveis estão alocadas na região negativa da PC1, ao fazer a sobreposição dos gráficos dos loadings e do gráfico dos escores permitiu avaliar que a amostra que foi adquirida em Brotas sofreu maior discriminação devido a presença dos compostos: dipropiltrissulfeto, 1,1-dioxido-1,2-ditiano, 1-propil-2-(4-tiohept-2-en-5-il)dissulfeto, 1,5-ditiocano e 5,7-dietil-1,2,3,4,6-pentatioheptano. Diferenciando assim, das outras amostras.

Tabela 32: Valores das PCs da cebolinha.

Valor	Autovalor	Variância total %	Autovalor acumulado	Acumulado %
1	4,369	54,608	4,369	54,608
2	1,253	15,668	5,622	70,276
3	1,075	13,443	6,698	83,719
4	0,634	7,922	7,331	91,641
5	0,320	4,002	7,652	95,644
6	0,176	2,204	7,828	97,848

9.3.4. Cebola roxa

A PCA foi utilizada para visualizar as possíveis semelhanças entre as amostras de cebola roxa comercializada na cidade de Salvador-Ba. Onde coletou trinta amostras em diferentes bairros da cidade.

Avaliou a fração volátil da cebola roxa de diferentes locais, as Figuras 45 e 46 descrevem o seu comportamento. Os dois primeiros componentes mostram uma variância total de 53,49% do sistema (PC1: 32,95% e PC2: 20,54%), descrito na Tabela 33.

A Tabela 32 mostra os autovalores que correspondem à variância de cada componente principal. O número de autovalores significativos em que se considera apenas os componentes principais com autovalor maior que 1. Ainda na Tabela 33, observa-se que as três primeiras componentes principais possuem autovalor maior que 1 e que a partir do PC4 os autovalores são menores que 1.

O gráfico dos escores, Figura 46, mostra, na analise da PC1 e PC2, as amostras alocadas na região positiva e negativa. Os pontos estão espalhados nas regiões das PC1 e PC2. As amostras do bairro IAPI e da Avenida Garibalde são discriminadas pelos compostos dipropil dissulfeto, 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano e dipropil trissulfeto, possuindo maior concentração desses compostos. Uma das amostras coletada no Cabula apresentou maior concentração de 1,5-ditiocano. As amostras da Calçada e ACM são discriminadas pelo composto 3,4-dimetiltiofeno. As do Costa Azul e Vasco da Gama são discriminadas pelo composto 1,1'-oxibisoctano. O 1-nitro-2(2-propeniltio)propano apresentou maior concentração nos bairro do Cabula, ACM, Tamarineiro e Federação.

As amostras estudadas apresentaram diferença na fração volátil. Isso pode ser explicado pela diferença de produtores, tempo de prateleira, variação da temperatura de armazenamento entre outros fatores. Para ter a integridade da fração volátil os temperos seriam necessários que chegasse ao consumidor logo após a colheita. Isso não tem sido possível, pois os temperos vêm de outras regiões.

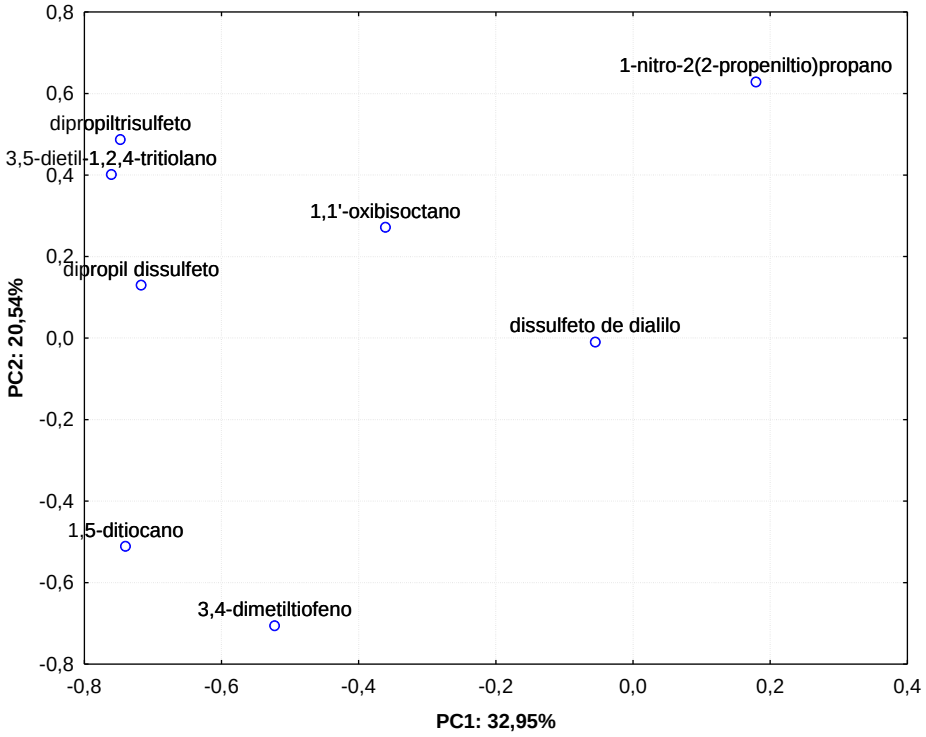


Figura 45: Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2 da cebola roxa.

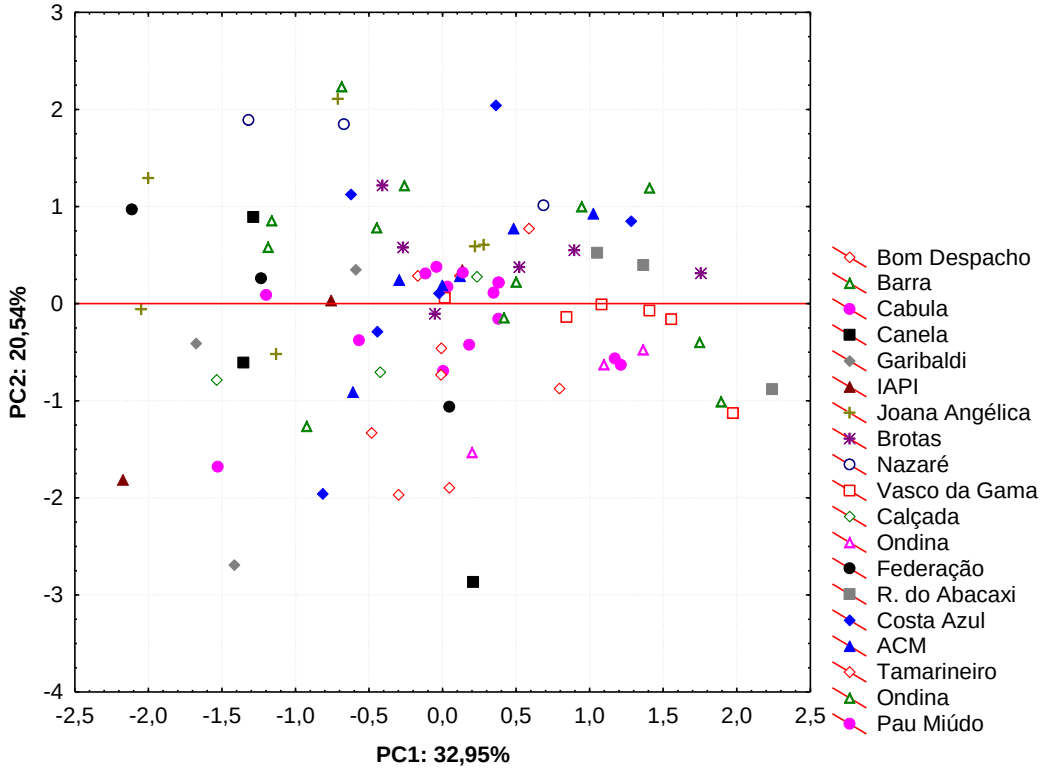


Figura 46: Gráfico dos escores PC1 versus PC2 da cebola roxa.

Tabela 33: Valores das PCs da cebola roxa.

Valor	Autovalor	Variância total %	Autovalor acumulado	Acumulado %
1	2,636	32,949	2,636	32,949
2	1,643	20,536	4,279	53,485
3	1,321	16,516	5,600	70,001
4	0,955	11,943	6,556	81,945
5	0,576	7,201	7,132	89,145
6	0,564	7,049	7,696	96,195

9.3.5. Cebola branca

Análise da componente principal da fração volátil da cebola branca apresentou comportamento diferenciado da fração volátil da cebola roxa. A cebola branca e a cebola roxa são amostras que possuem o mesmo perfil de compostos mas apresentam comportamento diferente.

Ao analisar as componentes principais da cebola branca, observou que a variância total foi de 56,67% do sistema (PC1: 41,13% e PC2: 15,54%), descrito na Tabela 34. No gráfico dos escores, as amostras estão alocadas nas regiões positiva e negativa da PC1 e PC2. No gráfico dos escores, observa-se que mesmo as amostras sendo aparentemente iguais a sua composição volátil apresenta comportamento diferentes. Alguns fatores podem ter interferido nesse comportamento, como: o armazenamento, transporte, variação de temperatura, clima, entre outros.

No gráfico dos escores, Figura 49, observa-se similaridades entre as amostras, que se dividiram em três grupos, grupos de amostras do circulo vermelho, azul e verde. No grupo do circulo vermelho, não foi apresentado composto que descreve similaridade entre elas descrita no gráfico dos loadings, Figura 47. Nas amostras do circulo azul, apresentou alto teor de 1,5-ditiocano, 2-mercapto-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno, dissulfeto de dialilo, 1-nitro-2-(2-propeniltio)propano, 3-isopropil-4-metildec-1-en-4-ol. Já, as amostras alocadas no circulo verde, tem alta incidência de 1-propil-2-(4-tio-hept-2-en-5-il)dissulfeto e 2,4-dimetil dicetoglutarato.

A sobreposição dos gráficos dos loadings e do gráfico dos escores permitiu avaliar as variáveis que discrimina cada grupo. As amostras do círculo verde da Figura 49 apresentaram maior incidência dos compostos: 2,4-dimetildicetoglutarato, propil-2(4-tiohept-2-en-5-il)dissulfeto; dipropil trissulfeto (que foi analisado pela PC2 versus PC3, Figura 47), para as amostras de Brotas, Pau Miúdo, IAPI, Conceição do Coité, Federação e Bom Despacho. As amostras pertencentes ao grupo do circulo azul, apresentaram similaridades entre se, por ter maior incidência de: 1,5-ditiocano, 1-nitro-2(2-propeniltio)propano e 3,4-dimetil-2,3-

dihidrotiofeno provenientes da: Rótula do Abacaxi, Cabula, Pau Miúdo, Caixa D'Água e Vasco da Gama. As amostras do circulo vermelho apresentou semelhança que não observado neste trabalho.

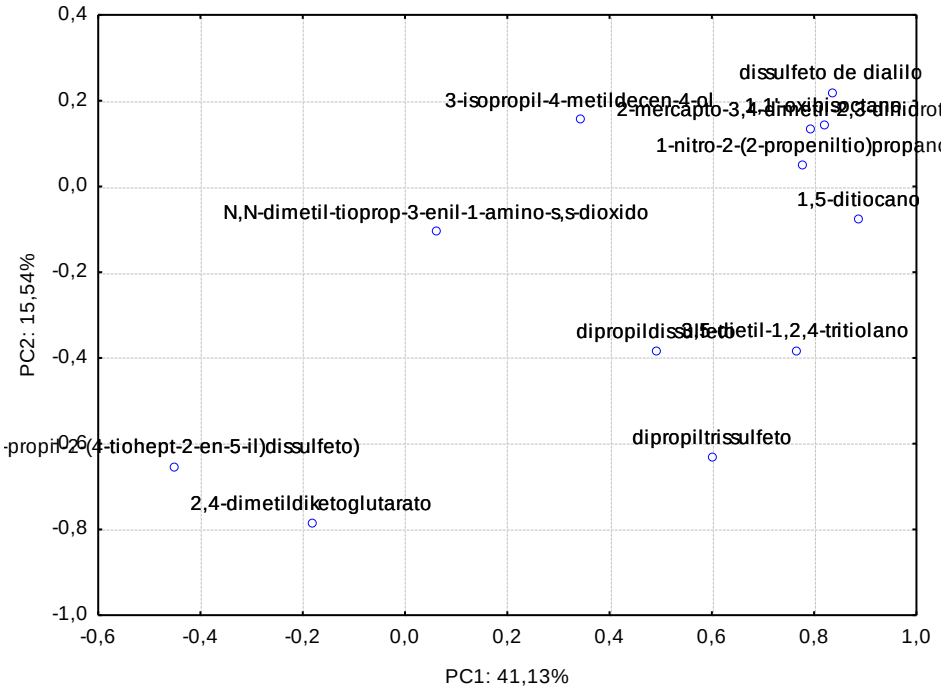


Figura 47: Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2 da cebola branca.

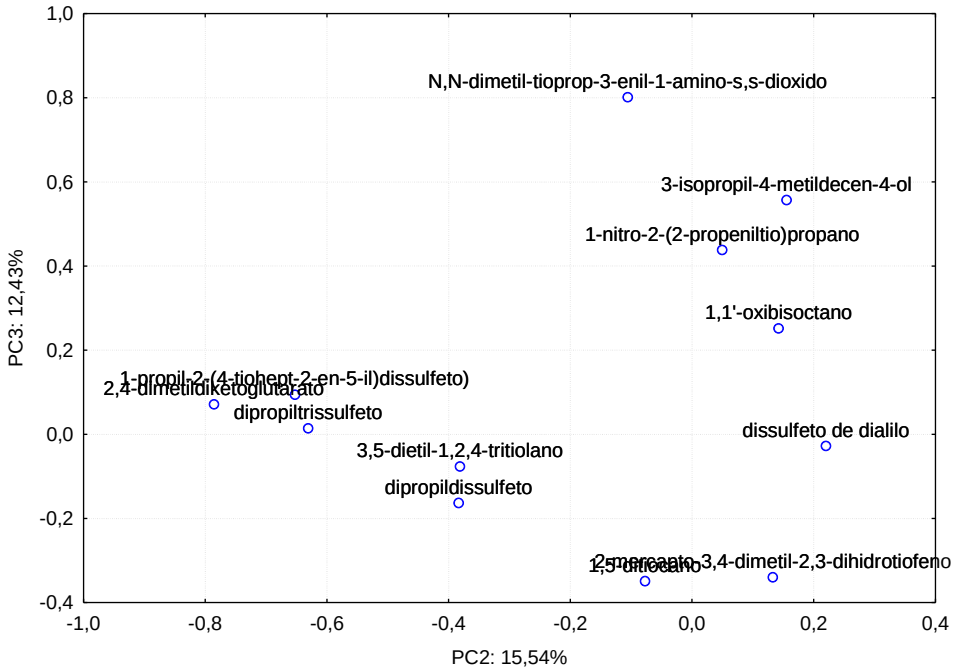


Figura 48: Gráfico dos loadings para PC2 versus PC3 da cebola branca.

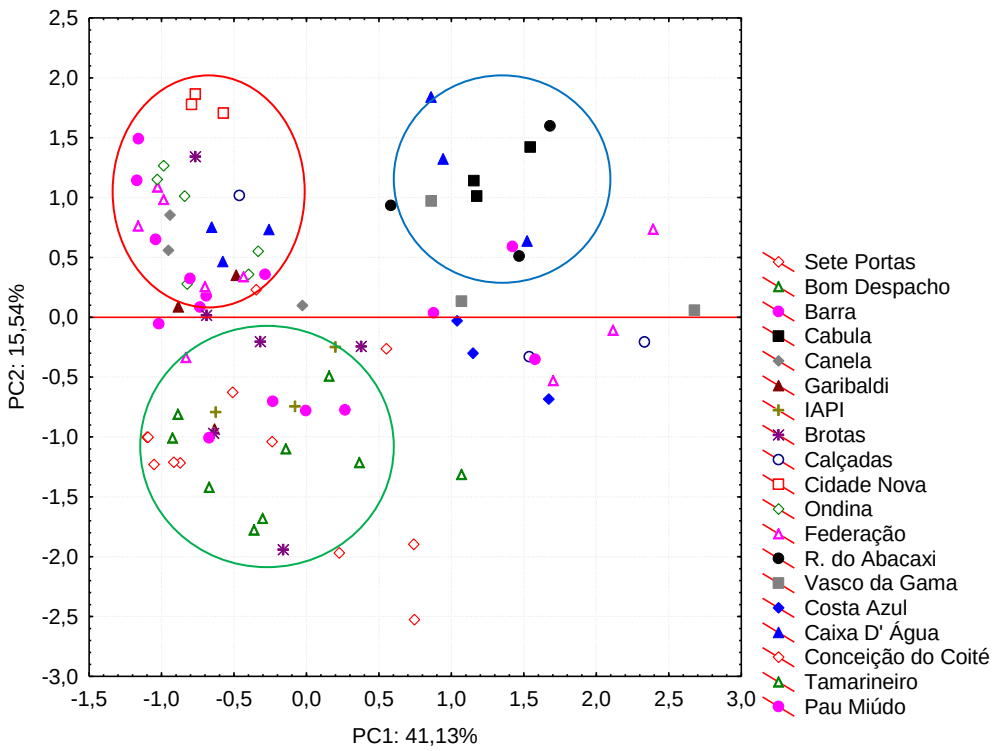


Figura 49: Gráfico dos escores PC1 versus PC2 da cebola branca.

Tabela 34: Valores das PCs da cebola branca.

Valor	Autovalor	Variância total %	Autovalor acumulado	Acumulado %
1	4,935	41,126	4,935	41,126
2	1,865	15,538	6,799	56,663
3	1,492	12,431	8,291	69,095
4	0,966	8,049	9,257	77,144
5	0,827	6,895	10,085	84,038
6	0,521	4,344	10,606	88,383

9.4. PARTE IV: TESTE PRATELEIRA

O teste de prateleira reflete a eliminação da degradação dos compostos voláteis, com o tempo eles se desprendem da matriz onde o que é aroma se transforma em odor. Alguns compostos são eliminados e outros são formados. O aspecto visual da amostra é transformado com o tempo, como mostra na Figura 50. No caso do coentro, com o passar dos dias a quantidade da amostra foi reduzida significativamente e ficou extremamente seco.

9.4.1. Coentro

O perfil da fração volátil das folhas do coentro foi analisado logo após o corte e diariamente, no período de oito dias. O objetivo inicial era um período de 15 dias, só que não foi possível, devido a intensa modificação da matriz. No quinto dia, observou-se que a massa do coentro diminuiu significativamente, as folhas do coentro sofreram uma intensa desidratação, umas partes das folhas permaneceram na cor verde e outras passaram a ficar com a cor marrom, e outra parte murcharam. No oitavo dia, o coentro sofreu uma grande desidratação, diminuindo significativamente a sua massa. Iniciou o estudo com 0,75 g de folhas de coentro e no oitavo dia teve uma redução para massa de 0,3532 g, uma redução de 47,09%.

No anexo três mostra todos os cromatogramas do teste de prateleira feito no período de oito dias. Onde monitorou o decaimento da fração volátil do coentro. Foi selecionado oito compostos dos constituintes da fração volátil das folhas do coentro para o monitoramento individual. Os compostos selecionados foram: nonanal, decanal, 2-decenal, neofitadieno, fitol, α-terpineol, decanol e undecanol. O comportamento deles estão descritos nos gráficos da Figura 51.

Figura 50: Aspecto visual da amostra do coentro.

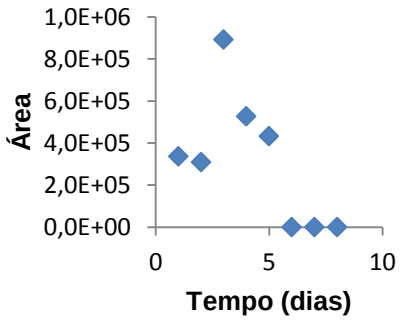
Primeiro dia | Segundo dia | Terceiro dia | Quarto dia

Quinto dia

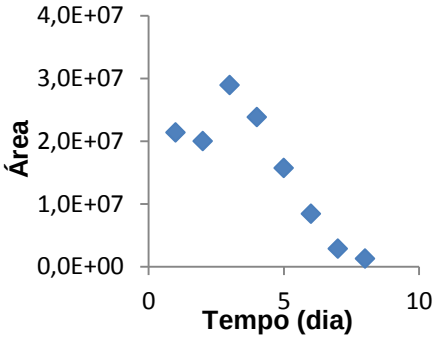
Sexto dia

Sétimo dia

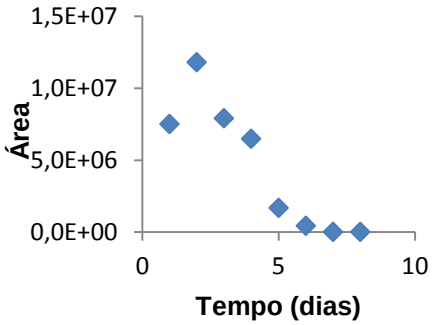
Oitavo dia



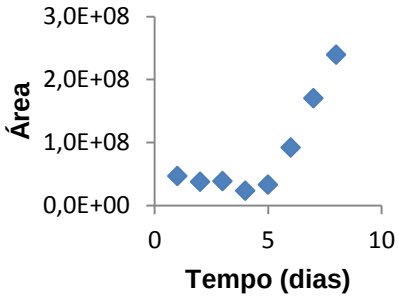
(A) nonanal



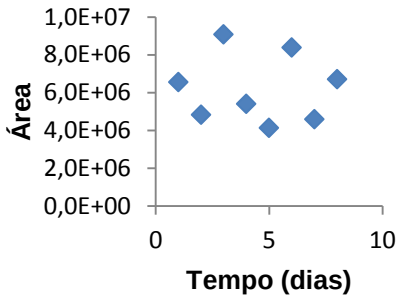
(B) decanal



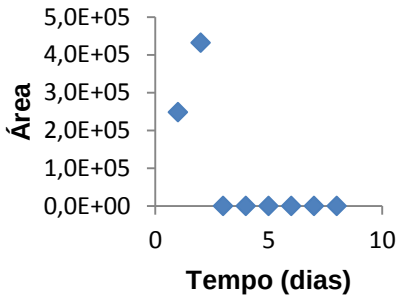
(C) 2-decenal



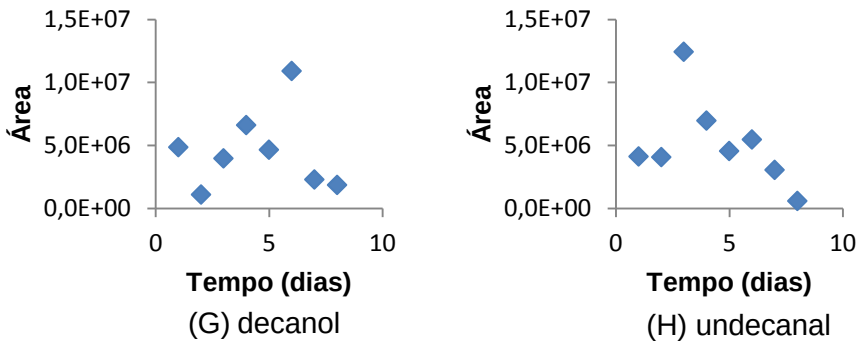
(D) neofitadieno



(E) fitol



(F) α-terpineol



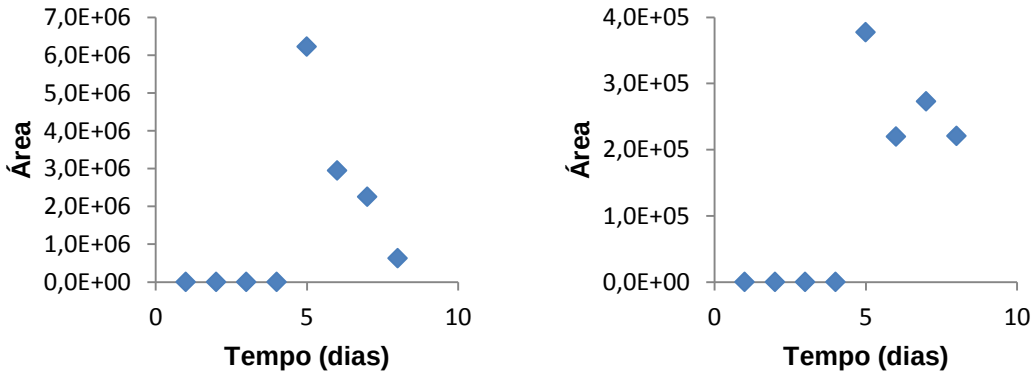
(G) decanol (H) undecanal

Figura 51: Gráficos do decaimento dos compostos voláteis em coentro: (A) nonanal, (B) decanal, (C) 2-decenal, (D) neofitadieno, (E) fitol, (F) α-terpineol, (G) decanol, (H) undecanal.

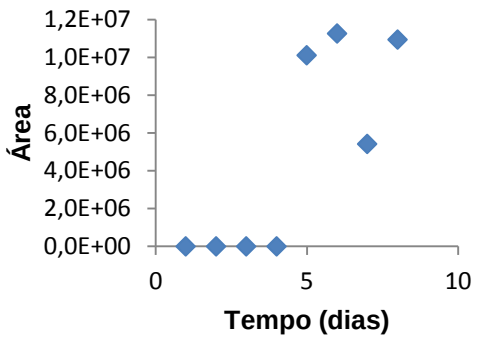
O nonanal do primeiro para o segundo dia ele deu um leve decaimento, no terceiro dia observou-se um aumento e a partir do quarto dia sua quantidade foi diminuindo, no sexto dia não foi mais detectado como descrita no gráfico da Figura 51 (A). O decanal, Figura 51 (B), tem o comportamento parecido com o do nonanal, só que o seu decaimento é a partir do quarto dia daí em diante permanece constante.

Os gráficos da Figura 51 mostram o decaimento dos compostos: nonanal, decanal, 2-decenal, α-terpineol, decanol e undecanal. Esses compostos fazem parte da fração volátil das folhas de coentro. O neofitadieno e o fitol, em seus gráficos mostraram um comportamento diferente. O neofitadieno com o decorrer dos dias aumentou sua quantidade disponível na amostra. No gráfico do fitol, Figura 51 (E), mostrou uma variação. Esta variação se deve ao seu envolvimento com a clorofila [208], pois ainda apresentava pigmentação verde na amostra.

A partir de quinto dia observou-se o surgimento de alguns compostos, provavelmente responsáveis por conferir odor desagradável às amostras (off-flavor), alguns deles mostrados na Figura 52.



(A) fenilcetaldeído (B) 2-amino-4-metoxifenol



(C) 3-metil-5-metilden-2-ciclopenten-1-ona

Figura 52: Gráfico do comportamento do (A) fenilcetaldeído, (B) 2-amino-4-metoxifenol, (C) 3-metil-5-metilden-2-ciclopenten-1-ona.

9.4.2. Salsa

As folhas de salsa foram analisadas logo após o corte e diariamente, no período de oito dias. No quinto dia, as folhas da salsa, uma parte permaneceu verde e outras ficaram amarelas. No oitavo dia, observou uma pequena redução na quantidade da amostra. Como mostra na Figura 53 E, comprovada nos cromatogramas em anexo.

Os compostos responsáveis pela fração volátil da salsa com o decorrer dos dias foram diminuindo. Como mostrado nos cromatogramas do anexo. Alguns compostos voláteis foram monitorados como mostrado nos gráficos a seguir da Figura 54.

O α-pineno, sabineno, β-mirceno sofreram diminuição da sua quantidade na amostra no período de 8 dias. O apiol apresentou um decréscimo e tendeu a se manter constante Figura 54. O neofitadieno, com o decorrer dos dias tende a aumentar sua quantidade.

Figura 53: Aspecto visual da amostra da salsa.

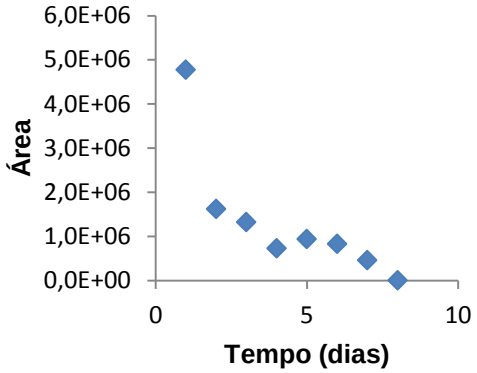
Primeiro dia Segundo dia Terceiro dia Quarto dia

Quinto dia

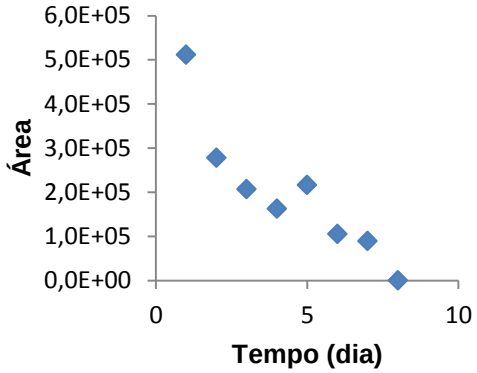
Sexto dia

Sétimo dia

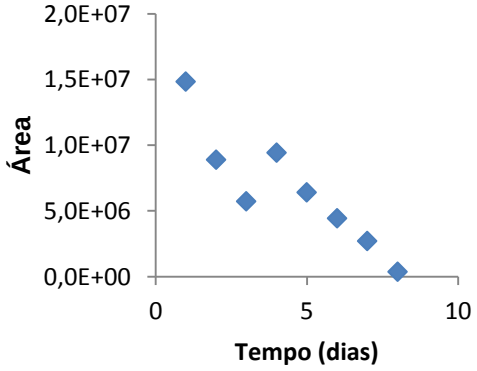
Oitavo dia



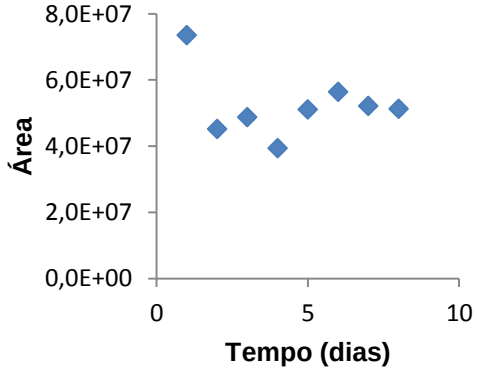
(A) α-pineno



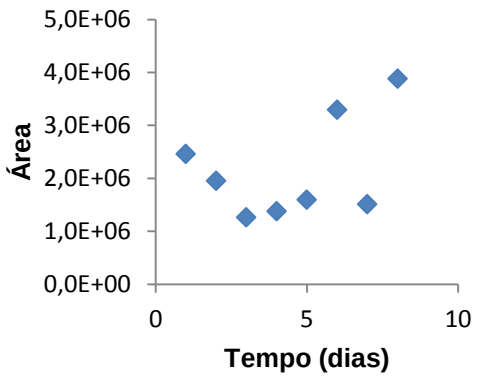
(B) sabineno



(C) β-mirceno



(D) apiol



(E) neofitadieno

Figura 54: Gráficos do comportamento dos compostos voláteis em salsa: (A) α-pineno, (B) sabineno, (C) β-mirceno, (D) apiol, (E) neofitadieno.

Ao analisar os cromatogramas diários da salsa observou-se que os compostos responsáveis pela modificação da matriz não foram detectados. Apareceram diariamente conjuntos de compostos que não se repetiam no dia seguinte, como aconteceu com o coentro a partir do quinto dia.

9.4.3. Cebolinha

A cebolinha foi submetida, ao teste de prateleira por um período de oito dias, como as amostras de coentro e salsa. No quinto dia, o líquido pastoso presente dentro das folhas da cebolinha desapareceu e, algumas folhas ficaram secas. No oitavo dia, os compostos majoritários responsáveis pelo flavor da cebolinha desapareceram, foi detectado o surgimento de um composto, como mostra na Figura 55 abaixo.

Nos gráficos da Figura 55 mostram o comportamento de alguns compostos, que foram monitoradas nesse período. Os gráficos da Figura 55 (A), (B), (C) e (D) mostram o diminuição dos compostos: dissulfeto de dipropila, 1,5-ditiocano, 3,4-dimetil-tiofeno e trissulfeto de dipropila; esses compostos mostraram comportamento semelhante, a partir do quinto dia, o 1,5-ditiocano e o dipropil trissulfeto não foi detectado, Figura 55 (B) e Figura 55 (D). O dipropil dissulfeto, Figura 55 (A), no quinto dia foi detectado com uma menor intensidade, no sexto dia não foi mais detectado. O 3,4-dimetil-tiofeno, Figura 55 (C), a partir do quarto dia foi diminuindo sua intensidade até ser possível a sua detecção.

No gráfico da Figura 55 (E), apresenta o comportamento do dialil dissulfeto, um dos principais componentes dos compostos do alho [225]. O dialil dissulfeto do primeiro para o

segundo dia observa uma diminuição em sua intensidade, do segundo ao quarto dia aumenta a intensidade, no quinto para o sexto dia diminui, no sétimo dia detectar um pequeno aumento e no oitavo dia não foi dectado na amostra. O compostos [(2-fluorofenil)metil]-1H-purin-6-amina apareceu no quinto dia, no sexto dia teve um decaimento e à partir do sétimo dia não foi mais detectado.

Figura 56: Aspecto visual da cebolinha.

Primeiro dia

Segundo dia

Terceiro dia

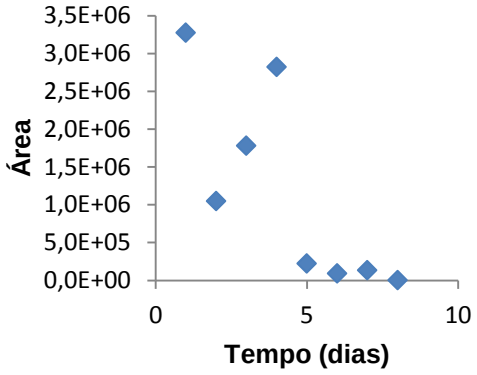
Quarto dia

Quinto dia

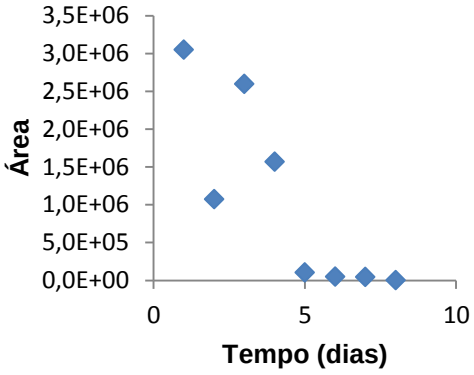
Sexto dia

Sétimo dia

Oitavo dia



(A) dissulfeto de dipropila



(B) 1,5-ditiocano

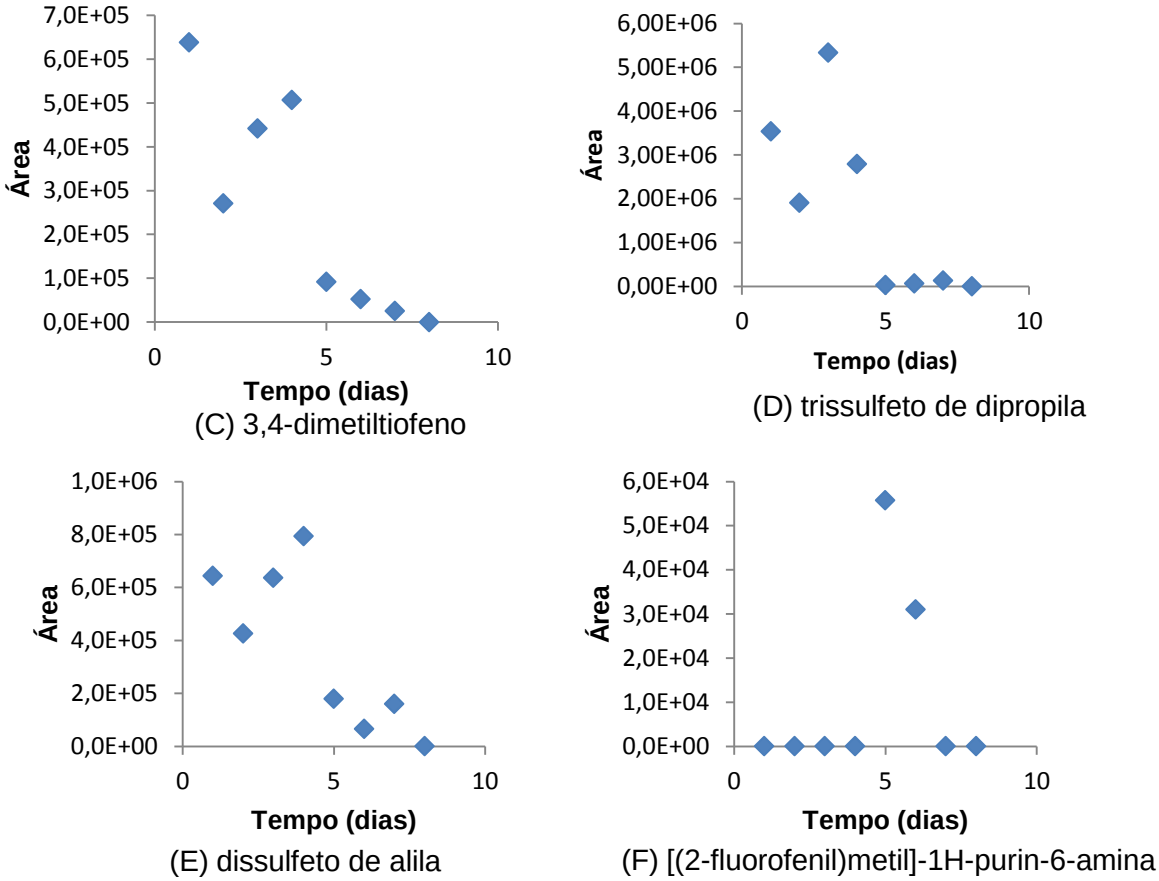


Figura 55: Gráficos do comportamento dos compostos voláteis da cebolinha: (A) dissulfeto de dipropila, (B) 1,5-ditiocano, (C) 3,4-dimetil-tiofeno, (D) trissulfeto de dipropila, (E) dissulfeto de alila, (F) [(2-fluorofenil)metil]-1H-purin-6-amina.

Nos cromatogramas do Anexo verifica-se claramente que os compostos voláteis da amostra de cebolinha, volatilizaram-se das folhas com o decorrer do tempo. A Figura 55 apresenta o aspecto visual da amostra nesse estudo.

9.4.4. Cebola roxa

A cebola roxa foi submetida ao teste de prateleira por um período de oito dias, sendo analisada diariamente, observando a modificação da fração volátil. Observou-se que no segundo dia, o dissulfeto de dialila não foi mais detectado. Este composto foi identificado quando a amostra encontrava-se fresca. No quinto dia, a amostra, apresentou um forte odor

fétido. No sexto dia, o odor fétido, estava menos intenso. A Figura 58 mostra o aspecto visual da amostra neste período.

A Figura 57 apresenta os gráficos do comportamento de alguns compostos. Observa-se a diminuição de alguns compostos que formam a fração volátil da cebola roxa. O gráfico do dissulfeto de dipropila, Figura 57 (B), mostra que no segundo dia diminuiu a quantidade depois aumentou e diminuiu novamente. Esse comportamento pode ser explicado pelo quantidade de compostos disponível no incremento analisado. Pela quantidade que foi extraido. O dissulfeto de dialilo, Figura 57 (C), foi detectado no primeiro dia.

Figura 58: Aspecto visual da cebola roxa.

Primeiro dia Segundo dia Terceiro dia Quarto dia

Quinto dia Sexto dia Sétimo dia Oitavo dia

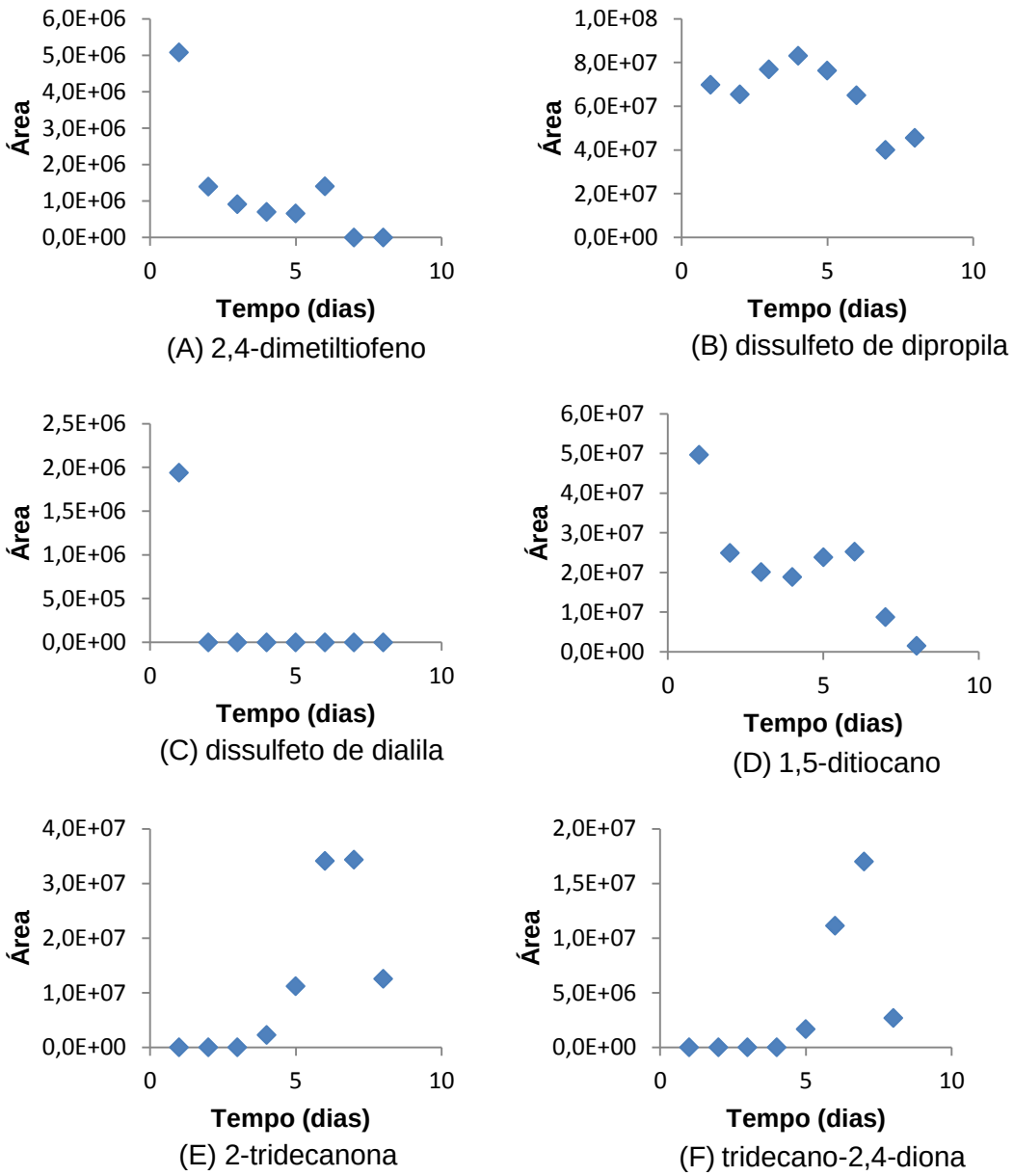


Figura 57: Gráficos do comportamento dos compostos voláteis da cebola roxa: (A) 2,4-dimetiltiofeno, (B) dissulfeto de dipropila, (C) dissulfeto de dialila, (D) 1,5-ditiocano, (E) 2-tridecanona, (F) tridecano-2,4-diona.

Observou-se o aparecimento do 2-tridecanona, Figura 57 (E), a partir do quarto dia, no sexto e sétimo dia se manteve constante e no sétimo dia diminuiu sua quantidade. No quinto dia observou o aparecimento do tridecano-2,4-diona, Figura 57 (F).

9.4.5. Cebola branca

A cebola branca foi analisada diariamente por um período de oito dias, para observar como a fração volátil se comportava neste período. A primeira observação visual do aspecto físico da amostra foi no quinto dia, apareceu uma gosma (líquido) transparente e o surgimento de fungos preto. Também, notou-se odor fétido, com menor intensidade em relação ao da cebola roxa. No oitavo dia, parte da amostra secou-se.

Com a continuidade do estudo, observou a redução da fração volátil, como mostra nos cromatogramas do Anexo. E o desaparecimento de alguns compostos, como o dissulfeto de dialila, que foi detectado apenas no primeiro dia. A Figura 59 mostra o comportamento de alguns compostos neste período. Os gráficos da Figura 59 (A), (B) e (D) que são dissulfeto de dialila, 1,5-ditiocano e trissulfeto de dipropila, respectivamente. Detectou esses compostos apenas no primeiro dia. O dissulfeto de dipropila, Figura 59 (C), apresentou uma variação em seu comportamento, provavelmente isso aconteceu, devido ao preparo da amostra, partes das camadas cortadas tinham quantidades que variaram na sua extração. Já os compostos 8-hidroxi-2-octanona, Figura 59 (E) e tridecano-2,4-diona, Figura 59 (F), apareceram no sétimo dia.

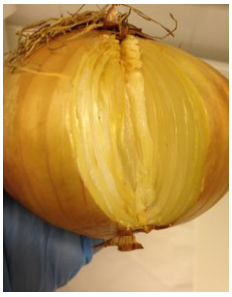
Figura 60: Aspecto visual da cebola branca.

Primeiro dia

Segundo dia

Terceiro dia

Quarto dia



Quinto dia

Sexto dia

Sétimo dia

Oitavo dia

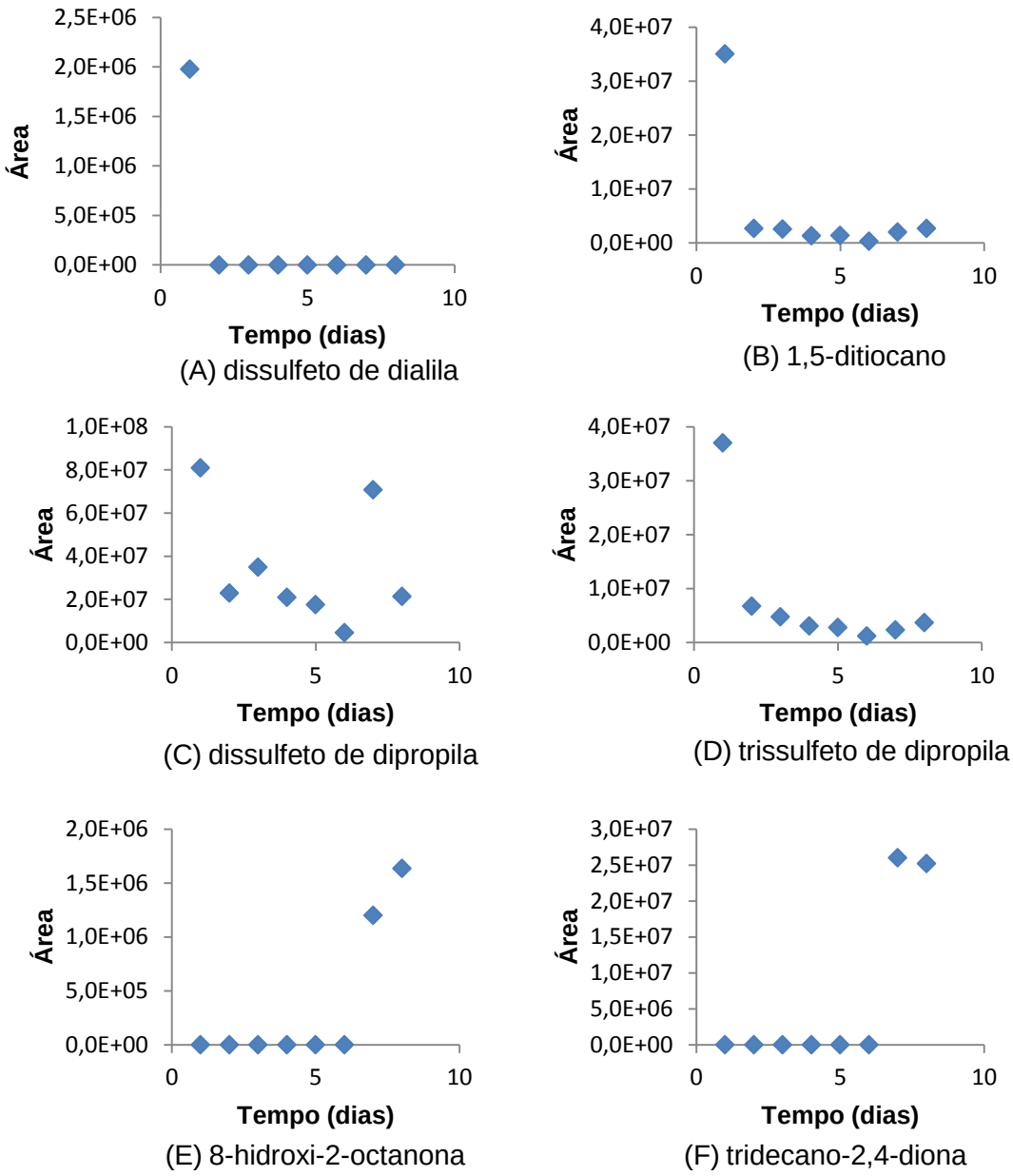


Figura 59: Gráficos do comportamento dos compostos voláteis da cebola branca: (A) dissulfeto de dialila, (B) 1,5-ditiocano, (C) dissulfeto de dipropila, (D) trissulfeto de dipropila, (E) 8-hidroxi-2-octanona, (F) tridecano-2,4-diona.

Nos anexos encontram-se os cromatogramas de testes de prateleira de todas as amostras e as Tabelas com as propriedades físico-químicas dos compostos isolados.

10. Conclusões

O método cromatográfico desenvolvido e o uso da técnica HS SPME na amostragem da fração volátil apresentaram resultados satisfatórios para a extração, isolamento, separação e identificação dos compostos que formam a fração volátil das amostras de coentro, salsa, cebolinha, cebola roxa e cebola branca responsáveis pelo *flavor*.

O planejamento multivariado de dois níveis permitiu avaliar simultaneamente os fatores em estudo, massa, tempo e temperatura. Observou-se quais os fatores que influenciaram ou não na extração. Otimizou-se as melhores condições para as fibras de PA, PDMS e PDMS-DVB, que sorveu os compostos orgânicos voláteis dos temperos, e fixou os melhores parâmetros para as fibras e para cada amostra. Reduziu-se o número de experimentos, diminuiu o custo, e o tempo das análises. Além disso, foi possível encontrar a melhor temperatura para a extração dos voláteis das cebolas, por ter um grupo de compostos muito instáveis. A fração volátil isolada foi identificada e comprovada e comparada com a disponível na literatura. As estratégias utilizadas permitiram isolar os compostos sem o uso de solventes ou reagentes orgânicos. Em concordância com os preceitos da Química Verde.

O uso da PCA permitiu verificar que a fração volátil das amostras de coentro, salsa, cebolinha, cebola roxa e cebola branca comercializadas na cidade de Salvador-Ba são estatisticamente diferentes. Os resultados obtidos das trinta amostras de diferentes locais da cidade permitiu observar que o mesmo conjunto de amostras tinha fração volátil diferente.

Com o teste de prateleira foi possível monitorar os compostos que formam a fração volátil nas amostras. O observou o tempo de cada composto e quando surgi novos, e seu desaparecimento. Assim é possível saber o tempo exato que uma amostra fica em temperaturas ambientes.

Mediante tudo que foi apresentado, o uso do HS SPME CG-MS, mostrou-se adequado para extração e isolamento de substâncias voláteis em temperos. Os parâmentos que foram otimizados proporcionou uma maior sensibilidade na técnica e aumentou a capacidade de sorção das fibras, sendo possível observar os compostos que tiveram maior afinidade com os revestimentos. A PCA foi útil para a discriminação da fração volátil das amostras comercializadas em Salvador-Ba. Por fim, a otimização HS SPME descrita neste trabalho mostrou ser uma técnica eficaz para a caracterização dos compostos voláteis em temperos e ser uma ferramenta útil no controle de qualidade dessas amostras.

11. Perspectivas

- Aplicar no método desenvolvido, o Box-Behnken para aumentar o desempenho das fibras.
- Desenvolver uma técnica para aplicação de padrões, para obter maior confiabilidade nos resultados, e, aplicar as figuras de méritos.
- Determinar pesticidas em coentro e salsa.

12. Novos trabalhos

- Desenvolver um método usando HS SPME para determinar, a fração volátil e pesticida em amostras de morangos.
- Desenvolver um método para determinar, compostos voláteis em ambientes hospitalares.

13. Referências

[1] NICOLOTTI, L.; CORDERO, C.; CAGLIERO, C.; LIBERTO, E.; SGORBINI, B.; RUBIOLO, P.; BICCHI, C. Quantitative fingerprinting by headspace – two-dimensional comprehensive gás chromatography-mass spectrometry of solid matrices: some challenging aspects of the exhaustive assessment of food volatiles, Analytica Chimica Acta, vol. 798, p. 115-125, 2013.

[2] PRIPDEEVECH, P.; MACHAN, T. Fingerprint of volatile flavor constituents and antioxidant activities of teas from Thailand, Food Chemistry, vol. 125, p. 797-802, 2011.

[3] MACHADO, C. C. B.; BASTOS, D. H. M.; JANZANTTI, N. S.; FACANALI, R.; MARQUES, M. O. M.; FRANCO, M. R. B. Determinação do perfil de compostos voláteis e avaliação do sabor e aroma de bebidas produzidas a partir da erva-mate (*Ilex paraguariensis*), Química Nova, vol. 30, p. 513-518, 2007.

[4] LANZOTTI, V. The analysis of onion and garlic, J. Chromatogr. A, vol. 1112, p. 3-22, 2006.

[5] KEUSGEN, M.; SCHULTZ, H.; GLODEK, J.; KREST, I.; KRUGER, H.; HERCHERT, N.; KELLER, J. Characterization of some *allium* hybrids by aroma precursors, aroma profiles, and alliinase activity, J. Agric. Food Chem., vol. 50, p. 2884-2890, 2002.

[6] KIMBARIS, A. C.; SIATIS, N. G.; DAFERERA, D. J.; TARANTILIS, P. A.; PAPPAS, C. S.; POLISSIOU, M. G. Comparison of distillation and ultrasound-assisted extraction methods for the isolation of sensitive aroma compounds from garlic (Allium sativum), Ultrasonic Sonochemistry, vol. 13, p. 54-60, 2006.

[7] STARKENMANN, C.; NICLASS, Y.; TROCCAZ, M. Nonvolatile s-alk(en)ylthio-l-cysteine derivatives in fresh onion (Allium cepa L. cultivar), J. Agric. Food Chem., vol. 59, p. 9457-9465, 2011.

[8] DENG, C.; SONG, G.; HU, Y.; ZHANG, Z. Determination of the volatile constituents of Chinese Coriandrum sativum L. by gas chromatography-mass spectrometry with solid-phase microextraction, Chromatographia, vol. 57, p. 357-361, 2003.

[9] CHA, E. J.; WON, M. M.; LEE, D. S. Analysis of flavor composition of coriander seeds by headspace mulberry paper bag micro-solid phase extraction, Korean Chem. Soc., vol. 30, p. 2675-2679, 2009.

[10] IKEURA, H.; KOHARA, K.; LI, X-X.; KOBAYASHI, F.; HAYATA, Y. Identification of (E, E)-2, 4-undecadienal from coriander (Coriandrum sativum L.) as a highly effective deodorant compound against the offensive odor of porcine large intestine, J. Agric. Food Chem., vol. 58, p. 11014-11017, 2010.

[11] ANJO, D. F. C. Alimentos funcionais em angiologia e cirurgia vascular, J. Vasc. Br., vol. 3, p. 145-154, 2004.

[12] AUGUSTO, F.; VALENTE, A. L.; TADA, E. S.; RIVELLINO, S. R. Screening of Brazilian fruit aromas using solid-phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry, Journal of Chromatography A, vol. 873, p. 117-127, 2000.

[13] DIXON, R. A. Natural products and plant disease resistance, Nature, vol. 411, p. 843-847, 2001.

[14] NASS, L. L. Recursos genéticos vegetais, Embrapa recursos genéticos vegetais e biotecnologia, 2007.

[15] TAYZ, L.; ZEIGER, E. Fisiologia vegetal, 3ª Ed., Porto Alegre, Artmed, 2004.

[16] POIROUX-GONORD, F.; BIDEL, L.P.R.L.; FANCIULLINO, A.-L.; GAUTITER, H.; LAURI-LOPEZ, F.; URBAN, L. Health benefits of vitamins and secondary metabolites of fruits and vegetables and prospects to increase their concentrations by agronomic approaches, J. Agric. Food Chem., vol. 58, p. 12065-12082, 2010.

[17] GUINAZI, M.; MILAGRES, R. C. R. M.; PINHEIRO-SANTANA, H. M.; CHAVES, J. B. P. Tocoferois e tocotrienois em óleos vegetais e ovos, Química Nova, vol. 32, p. 2098-2103, 2009.

[18] PICHERSKY, E.; NOEL, J. P.; DURAREVA, N. Biosynthesis of plant volatiles: nature's diversity and ingenuity, Science, vol. 311, p. 808-811, 2006.

[19] JELÉN, H. H.; MAJCHER, M.; DZIADAS, M. Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review, Analytica Chimica Acta, vol. 738, p. 13-26, 2012.

[20] GOFF, F. A.; KLEE, H. J. Plant volatile compounds: sensory cues for health and nutritional value, Sciense, vol. 311, p. 815-819, 2006.

[21] MAGANHA, E.G.; HALMENSCHLAGER, R. C.; ROSA, R. M.; HENRIQUES, J. A. P.; RAMOS, A. L. L. P.; SAFFI, J. Pharmacological evidences for the extracts and secondary metabolites from plants of the genus Hibiscus, Food Chemistry, vol. 118, p. 1-10, 2010.

[22] SCOGING, P. F.; HJALTÉN, J.; SKARPE, C. Secondary metabolites and nutrients of woody plants in relation to browsing intensity in African savannas, Oecologia, vol. 167, p. 1063-1073, 2011.

[23] CHEONG, K. W.; TAN, C. P.; MIRHOSSEINI, H.; HAMID, N. S. A.; OSMAN, A.; BASRI, M. Equilibrium headspace analysis of volatile flavor compounds extracted from soursop (Anoan muricata) using solid phase microextraction, Food Research International, vol. 43, p. 1267-1276, 2010.

[24] NAVARRO, T.; DE LORENZO, C.; PEREZ, R. A. SPME analysis of volatile compounds from unfermented olives subjected to thermal treatment, Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 379, p. 812-817, 2004.

[25] PONTES, M.; PEREIRA, J.; CÂMARA, J. S. Dynamic headspace solid-phase microextraction combined with one-dimensional gás chromatography-mass spectrometry as a powerful tool to differentiate banana cultivars based on their volatile metabolite profile, Food Chemistry, vol. 134, p. 2509-2520, 2012.

[26] SMALL, D. M. Flavor is in the brain, Physiology e Behavior, vol. 107, p. 540-552, 2012.

[27] PÉREZ, A. G.; SANZ, C. Effect of high-oxygen and high-carbondioxide atmospheres on strawberry flavour and other quality traits, J. Agric. Food Chem., vol. 49, p. 2370-2375, 2001.

[28] SAKAMAKI, K.; ISHIZAKI, S.; OHKUBO, Y., TATENO, Y.; NAKANISHI, A.; FUJITA, A. Elucidating the formation pathway of the off-flavor compound 6-propylbenzofuran-7-ol, J. Agric. Food Chem, vol. 60, p. 9967-9973, 2012.

[29] GOFF, S. A.; KLEE, H. J. Plant volatile compounds: sensory cues for health and nutritional value?, Science, vol. 311, p. 815-819, 2006.

[30] SAMPAIO, O. M.; RECHE, R. V.; FRANCO, D. W. Chemical profile of runs as a function of their origin. The use of chemometric techniques for their identification, J. Agric. Food Chem., vol. 56, p. 1661-1668, 2008.

[31] GARCIA, C. V.; QUEK, S-Y; STEVENSON, R. J.; WINZ, R. A. Characterisation of bound volatile compounds of a low flavour kiwifruit species: actinidia eriantha, Food Chemistry, vol. 134, p. 655-661, 2012.

[32] NOGUEIRA, M. C. L.; LUBACHEVSKY, G.; RANKIN, S. A. A study of the volatile composition of Minas Cheese, LWT, vol. 38, p. 555-563, 2005.

[33] ÁLVAREZ-PÉREZ, J. M.; CAMPO, E.; SAN-JUAN, F.; COQUE, J. J. R.; FERREIRA, V.; HERNANDEZ-ORTE, P. Sensory and chemical characterisation of the aroma of Prieto Picudo rosé wines: The differential role of autochthonous yeast strains os aroma profiles, Food Chemistry, vol. 133, p.284-292, 2012.

[34] DE SOUZA, M. D. C. A.; VÁSQUEZ, P.; DELMASTRO, N. L.; ACREE, T. E.; LAVIN, E. H. Characterization of cachaça and rum aroma, vol. 54, p. 485-488, 2006.

[35] MURAT, C.; GOURRAT, K.; JEROSCH, H.; CAYOT, N. Analytical comparison and sensory representativity of SAFE, SPME and Purge and Trap extracts of volatile compounds from pea flour, Food Chemistry, vol. 135, p. 913-920, 2012.

[36] RAFFO, A.; NICOLI, S.; NARDO, N.; BAIAMONTE, I.; D'ALOISE, A.; PAOLETTI, F. Impacto f different distribution scenarios and recommended storage conditions on flavor related quality attributes in ripening fresh tomatoes, J. Agric. Food Chem., vol. 60, p. 10445-10455, 2012.

[37] GAMARRA, F. M. C.; SAKANAKA, L. S.; TAMBOURGI, E. B.; CABRAL, F. A. Influence on the quality of essential lemon (citrus aurantifolia) oil by distillation process, Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 23, p. 147-151, 2006.

[38] RAO, J.; MCCLEMENTS, D. J. Impact of lemon oil composition on formation and stability of model food and beverage emulsions, Food Chemistry, vol. 134, p. 749-757, 2012.

[39] DA PORTO, C.; DECORTI, D. Ultrasound-assisted extraction coupled with under vacuum distillation of flavor compounds from spearmint (carvona-rich) plants: comparison with conventional hydrodistillation, Ultrasonic Sonochemistry, vol. 16, p. 795-799, 2009.

[40] ZHELJAZKOV, V. D.; ASTATKIE, T. Effect of distillation waste water and plant hormones on spearmint growth and composition, J. Sci. Food Agric., vol. 91, p. 1135-1141, 2011.

[41] ZHELJAZKOV, V. D.; CANTRELL, C. L.; ASTATKIE, T.; HRISTOV, A. Yield, content, and composition of peppermint and spearmints as a function of harvesting time and drying, J. Agric. Food Chem., vol. 58, p. 11400-11407, 2010.

[42] DÍAZ-MAROTO, M. C.; PÉREZ-COELLO, M. S.; VIÑAS, M. A. G.; CABEZUDO, M. D. Influence of drying on the flavor quality of spearmint (menthe spicata L.), J. Agric. Food Chem., vol. 51, p. 1265-1269, 2003.

[43] TELCI, I.; DEMIRTAS, I.; BAYRAM, E.; ARABACI, O.; KACAR, O. Environmental variation on aroma components of pulegone/piperitone rich spearmint (menthe spicata L.), Industrial Crops and Products, vol. 32, p. 588-592, 2010.

[44] OKOH, O. O.; SADIMENKO, A. P.; AFOLAYAN, A. J. Comparative evaluation of the antibacterial activities of the essential oils of Rosmarinus officinalis L. obtained by hydrodistillation and solvent free microwave extraction methods, Food Chemistry, vol. 120, p. 308-312, 2010.

[45] BOTNICK, I.; XUE, W.; BAR, E.; IBDAH, M.; SCHWARTZ, A.; JOEL, D. M.; LEV, E.; FAIT, A.; LEWINSOHN, E. Distribution of primary and specialized metabolites in nigella sativa seeds, a spice with vast traditional and historical uses, Molecules, vol. 17, p. 10159-10177, 2012.

[46] WU, T.; WANG, X.; LI, D.; YI, Z. Emission of volatile organic sulfur compounds (VOSCs) during aerobic decomposition of food wastes, Atmospheric Environment, vol. 44, p. 5065-5071, 2010.

[47] HILL, P. G.; SMITH, R. M. Determination of sulphur compounds in beer using headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis with pulsed flame photometric detection, J. Chromatogr. A., vol. 872, p. 203-213, 2000.

[48] DU, X.; SONG, M.; ROUSEFF, R. Identification of new strawberry sulfur volatiles and changes during maturation, J. Agric. Food Chem., vol. 59, p. 1293-1300, 2011.

[49] LANDAUD, S.; HELINCK, S.; BONNARME, P. Formation of volatile sulfur compounds and metabolism of methionine and other sulfur compounds in fermented food, Microbiol Biotechnol, vol. 77, p. 1191-1205, 2008.

[50] BURBANK, H. M.; QIAN, M. C. Volatile sulfur compounds in Cheddar cheese determined by headspace solid-phase microextraction and gas chromatograph-pulsed flame photometric detection, J. Chromatogr. A, vol. 1066, p. 149-157, 2005.

[51] LANZOTTI, V. The analysis of onion and garlic, Journal of Chromatography A, vol. 1112, p. 3-22, 2006.

[52] LEE, S. N.; KIM, N. S.; LEE, D. S. Comparative study of extraction techniques for determination of garlic flavor components by gas chromatography-mass spectrometry, Anal. Bioanal. Chem., vol. 377, p. 749-756, 2003.

[53] ILIC, D.; NIKOLIC, V.; STANKOVIC, M.; NIKOLIC, L.; STANOJEVIC, L.; MLADENOVIC-RANISAVLJEVIC, I.; SMELCEROVIC, A. Transformation of synthetic allicin: the influence of ultrasound, microwaves, diferente solventes and temperatures, and the products isolation, The Scientific World Journal, vol. 2012, p. 1-7, 2012.

[54] CHU, Y-L.; HO, C-T.; CHUNG, J-G.; RAJASEKARAN, R.; SHEEN, L-Y. Allicin induces p53-mediated autophagy in hep G2 human liver cancer cells, J. Agric. Food Chem., vol. 60, p. 8363-8371, 2012.

[55] MIRON, T.; BERCOVICI, T.; RABINKOV, A.; WILCHEK, M.; MIRELMAN, D. [^{3}H]Allicin: preparation and applications, Analytical Biochemistry, vol. 331, p. 364-369, 2004.

[56] WANG, J.; CAO, Y.; WANG, C.; SUN, B. Low-frequency and low-intensity ultrasound accelerates alliinase-catalysed synthesis of allicin in freshly crushed garlic, J. Sci. Food Agric., vol. 91, p. 1766-1772, 2011.

[57] HAASE, H.; HIEKE, N.; PLUM, L. M.; GRUHLKE, M. C. H.; SLUSARENKO, A. J.; RINK, L. Impact of allicin on macrophage activity, Food Chemistry, vol. 134, p. 141-148, 2012.

[58] Acessado em 22.02.2012: HTTP://www.ijst.org/science_technology_resources

[59] DUMAS, Y.; DADOMO, M.; DI LUCCA, G.; GROLIER, P. Effects of environmental factors and agricultural techniques on antioxidant content of tomatoes, J. Sci. Food Agric., vol. 83, p. 369-382, 2003.

[60] BÉNARD, C.; GAUTIER, H.; BOURGAUD, F.; GRASSELLY, D.; NAVEZ, B.; CARIS-VEYRAT, C.; WEISS, M.; GÉNARD, M. Effects of low nitrogen supply on tomato (solanum lycopersicum) fruit yield and quality with special emphasis on sugars, acids, ascorbate, carotenoids, and phenolic compounds, J. Agric. Food Chem., vol. 57, p. 4112-4123, 2009.

[61] SCHWAB, W.; DAVIDOVICH-RIKANATI, R.; LEWINSOHN, E. Biosynthesis of plant-derived flavor compounds, The Plant Journal, vol. 54, p. 712-732, 2008.

[62] DE LIMA, A. B.; SANTANA, M. B.; CARDOSO, A. S.; DA SILVA, K. R.; MAIA, G. S.; CARVALHO, J. C. T.; SOUSA, P. J. C. Antinociceptive activity of 1-nitro-2-phenylethane, the main component of aniba canelilla essential oil, Phytomedicine, vol. 16, p. 555-559, 2009.

[63] BJARNHOLT, N.; MOLLER, B. L. Molecules of interest: Hydroxynitrile glucosides, Phytochemistry, vol. 69, p. 1947-1961, 2008.

[64] BAK, S.; PAQUETTE, S.M.; MORANT, M.; RASMUSSEN, A.B.; SAITO, S.; BJARNHOLT, N.; ZAGROBELNY, M.; JORGENSEN, K.; HAMANN, T.; OSMANI, S.; SIMONSEN, H.T.; PÉREZ, R.S.; VAN HESSWIJCK, T.B.; JORGENSEN, B.; MOLLER, B.L. Cyanogenic glycosides: a case study for evolution and application of cytochromes P450, Phytochemistry, vol. 5, p. 309-329, 2006.

[65] Acessado em 22.02.2012: http : // www.rirdc.gov.au/reports/NPP/UQ-61A.doc

[66] MATSUURA, F. C. A. U; ROLIM, R. B. Avaliação da adição de suco de acerola em suco de abacaxi visando à produção de “blend” com alto teor de vitamina c, Ver. Bras. Frutic., vol. 24, p. 138-141, 2002.

[67] PARPINELLO, G. P.; PLUMEJEAU, F.; MAURY, C.; VERSARI, A. Effect of micro-oxygenation on sensory characteristics and consumer preference of cabernet sauvignon wine, J. Sci. Food Agric., vol. 92, p. 1238-1244, 2012.

[68] LEE, D. H.; KANG, B. S.; PARK, H. J. Effect of oxygen on volatile and sensory characteristics of cabernet sauvignon during secondary shelf life, J. Agric. Food Chem., vol. 59, p. 11657-11666, 2011.

[69] SANCHEZ-IGLESIAS, M.; GONZALEZ-SANJOSE, M.; PEREZ-MAGARINO, S.; ORTEGA-HERAS, M.; GONZALEZ-HUERTA, C. Effect of micro-oxygenation and wood type on the phenolic composition and color of an aged red wine, J. Agric. Food Chem., vol. 57, p. 11498-11509, 2009.

[70] KIM, H. G.; HONG, J. H.; SONG, C. K.; SHIN, H. W.; KIM, K. O. Sensory characteristics and consumer acceptability of fermented soybean paste (doenjang), Journal of Food Sciense, vol. 75, p. 375-383, 2010.

[71] BUBOLA, K. B.; KOPRIVNJAK, O.; SLADONJA, B. Influence of filtration on volatile compounds and sensory profile of virgin olive oils, Food Chemistry, vol. 132, p. 98-103, 2012.

[72] ZHANG, L.; LIU, S.; CUI, X.; PAN, C.; ZHANG, A.; CHEN, F. A review of sample preparation methods for the pesticides residue analysis in foods, Cent. Eur. J. Chem., vol. 10, p. 900-925, 2012.

[73] RAMOS, L. Critical overview of selected contemporary sample preparation techniques, J. Chromatogr. A, vol. 1221, p. 84-98, 2012.

[74] ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Green analytical chemistry, vol. 27, p. 497-511, 2008.

[75] SARAJI, M.; KHAJE, N. Recent advances in liquid microextraction techniques coupled with MS for determination of small-molecule drugs in biological samples, Bioanalysis, vol. 4, p. 725-739, 2012.

[76] GROSSI, P. Desenvolvimento e aplicação de técnicas miniaturizadas de preparo de amostras para análises ambientais via GC-MS. Tese de Doutorado. USP- São Carlos, 2009.

[77] GREER, D.; PFAHL, L.; RIECK, J.; DANIELS, T.; GARZA, O. Comparison of a novel distillation method versus a traditional distillation method in a model gin system using liquid/liquid extraction, J. Agric. Food Chem., vol. 56, p. 9030-9036, 2008.

[78] PSILLAKIS, E.; KALOGERAKIS, N. Developments in liquid-phase microextraction, Trends in Analytical Chemistry, vol. 22, p. 565-574, 2003.

[79] SIDES, A.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S. Developments in extraction techniques and their application to analysis of volatiles in foods, Trends in Analytical Chemistry, vol. 19, p. 322-329, 2000.

[80] LANÇAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE), Rima: São Carlos, 2004.

[81] GO, J.; EOM, I-Y. Development of syringe pump assisted headspace sampler, J. Chromatogr. A, vol. 1361, p. 88-94, 2014.

[82] MANZANO, P.; DIEGO, J.L.; NOZAL, M. J.; BERNAL, J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with static headspace sampling to analyze volatile compounds: application to almonds, J. Sep. Sci., vol. 37, p. 675-683, 2014.

[83] HU, H.-C.; CHAI, X. –S.; WER, C. –H; BARNES, D. Increasing the sensitivity of headspace analysis of low volatility solute through water removal by hydrate formation, J. Chromatogr. A, vol. 1343, p. 42-46, 2014.

[84] LOPEZ-FERIA, S.; CÁRDENAS, S.; VALCÁRCEL, M. Simplifying chromatographic analysis of the volatile fraction of foods, Trends in Analytical Chemistry, col. 27, p. 794-803, 2008.

[85] MA, H.; ZHANG, H.; WANG, L.; WANG, J.; CHEN, J. Comprehensive screening and priority ranking of volatile organic compounds in Daliao River, China, Environ. Monit. Assess., vol. 186, p.2813-1821, 2014.

[86] KIM, K. –H.; LEE, M. –H; SZULEJKO, J. E. Simulation of the breakthrough behaviorof volatile organic compounds against sorbent tube sampler as a functionof concentration level and sampling volume, Anal. Chem. Acta, vol. 835, p. 46-55, 2014.

[87] SAMPSON, M. M.; CHAMBERS, D. M.; PAZO, D. Y.; MOLIERE, F.; BLOUNT, B. C.; WATSON, C. H. Simultaneous analysis of 22 volatile organic compounds in cigarette smoke using gas sampling bags for high-throughput solid-phase microextraction, Anal. Chem., vol. 86, p. 7088-7095, 2014.

[88] CAMPILLO, N.; VINÃS, P.; LÓPES-GARCIA, I.; AGUINAGA, N.; HERNÁNDEZ-CORDOBA, M. Purge-and-trap capillary gás chromatography wuth atomic emission detection

for volatile halogenated organic compounds determination in water and beverages, J. Chromatogr. A, vol. 1035, p. 1-8, 2004.

[89] NERÍN, C.; SALAFRANCA, J.; AZNAR, M.; BATLLE, R. Critical review on recent developments in solventless techniques for extraction of analytes, Anal. Bional. Chem., vol. 393, p. 809-833, 2009.

[90] MONTESINOS, I.; GALLEGO, M. Headspace gas chromatography mass spectrometry for rapid determination of halonitromethanes in trap and swimming pool water, Anal. Bioanal. Chem., vol. 402, p. 2315-2323, 2012.

[91] BENJAMIN, O.; LEUS, M.; EVERETT, D. W. Static headspace analysis of volatile compounds released from β-lactoglobulin-stabilized emulsions determined by the phase ratio variation method, Food Research International, vol. 44, p. 417-424, 2011.

[92] AUGUSTO, F.; LOPES, A. L.; ZINI, C. A. Sampling and sample preparation for analysis of aromas and fragrances, Trends in Analytical Chemistry, vol. 22,p. 160-169, 2003.

[93] BICCHI, C.; CORDERO, C.; LIBERTO, E.; SGORBINI, B.; RUBIOLO, P. Headspace sampling of the volatile fraction of vegetable matrices, J. Chromatogr. A, vol. 1184, p. 220-233, 2008.

[94] RODRIGUES, C.; PORTUGAL, F. C. M.; NOGUEIRA, J. M. F. Static headspace analysis using polyurethane phase-application to roasted coffe volatiles characterization, Talanta, vol. 89, p. 521-525, 2012.

[95] BICCHI, C.; CORDERO, C.; LIBERTO, E.; SGORBINI, B.; RUBIOLO, P. Headspace sampling of the volatile fraction of vegetable matrices, Journal of Chromatography A, vol. 1184, p. 220-233, 2008.

[96] ALONSO, M.; CERDAN, L.; GODAYOL, A.; ANTICÓ, E.; SANCHEZ, J. M. Headspace needle-trap analysis of priority volatile organic compounds from aqueous samples: application to the analysis of natural and waste waters, J. Chromatogr. A, vol. 1218, p. 8131-8139, 2011.

[97] BARANAUSKIENE, R.; VENSKUTONIS, R. P.; DEMYTTENAERE, J. C. R. Sensory and instrumental evaluation of catnip (*nepeta cataria L.*) aroma, J. Agric. Chem., vol. 51, p. 3840-3848, 2003.

[98] TANKIEWICZ, M.; FENIK, J.; BIZIUK, M. Solventless and solvent-minimized sample preparation techniques for determining currently used pesticides in water samples: a review, Talanta, vol. 86, p. 8-22, 2011.

[99] KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis, J. Chromatogr. A, vol. 880, p. 35-62, 2000.

[100] RIAL-OTERO, R.; GASPAR, E. M.; MOURA, I.; CAPELO, J. L. Chromatographic-based methods for pesticide determination in honey: an overview, Talanta, vol. 71, p. 503-514, 2007.

[101] DIETZ, C.; SANZ, J.; CÁMARA, C. Recent developments in solid-phase microextraction coating and related techniques, J. Chromatogr. A, vol. 1103, p. 183-192, 2006.

[102] BELSITO, E. L.; CARBONE, C.; GIOIA, M. L.; LEGGIO, A.; LIGUORI, A.; PERRI, F.; SICILIANO, C.; VISCOMI, M. C. Comparison of the volatile constituents in cold-pressed bergamot oil and a volatile oil isolated by vacuum distillation oil and a volatille oil isolated by vacuum distillation, J. Agric. Food Chem., vol. 55, p. 7847-7851, 2007.

[103] CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas, Química Nova, vol. 34, p. 1604-1617, 2011.

[104] LOUCH, D.; MOTLAGH, S.; PAWLISZYN, J. Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fuse silica fibers, Anal. Chem., vol. 64, p. 1187-1199, 1992.

[105] AI, J. Solid phase microextraction for quantitative analysis in nonequilibium situations, Anal. Chem., vol. 69, p. 1230-1236, 1997.

[106] ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. Headspace solid-phase microextraction, Anal. Chem., vol. 65, p. 1843-1852, 1993.

[107] CHEN, Y.; PAWLISZYN, J. Miniaturization and automat ion of an internally cooled coated fiber device, Anal.Chem., vol. 78, p. 5222-5226, 2006.

[108] BOJKO, B.; CUDJOE, E.; GOMEZ-RIOS, G. A.; GORYNSKI, K.; JIANG, R.; REYES-GARCES, N.; RISTICEVIC, S.; SILVA, E.A.S.; TOGUNDE, O.; VUCKOVIC, D.; PAWLISZYN, J. SPME-Quo vadis?, Analytica Chimica Acta, vol. 750, p. 132-151, 2012.

[109] YANG, Z.-Y.; GREENSTEIN, D.; ZENG, E. Y.; MARUYA, K. A. Determination of poly(dimethyl)siloxane-water partition coefficients for selected hydrophobic organic chemicals using $_{14}$C-labeled analogs, J. Chromatogr. A, vol. 1148, p. 23-30, 2007.

[110] CHAO, K.-P.; LU, Y.-T.; YANG, H. –W. Prediction of partition coefficients of organic compounds between SPME/PDMS and aqueous solution, Int. J. Mol. Sci., vol 15, p. 2585-2595, 2014.

[111] VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida, Química Nova, vol. 23, p. 523-530, 2000.

[112] JELÉN, H. H.; MAJCHER, M.; DZIADAS, M. Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review, Analytica Chimica Acta, vol. 738, p. 13-26, 2012.

[113] KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis, J. Chromatogr. A, vol. 880, p. 35-62, 2000.

[114] DIETZ, C.; SANZ, J.; CÁMARA, C. Recent developments in solid-phase microextraction coating and related techniques, J. Chromatogr. A, vol. 1103, p. 183-192, 2006.

[115] YU, C.; LI, X.; HU, B. Preparation of sol-gel polyethylene glycol-polydimethylsiloxane-poly (vinyl alcohol)-coated sorptive bar for the determination of organic sulfur compounds in water, J. Chromatogr. A, vol. 1202, p. 102-106, 2008.

[116] CARASEK, E.; PAWLISZYN, J. Screening of tropical fruit volatile compounds using solid-phase microextraction (SPME) fibers and internally cooled SPME fiber, J. Agric. Food Chem., vol. 54, p. 8688-8696, 2006.

[117] PAWLISZYN, J. Sample preparation: quo vadis?, Anal. Chem., vol. 75, p. 2543-2558, 2003.

[118] BALASUBRAMANIAN, S.; PANIGRAHI, S. Solid-phase microextraction (SPME) techniques for quality characterization of food products: a review, Food Bioprocess. Technol., vol. 4, p. 1-26, 2011.

[119] KATAOKA, H.; ISHIZAKI, A.; NONAKA, Y.; SAITO, K. Developments and applications of capillary microextraction techniques: A review, Analytica Chimica Acta, vol. 655, p. 8-29, 2009.

[120] LIU, W.; HU, Y.; ZHAO, J.; XU, Y.; GUAN, Y. Physically incorporated extraction phase of solid-phase microextraction by sol-gel technology, J. Chromatogr. A, vol. 1102, p. 37-43, 2006.

[121] SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A. Liquid-phase microextraction, Trends in Analytical Chemistry, vol. 29, p. 1-14, 2010.

[122] CUEVAS-GLORY, L. F.; PINO, J. A.; SANTIAGO, L. S.; SAURI-DUCH, E. A review of volatile analytical methods for determining the botanical origun of honey, Food Chemistry, vol. 103, p. 1032-1043, 2007.

[123] GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F. Multiresidue method for the simultaneous determination of four groups of pesticides in ground and drinking Waters, using solid-phase microextraction-gas chromatography with electron-capture and thermionic specific detection, J. Chromatogr. A, vol. 968, p. 177-190, 2002.

[124] NERÍN, C.; SALAFRANCA, J.; AZNAR, M.; BATLLE, R. Critical review on recent developments in solventless techniques for extraction of analytes, Anal. Bioanal. Chem., vol. 393, p. 809-833, 2009.

[125] ZHANG, M.; HUANG, J.; WEI, C.; YU, B.; YANG, X.; CHEN, X. Mixed liquids for single-drop microextraction of organochlorine pesticides in vegetables, Talanta, vol. 74, p. 599-604, 2008.

[126] WANG, L-F.; LEE, J-Y.; CHUNG, J-O.; BAIK, J-H.; SO, S.; PARK, S-K. Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the characteristic volatile flavor compounds, Food Chemistry, vol. 109, vol. 196-206, 2008.

[127] SOUZA, E. T.; RODRIGUES, F. DE M.; MARTINS, C. C.; DE OLIVEIRA, F. S.; PEREIRA, P. A. DE P.; DE ANDRADE, J. B. Multivariate optimization and HS-SPME/GC-MS analysis of VOCs in red, yellow and purple varieties of capsicum chinense sp. peppers, Microchemical Journal, vol. 82, p. 142-149, 2006.

[128] COGNAT, C.; SHEPHERD, T.; VERRALL, S. R.; STEWART, D. Comparison of two headspace sampling techniques for the analysis of off-flavour volatiles from oat based products, Food Chemistry, vol. 134, p. 1592-1600, 2012.

[129] KATAOKA, H. Recent developments and applications of microextraction techniques in drug analysis, Anal. Bioanal. Chem., vol. 396, p. 339-364, 2010.

[130] RAYNIE, D. E. Modern extraction techniques, Anal. Chem., vol. 78, p. 3997-4003, 2006.

[131] ARAUJO, L.; PRIETO, A.; TROCONIS, M.; URRIBARRI, G.; SANDREA, W.; MERCADO, J. Determination of acidic herbicides in water samples by in situ derivatization, single drop microextraction na gás chromatography-mass spectrometry, J. Braz. Chem. Soc., vol. 22, p. 2350-2354, 2011.

[132] RAITIO, R.; ORLIEN, V.; SKIBSTED, L. H. Storage stability of cauliflower soup powder: the effect of lipid oxidation and protein degradation reactions, Food Chemistry, vol. 128, p. 371-379, 2011.

[133] OSORIO, C.; FORERO, D. P.; CARRIAZO, J. G. Characterisation and performance assessment of guava (psidium guajava L.) microencapsulates obtained by spray-drying, Food Research International, vol. 44, p. 1174-1181, 2011.

[134] BRYANT, R. J.; MCCLUNG, A. M. Volatile profiles of aromatic and non-aromatic rice cultivars using SPME/GC-MS, Food Chemistry, vol. 124, p. 501-513, 2011.

[135] BENEVIDES, C. M. DE J.; BEZERRA, M. DE A.; PEREIRA, P. A.P.; DE ANDRADE, J. B. HS-SPME/GC-MS analysis of VOC and multivariate techniques applied to the discrimination of Brazilian varieties of mango, American Journal of Analytical Chemistry, vol. 5, p. 157-164, 2014.

[136] FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Doehlert matriz: a chemometric tool for analytical chemistry-review, Talanta, vol. 63, p. 1061-1067, 2004.

[137] TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; DOS SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. .; DA SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology, Microchemical Journal, vol. 92, p. 58-67, 2009.

[138] CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de experimentos usando o Statistica. E-papers, Rio de Janeiro, 2003.

[139] MASSART, D.L.;VANDEGINSTE, B.M.G.; BUYDENS, L.M.C.; JONG, S.; LEWI, D.J.; VERBEKE, J.S. Handbook of chemometrics and qualimetrics Part A, Elsevier, 1997.

[140] MONTGOMERY, D.C. Design and analysis of experiments, 4th ed. New York: Willey, 1996.

[141] OTTO, M. Chemometrics. Statistics and computer application in analytical chemistry. New York, Willey, 1999

[142] BEZERRA, M. A. Quimiometria: planejamento e otimização experimental. Caderno de aula prática.

[143] PEINADO, I.; ROSA, E.; HEREDIA, A.; ESCRICHE, I.; ANDRÉS, A. Influence of processing on the volatile profile of strawberry spreads made with isomaltulose, Food Chemistry, vol. 138, p. 621-629, 2013.

[144] CHEN, D.; SEO, J. H.; LIU, J.; KURABAYASHI, K.; FAN, X. Smart three-dimensional gas chromatography, Anal. Chem., vol. 85, p. 6871-6875, 2013.

[145] CERDÁN-CALERO, M.; SENDRA, J. M.; SENTANDREU, E. Gas chromatography coupled to mass spectrometry analysis of volatiles, sugars, organic acids and aminoacids in valencia late Orange juice and reliability of the automated mass spectral deconvolution and identification system for their automatic identification and quantification, J. Chromatogr. A, vol. 1241, p. 84-95, 2012.

[146] DORMAN, F. L.; WHITING, J. J.; COCHRAN, J. W.; GARDEA-TORRESDEY, J. Gas chromatography, Anal. Chem., vol. 82, p. 4775-4785, 2010.

[147] SIDES, A.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S. Developments in extraction techniques and their application to analysis of volatiles in foods, Trends in Analytical Chemistry, vol. 19, p. 322-329, 2000.

[148] DORMAN, F. L.; WHITING, J. J.; COCHRAN, J. W.; GARDEA-TORRESDEY, J. Gas chromatography, Anal. Chem., vol. 82, p. 4775-4785, 2010.

[149] VÉKEY, K. Mass spectrometry and mass-selective detection in chromatography, J. Chromatogr. A., vol. 921, p. 227-236, 2001.

[150] CIRLINI, M.; DALL'ASTA, C.; SILVANINI, A.; BEGHE, D.; FABBRI, A.; GALAVERNA, G.; GANINO, T. Volatile fingerprinting of chestnut flours from traditional Emilia Romagna (Italy) cultivars, Food chemistry, vol. 134, p. 662-668, 2012.

[151] RODRIGUES, F. de M.; MESQUITA, P. R. R.; DE OLIVEIRA, L. S.; DE OLIVEIRA, F. S.; MENEZES FILHO, A.; PEREIRA, P. A. de P.; DE ANDRADE, J. B. Development of a headspace solid-phase microextraction/gás chromatography-mass spectrometry method for determination of organephosphorus pesticide residues in cow milk, Microchemical Journal, vol. 98, p. 56-61, 2011.

[152] SONG, J.; SHELLIE, K. C.; WANG, H.; QUIAN, M. C. Influence of deficit irrigation and kaolin particle film on grape composition and volatile compounds in menlot grape (vitis vinifera L.), Food Chemistry, vol. 134, p. 841-850, 2012.

[153] SOUZA, E. T.; RODRIGUES, F. M.; MARTINS, C. C.; DE OLIVEIRA, F. S.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Multivariate optimization and HS-SPME/GC-MS analysis of VOCs in red, yellow and purple varieties of capsicum chinense sp. peppers, Microchemical Journal, vol. 82, p. 142-149, 2006.

[154] CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico, Ecl. Química, vol. 33, p. 69-78, 2008.

[155] MERFORT, I. Review of the analytical techniques for sesquiterpenes and sesquiterpene lactones, J. Chromatogr. A, vol. 967, p. 115-130, 2002.

[156] FUSHIMI, A.; HASHIMOTO, S.; IEDA, T.; OCHIAI, N.; TAKAZAWA, Y.; FUJITANI, Y.; TANABE, K. Thermal desorption – comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry for determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives, J. Chromatogr. A, vol. 1252, p. 164-170, 2012.

[157] WALORCZYK, S. Development of a multi-residue screening method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A, vol. 1165, p. 200-212, 2007.

[158] ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. Sample handling and analysis of allelochemical compounds in plants, Trends in Analytical Chemistry, vol. 20, p. 584-590, 2001.

[159] ZHANG, F.; CHU, X.; SUN, L.; ZHAO, Y.; LING, Y.; WANG, X.; YONG, W.; YANG, M.; LI, X. Determination of trace food-derived hazardous compounds in Chinese cooked foods using solid-phase extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry, J. Chromatogr. A, vol. 1209, p. 220-229, 2008.

[160] MEZCUA, M.; FERRER, C.; GARCÍA-REYES, J. F.; MARTÍNEZ-BUENO, M. J.; SIGRIST, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Analyses of selected non-authorized insecticides in peppers by gás chromatography/mass spectrometry and gás chromatography/tandem mass spectrometry, Food Chemistry, vol. 112, p. 221-225, 2009.

[161] BINIECKA, M.; CAROLI, S. Analytical methods for the quantification of volatile aromatic compounds, Trends in Analytical Chemistry, vol. 30, p. 1756-1770, 2011.

[162] BARNES, B. B.; WILSON, M. B.; CARR, P. W.; VITHA, M. F.; BROECKLING, C. D.; HEUBERGER, A. L.; PRENNI, J.; JANIS, G. C; CORCORAN, H.; SNOW, N. H.; CHOPRA, S.; DHANDAPANI, R.; TAWFALL, A.; SUMNER, L. W.; BOSWELL, P. G. "Retention projection" enables reliable use of shared gas chromatographic retention data across labs, instruments, and methods, Anal. Chem., vol. 85, p. 11650-11657, 2013.

[163] MUHLEN, C. V.; MARRIOTT, P. J. Retention indices in comprehensive two-dimensional gas chromatography, Anal. Bioanal. Chem., vol. 401, p. 2351-2360, 2011.

[164] SILVA, E. A. S.; PAWLISZYN, J. Optimization of fiber coating structure enables direct immersion solid phase microextraction and high-throughput determination of complex samples, Anal. Chem., vol. 84, p. 6933-6938, 2012.

[165] DUAN, C.; SHEN, Z.; WU, D.; GUAN, Y. Recent developments in solid-phase microextraction for on-site sampling and sample preparation, Trends in Analytical Chemistry, vol. 30, p. 1568-1574, 2011.

[166] PEINADO, I.; ROSA, E.; HEREDIA, A.; ESCRICHE, I.; ANDRÉS, A. Influence of processing on the volatile profile of strawberry spreads made with isomaltulose. Food Chemistry, vol. 138, p. 621-629, 2013.

[167] HEREDIA, A.; PEINADO, I.; ROSA, E.; ANDRÉS, A.; ESCRICHE, I. Volatile profile of dehydrated cherry tomato: Influences of osmotic pré-treatment and microwave power; Food Chemistry; vol. 130, p. 889-895, 2012.

[168] RUIZ, A. L. T. G. Estudo fitoquímico de algumas espécies de *Eleocharis* R. Br. (Cyperaceae). Isolamento, elucidação estrutural e atividade biológica. Tese de doutorado. Unicamp, 2003.

[169] TRANCHIDA, P.Q.; ZOCCALI, M.; BONACCORSI, I.; DUGO, P.; MONDELLO, L.; DUGO, G. The off-line combination of high performance liquid chromatography and comprehensive two-dimensional gás chromatography-mass spectrometry: A powerful approach for highly detailed essencial oil analysis. Journal of Chromatography A, vol. 1305, p.276-284, 2013.

[170] PETRÓN, M. J.; TEJEDA, J. F.; MURIEL, E.; VENTANAS, J.; ANTEQUERA, T. Study of the branched hydricarbon fraction of intramuscular lipids from Iberian dry-cured ham. Meat Science, vol. 69, p. 129-134, 2005.

[171] RONTANI, J.F.; VOLKMAN, J.K. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. Organic Geochemistry, vol. 34, p. 1-35, 2003.

[172] TZAKOU, O.; VAGIAS, C.; GANI, A.; YANNITSAROS, A. Volatile constituents of essential oils isolated at different growth stages from three Conyza species growing in Greece, Flavour Fragr. J., vol. 19, p. 425-428, 2004.

[173] CHOI, H.-S. Character impact odorants of Citrus Hallabong [(C. unshiu Marcov × C. sinensis Osbeck) × C. reticulata Blanco] cold-pressed peel oil, J. Agric. Food Chem., vol. 51, p. 2687-2692, 2003.

[174] MIMICA-DUKIC, N.; KUJUNDZIC, S.; SOKOVIC, M.; COULADIS, M. Essential oil composition and antifungal activity of Foeniculum vulgare Mill. obtained by different distillation conditions, Phytother. Res., vol. 17, p. 368-371, 2003.

[175] FOKIALAKIS, N.; MAGIATIS, P.; *MITAKU, S.* Essential oil constituents of Valeriana italica and Valeriana tuberosa. Stereochemical and conformational study of 15-acetoxyvaleranone, Z. Naturforsch., vol. 57c, p. 791-796, 2002.

[176] KUKIC J.; PETROVIC S.; PAVLOVIC M.; COULADIS M.; TZAKOU O.; NIKETIC M. Composition of essential oil of Stachys alpina L. ssp dinarica Murb., Flavour Fragr. J., vol. 21, p. 539-542, 2006.

[177] COULADIS, M.; TSORTANIDOU, V.; FRANCISCO-ORTEGA, J.; SANTOS-GUERRA, A.; HARVALA, C. Composition of the essential oils of Argyranthemum species growing in the Canary Islands, Flavour Fragr. J., vol. 16, p.103-106, 2001.

[178] JORDÁN, M.J.; MARTÍNEZ, R.M.; CASES, M.A.; SOTOMAYOR. J.A. Watering level effect on Thymus hyemalis lange essential oil yield and composition, J. Agric. Food Chem., vol. 51, p. 5420-5427, 2003.

[179] SHALIT, M.; KATZIR, N.; TADMOR, Y.; LARKOV, O.; BURGER, Y.; SHALEKHET, F.; LASTOCHKIN, E.; RAVID, U.; AMAR, O.; EDELSTEIN, M.; KARCHI, Z.; LEWINSOHN, E. Acetyl-CoA: alcohol acetyltransferase activity and aroma formation in ripening melon fruits, J. Agric. Food Chem., vol. 49, p. 794-799, 2001.

[180] PROMPONA, K.-D.; KANDYLIS, P.; TSAKIRIS, A.; KANELLAKI, M.; KOURKOUTAS, Y. Application of alternative technologies for elimination of artificial colorings in alcoholic beverages produced by Citrus medica and potential impact on human health, Food Nutrition Sci., vol. 07, p. 959-969, 2012.

[181] VINOGRADOV, B.A. Production, composition, properties and application of essential oils, retrieved from, 2004.

[182] ZAIKIN, V.G., Personal communication: Retention indices measured during, 2010.

[183] COULADIS, M.; TSORTANIDOU, V.; FRANCISCO-ORTEGA, J.; SANTOS-GUERRA, A.; HARVALA, C. Composition of the essential oils of Argyranthemum species growing in the Canary Islands, Flavour Fragr. J., vol. 16, p. 103-106, 2001.

[184] SKALTSA, H.D.; MAVROMMATI, A.; CONSTANTINIDIS, T. A chemotaxonomic investigation of volatile constituents in Stachys subsect. Swainsonianeae (Labiatae), Phytochemistry, vol. 57, p. 235-244, 2001.

[185] CARASEK, E.; PAWLISZYN, J. Screening of Tropical Fruit Volatile Compounds Using Solid-Phase Microextraction (SPME) Fibers and Internally Cooled SPME Fiber, J. Agric. Food Chem., vol. 54, p. 8688-8696, 2006.

[186] JUNKES, B.S.; CASTANHO, R.D.M.; AMBONI, C.; YUNES, R.A.; HEINZEN, V.E.F. Semiempirical Topological Index: A Novel Molecular Descriptor for Quantitative Structure-Retention Relationship Studies, Internet Electronic Journal of Molecular Design, vol. 2, p. 33-49, 2003.

[187] NOGUEIRA, T.; MARCELO-CURTO, M.J.; CRISTINA FIGUEIREDO, A.; BARROSO, J.G.; PEDRO, L.G.; RUBIOLO, P.; BICCHI, C. Chemotaxonomy of Hypericum genus from Portugal: Geographical distribution and essential oils composition of Hypericum perfoliatum, Hypericum humifusum, Hypericum linarifolium and Hypericum pulchrum, Biochem. Syst. Ecol., vol. 36, p. 40-50, 2008.

[188] VERZERA, A.; TROZZI, A.; COTRONEO, A.; LORENZO, D.; DELLACASSA, E. Uruguayan essential oil. 12. Composition of Nova and Satsuma mandarin oils, J. Agric. Food Chem., vol. 48, p. 2903-2909, 2000.

[189] LI, L.; ZHAO, J. Determination of the volatile composition of Rhodobryum giganteum (Schwaegr.) Par. (Bryaceae) using solid-phase microextraction and gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS), Molecules, vol. 14, p. 2195-2201, 2009.

[190] CHISHOLM, M.G.; JELL, J.A.; CASS, D.M., JR. Characterization of the major odorants found in the peel oil of Citrus reticulata Blanco cv. Clementine using gas chromatography-olfactometry, Flavour Fragr. J., vol. 18, p. 275-281, 2003.

[191] LEDAUPHIN, J.; BASSET, B.; COHEN, S.; PAYOT, T.; *BARILLIER, D.* Identification of trace volatile compounds in freshly distilled Calvados and Cognac: Carbonyl and sulphur compounds, J. Food Comp. Anal., vol. 19, p. 28-40, 2006.

[192] DEMYTTENAERE, J. C. R.; DAGHER, C.; SANDRA, P.; KALLITHRAKA, S.; VERHE, R.; DE KIMPE, N. Flavour analysis of greek white wine by solid-phase microextraction-capillary gas chromatography-mass spectrometry, J. Chromatogr. A, vol. 985, p. 233-246, 2003.

[193] MACLEOD, A. J.; SNYDER, C. H.; SUBRAMANIAN, G. Volatile aroma constituents of parsley leaves, Phyrochembtry, vol. 24, p. 2623-2627, 1985.

[194] ULRICH, D.; BRUCHMULLER, T.; KRUGER, H.; MARTHE, F. Sensory characteristics and volatile profiles of parsley (petroselinum crispum [mill.] nym.) in correlation to resistance properties against septoria blight (septoria petroselini), J. Agric. Food Chem., vol. 59, p. 10651-10656, 2011.

[195] PETROPOULOS, S. A.; DAFERERA, D.; POLISSIOU, M. G.; PASSAM, H. C. Effect of freezing, drying and the duration of storage on the composition of essential oils of plain-leafed parsley [*Petroselinum crispum* (Mill.) nym. ssp. *Neapolitanum* danert] and turnip-rooted parsley [*Patroselinum crispum* (Mill.) nym. ssp. *tuberosum* (Bernh. Crov.)], Flavour Fragr. J., vol. 25, p. 28-34, 2010.

[196] MOON, S.-Y.; CLIFF, M.A.; LI-CHAN, E.C.Y. Odour-active components of simulated beef flavour analysed by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry and -olfactometry,Food Res. Int., vol. 39, p. 294-308, 2006.

[197] STORER, J.R.; ELMORE, J.S.; VAN EMDEN, H.F. Airborne volatiles from the foliage of three cultivars of autumn flowering chrysanthemums, Phytochemistry, vol. 34, p.1489-1492, 1993.

[198] TZAKOU, O.; CONSTANTINIDIS, T. Chemotaxonomic significance of volatile compounds in Thymus samius and its related species Thymus atticus and Thymus parnassicus, Biochem. Syst. Ecol., vol. 33, p.1131-1140, 2005.

[199] ALBANO, S.M.; LIMA, A.S.; MIGUEL, M.G.; PEDRO, L.G.; BARROSO, J.G.; FIGUEIREDO, A.C. Antioxidant, anti-5-lipoxygenase and antiacetylcholinesterase

activities of essential oils and decoction water of some aromatic plants, Rec. Nat. Prod., vol. 6, p. 35-48, 2012.

[200] STORER, J.R.; ELMORE, J.S.; VAN EMDEN, H.F. Airborne volatiles from the foliage of three cultivars of autumn flowering chrysanthemums, Phytochemistry, vol. 34, p.1489-1492, 1993.

[201] MU, R.; WANG, X.; LIU, S.; YUAN, X.; WANG, S.; FAN, Z. Rapid Determination of Volatile Compounds in Toona sinensis (A. Juss.) Roem. by MAE-HS-SPME Followed by GC-MS, Chromatographia, vol. 65, p. 463-467, 2007.

[202] SUN, G.; STREMPLE, P. Retention index characterization of flavor, fragrance, and many other compounds on DB-1 and DB-XLB, retrieved from, 2003 http://www.chem.agilent.com/cag/cabu/pdf/b-0279.pdf.

[203] PURUSHOTHAMAN, D.N.; RAVI, S. GC-MS analusis of essential oil obtained from Heracleum candolleanum (Wight et Arn), J. Pharmacy Res., vol. 6, p. 155-157, 2013.

[204] SONG, H.S.; SAWAMURA, M.; ITO, T.; KAWASHIMO, K.; UKEDA, H. Quantitative determination of characteric flavour of Citrus junos (yuzu) peel oil, Flavour Fragr. J., vol. 15, p. 245-250, 2000.

[205] YANG, R. Analysis of the volatile components in peel oil of Yuzu by gas chromatography/mass spectrometry, Chin. J. Anal. Chem., vol. 29, p. 313-316, 2001.

[206] URDAMPILLETA, J.D.; AMAT, A.G.; BIDAU, C.J.; KOSLOBSKY, N.K. Biosystematic and chemosystematic studies in five South Americal species of Conyza *(Asteraceae)*, Bol. Soc. Argent. Bot., vol. 40, p.101-107, 2005.

[207] SILVA-BRANDÃO, K.L.; SOLFERINI, V.N.; TRIGO, J.R. Chemical and phylogenetic relationships among Aristolochia L. (Aristolochiaceae) from southeastern Brazil, Biochem. Syst. Ecol., vol. 34, p. 291-302, 2006.

[208] KUNDAKOVIC, T.; FOKIALAKIS, N.; KOVACEVIC, N.; CHINOU, I. Essential oil composition of Achillea lingulata and A. umbellata, Flavour Fragr. J., vol. 22, p. 184-187, 2007.

[209] RADULOVIC, N.S.; DORDEVIC, N.D.; PALIC, R.M. Volatiles of *Pleurospermum austriacum (L.) Hoffm. (Apiaceae)*, J. Serbian Chem. Soc., vol. 75, p.1-11, 2010.

[210] CHOKEPRASERT P.; CHARLES A.L.; SUE K.H.; HUANG T.C. Volatile components of the leaves, fruits and seeds of wampee *[Clausena lansium (Lour.) Skeels]*, J. Food Comp. Anal., vol. 20, p. 52-56, 2007.

[211] COLE, R.A.; HABER, W.A.; SETZER, W.N. Chemical composition of essential oils of seven species of Eugenia from Monteverde, Costa Rica, Biochem. Syst. Ecol., vol. 35, p. 877-886, 2007.

[212] ZENKEVICH, I.G.; ELISEENKOV, E.V.; KASATOCHKIN, A.N.; UKOLOV, A.I. Identification of the products of nonregioselective organic reactions by chromatography - mass spectrometry: chloro derivatives of dialkyl ethers, Rus. J. Anal. Chem., vol. 66, p. 1445-1454, 2011.

[213] COULADIS, M.; ÖZCAN, M.; TZAKOU, O.; AKGÜL, A. Comparative essential oil composition of various parts of the turpentine tree *(Pistacia terebinthus L)* growing wild in Turkey, J. Sci. Food Agric., vol. 83, p. 136-138, 2003.

[214] BENEVIDES, C. M. DE J.; BEZERRA, M. DE A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. HS-SPME/GC-MS analysis of VOC and multivariate techniques applied to the discromination of brazilian varieties of mango. American Journal of Analytical Chemistry, vol. 5, p. 157-164, 2014.

[215] LORENZO, J. M. Influence of the type of fiber coating and extraction time on foal dry-cured loin volatile compounds extracted by solid-phase microextraction (SPME), Meat Science, vol. 96, p. 179-186, 2014.

[216] DAGDELEN, S.; BILENLER, T.; DURMAZ, G.; GOKBULUT, I.; HAYALOGLU, A. A.; KARABULUT, I. Volatile composition, antioxidant and antimicrobial activities of herbal plants used in the manufacture of van herby (otlu) cheese, Journal of Food Processing and Preservation, vol. 38, p. 1716-1725, 2014.

[217] BLOCK, E.; PUTMAN, D.; ZHAO, S.-H. *Allium* chemistry: GC-MS analysis of thiosulfinates and related compounds from onion, leek, scallion, shallot, chive, and chinese chive, J. Agric. Food Chem., vol. 40, p. 2431-2436, 1992.

[218] VINOGRADOV, B.A. Production, composition, properties and application of essential oils, 2004, retrieved from http://viness.narod.ru.

[219] FARKAS, P.; HRADSKÝ, P.; KOVÁC, M. Novel flavour components identified in the steamn distillate of onion *(Allium cepa L.)*, Z. Lebensm. Unters. Forsch., vol. 195, p. 459-462, 1992.

[220] KUBEC, R.; DRHOVÁ, V.; VELÍSEK, J. Volatile compounds thermally generated from S-propylcysteine and S-propylcysteine sulfoxide - aroma precursors of *Allium* vegetables, J. Agric. Food Chem., vol. 47, p. 1132-1138, 1999.

[221] ANDRIAMAHARAVO, N.R. Retention Data. NIST Mass Spectrometry Data Center., NIST Mass Spectrometry Data Center, 2014.

[222] KOBAYASHI, A.; KAGAWA, S.; ISHIKAWA, H.; MATSUBARA, H.; MATSUI, T.; MATSUMOTO, K. Identification of plastic off-odor from linear-low density polyethylene, Nippon Hoso Gakkaishi, vol. 17, p. 427-432, 2008.

[223] KUO, M.-C.; HO, C.-T. Volatile constituents of the solvent extracts of Welsh onions *(Allium fistulosum L. variety Maichuon)* and scallions *(A. fistulosum L. variety caepitosum)*, J. Agric. Food Chem., vol. 40, p.1906-1910, 1992.

[224] ANDRIAMAHARAVO, N.R. Retention Data. NIST Mass Spectrometry Data Center., NIST Mass Spectrometry Data Center, 2014.

[225] RAGHU, R.; LIU, C.-T.; TSAI, M.-H.; TANG, X.; KALARI, K. R.; SUBRAMANIAN, S.; SHEEN, L.-Y. Transcriptome analysis of garlic-induced hepatoprotection against alcoholic fatty liver, J. Agric. Food Chem., vol. 60, p. 11104-11119, 2012.

[226] SHAO, Y.; MARRIOTT, P.; HUGEL, H. Solid-phase microextraction –on-fibre derivatization with comprehensive two dimensional gas chromatography analysis of trans-resveratrol in wine, Chromatographia, vol. 57, p. s349-s353, 2003.

[227] KEBEDE, B. T.; GRAUWET, T.; MUTSOKOTI, L.; PALMERS, S.; VERVOORT, L.; HENDRICKX, M.; LOEY, A. V. Comparing the impact of high pressure high temperature and thermal sterilization on the volatile fingerprint of onion, potato, pumpkin and red beet, Food Research International, vol. 56, p. 218-225, 2014.

[228] RUSSO, M.; DI SANZO, R.; CEFALY, V.; CARABETTA, S.; SERRA, D.; FUDA, S. Non-destructive flavour evaluation of red onion (Allium cepa L.) ecotypes: an electronic-nose-based approach, Food Chemistry, vol. 141, p. 896-899, 2013.

[229] WHITFIELD, F.B.; MOTTRAM, D.S. Heterocyclic volatiles formed by heating cysteine or hydrogen sulfide with 4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone at pH 6.5, J. Agric. Food Chem., vol. 49, p. 816-822, 2001.

[230] SADRAEI, H.; GHANNADI, A.; MALEKSHAHI, K. Composition of the essential oil of Asa-foetida and its spasmolytic action, Saudi Pharmaceutical Journal, vol. 11, p.136-140, 2003.

[231] ANDRIAMAHARAVO, N.R. Retention Data. NIST Mass Spectrometry Data Center., NIST Mass Spectrometry Data Center, 2014.

[232] KUBEC, R.; VELÍSEK, J.; DOLEZAL, M.; KUBELKA, V. Sulfur-containing volatiles arising by thermal degradation of alliin and deoxyalliin, J. Agric. Food Chem., vol. 45, p. 3580-3585, 1997.

[233] ZENKEVICH, I.G.; ELISEENKOV, E.V.; KASATOCHKIN, A.N.; UKOLOV, A.I. Identification of the products of nonregioselective organic reactions by chromatography - mass spectrometry: chloro derivatives of dialkyl ethers, Rus. J. Anal. Chem., vol. 66, p. 1445-1454, 2011.

[234] SADRAEI, H.; GHANNADI, A.; MALEKSHAHI, K. Composition of the essential oil of Asa-foetida and its spasmolytic action, Saudi Pharmaceutical Journal, vol. 11, p.136-140, 2003.

[235] ANDRIAMAHARAVO, N.R. Retention Data. NIST Mass Spectrometry Data Center., NIST Mass Spectrometry Data Center, 2014.

[236] MU, R.; WANG, X.; LIU, S.; YUAN, X.; WANG, S.; FAN, Z. Rapid Determination of Volatile Compounds in Toona sinensis (A. Juss.) Roem. by MAE-HS-SPME Followed by GC-MS, Chromatographia, vol. 65, p. 463-467, 2007.

[237] ZENKEVICH, I.G.; ELISEENKOV, E.V.; KASATOCHKIN, A.N.; ZHAKOVSKAYA, Z.A.; KHOROSHKO, L.O. Gas chromatographic identification of chlorination products of aliphatic ketones, J. Chromatogr., vol. 21, p. 3291-3299, 2011.

12. Anexo

12.1. Cromatogramas do Teste de Prateleira.

12.1.1. Coentro

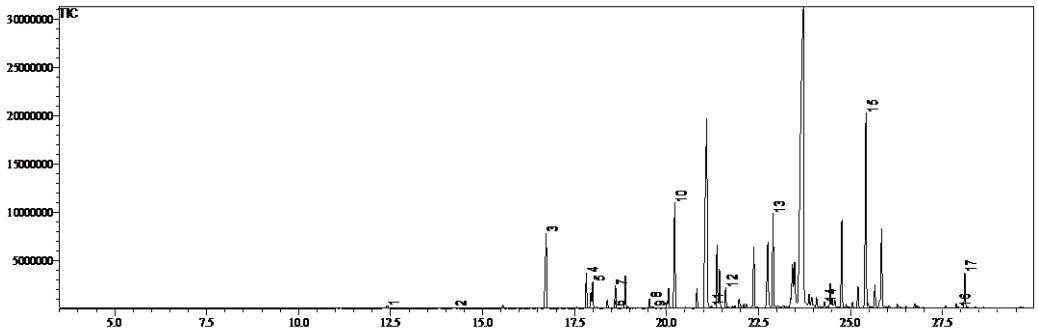


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do primeiro dia do teste de prateleira da folhas de coentro. Identificação dos picos: (1) benzaldeído; (2) nonanal; (3) decanal; (4) dec-2-enal; (5) decanol; (6) ciclohex-2-en-1-ona; (7) undecanal; (8) undec-2-enal; (9) undecanol; (10) dodecanal; (11) trans-undec-2-en-1-ol; (12) tridecanal; (13) tetradecanal; (14) 2,4-dodecadieno; (15) neofitadieno; (16) heneicosano; (17) fitol.

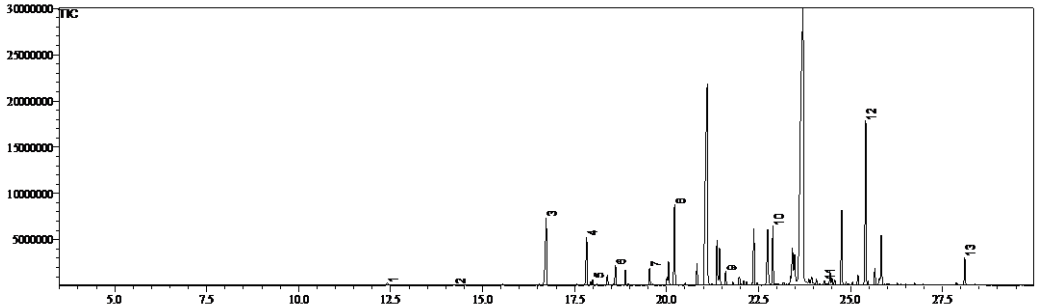


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do segundo dia do teste de prateleira da folhas de coentro. Identificação dos picos: (1) Benzaldeído; (2) Nonanal; (3) Decanal; (4) Dec-2-enal; (5) Decanol; (6) Undecanal; (7) Undec-2-enal; (8) Dodecanal; (9) Tridecanal; (10) Tetradecanal; (11) 2,4-dodecadienal; (12) Neofitadieno; (13) Fitol.

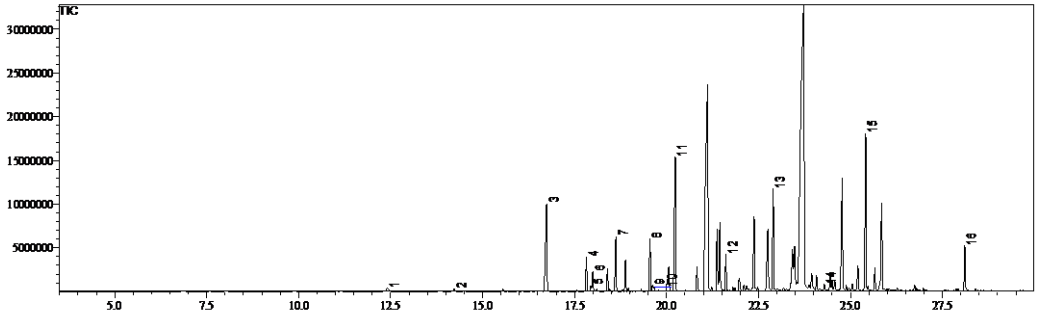


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do terceiro dia do teste de prateleira da folhas de coentro. Identificação dos picos: (1) Benzaldeído; (2) Nonanal; (3) Decanal; (4) Dec-2-enal; (5) Dec-2-enol; (6) Decanol; (7) Undecanal; (8) Undec-2-enal; (9) Trans-undec-2-en-1-ol; (10) Undecanol; (11) Dodecanal; (12) Tridecanal; (13) Tetradecanal; (14) 2,4-dodecadienal; (15) Neofitadieno; (16) Fitol.

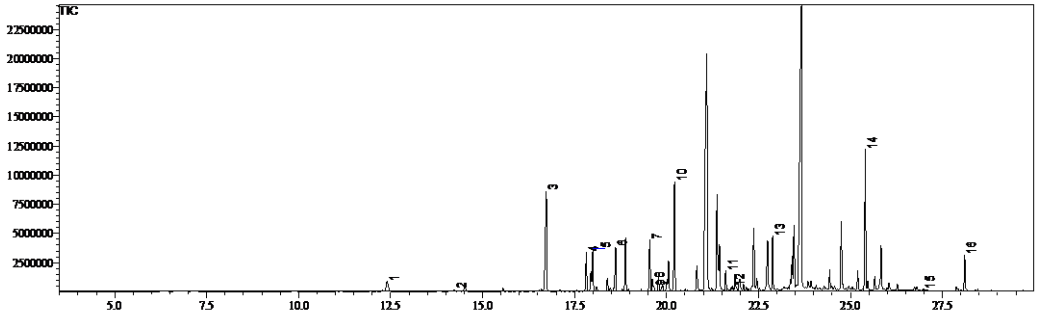


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do quarto dia do teste de prateleira da folhas de coentro. Identificação dos picos: (1) Benzaldeído; (2) Nonanal; (3) Decanal; (4) Dec-2-enal; (5) Decanol; (6) Undecanal; (7) Undec-2-enal; (8) Trans-undec-2-en-1-ol; (9) Undecanol; (10) Dodecanal; (11) Tridecanal; (12) 2,4-dodecadienal; (13) Tetradecanal; (14) Neofitadieno; (15) Heneicosano; (16) Fitol.

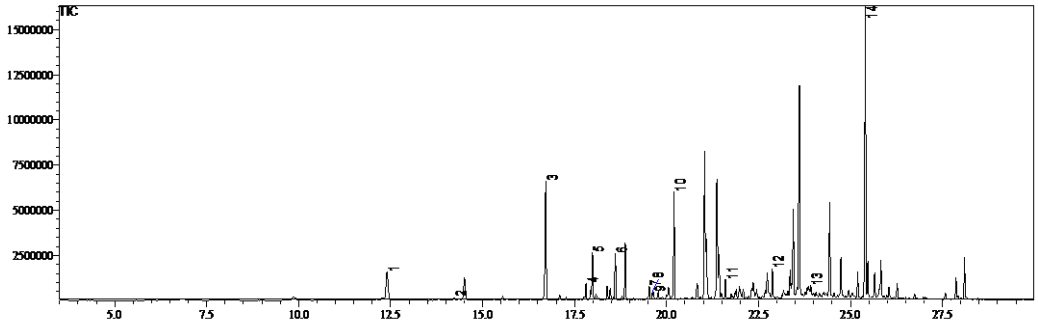


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do quinto dia do teste de prateleira das folhas de coentro. Identificação dos picos: (1) Benzaldeído; (2) Nonanal; (3) Decanal; (4) Dec-2-enal; (5) Decanol; (6) Undecanal; (7) Undec-2-enal; (8) Trans-undec-2-en-1-ol; (9) Undecanol; (10) Dodecanal; (11) Tridecanal; (12) Tetradecanal; (13) Fitol; (14) Neofitadieno;

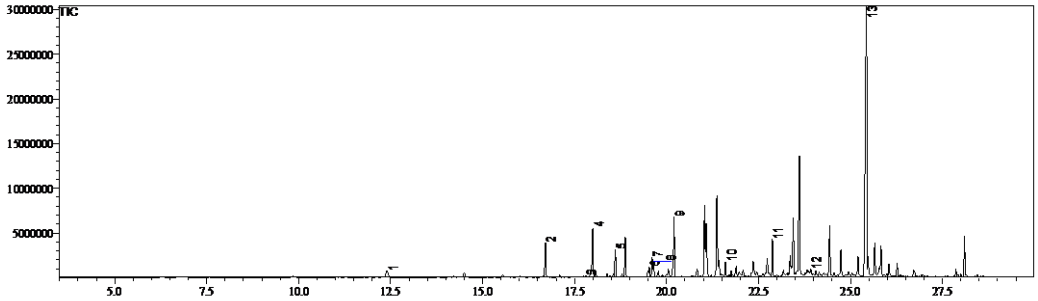


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do sexto dia do teste de prateleira das folhas de coentro. Identificação dos picos: (1) Benzaldeído; (2) Decanal; (3) Dec-2-enal; (4) Decanol; (5) Undecanal; (6) Undec-2-enal; (7) Trans-undec-2-en-1-ol; (8) Undecanol; (9) Dodecanal; (10) Tridecanal; (11) Tetradecanal; (12) Fitol; (13) Neofitadieno.

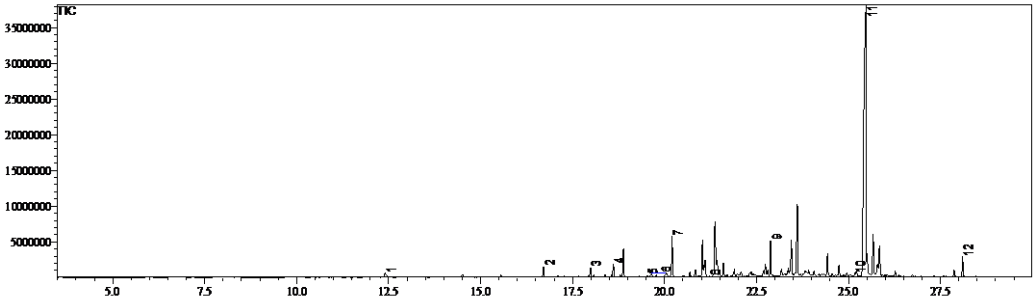


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do sétimo dia do teste de prateleira das folhas de coentro. Identificação dos picos: (1) Benzaldeído; (2) Decanal; (3) Decanol; (4) Undecanal; (5) Undec-2-enal; (6) Undecanol; (7) Dodecanal; (8) Trans-undec-2-en-1-ol; (9) Tridecanal; (10) Tetradecanal; (11) Neofitadieno; (12) Fitol.

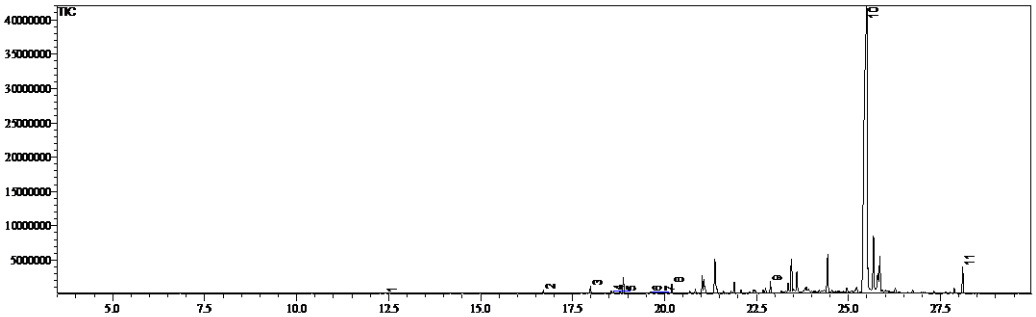


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do oitavo dia do teste de prateleira das folhas do coentro. Identificação dos picos: (1) benzaldeído; (2) decanal; (3) decanol; (4) ciclohex-2-en-1-ona; (5) undecanal; (6) trans-undec-2-en-1-ol; (7) undecanol; (8) dodecanal; (9) tetradecanal; (10) neofitadieno; (11) fitol.

12.1.2. Salsa

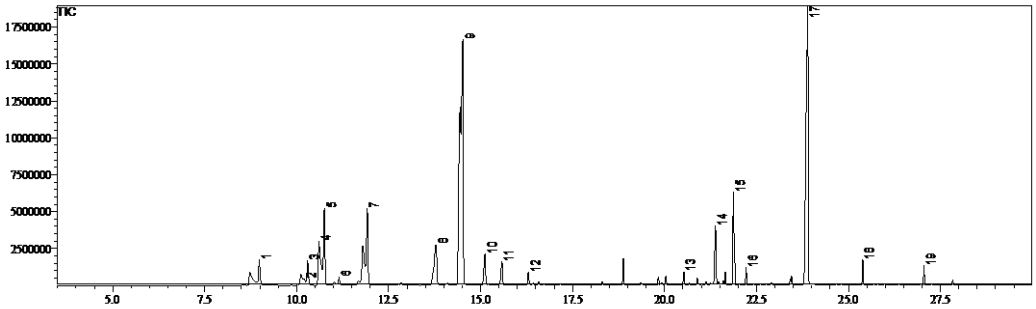


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do primeiro dia do teste de prateleira das folhas de salsa. Identificação dos picos: (1) alfa-pineno; (2) sabineno; (3) (+)-γ-Pineno (4) beta.-Mirceno; (5) beta-mirceno; (6) I-felandreno; (7) β-felandreno; (8) metil-(1-metiletenil) benzeno; (9) p-mente-1, 5, 8-trieno; (10) bis (1-metiletenilideno) ciclobuteno; (11) 1-etil-3,5-dimetil benzeno; (12) m-toluamida; (13) cariofileno;

(14) germacreno D; (15) β-sesquifelandreno; (16) 1,2,3-trimtoxi-5-(2-propenil)benzeno; (17) apiol; (18) neofitadieno; (19)1,3-difenil-2-(metilamino) propanol.

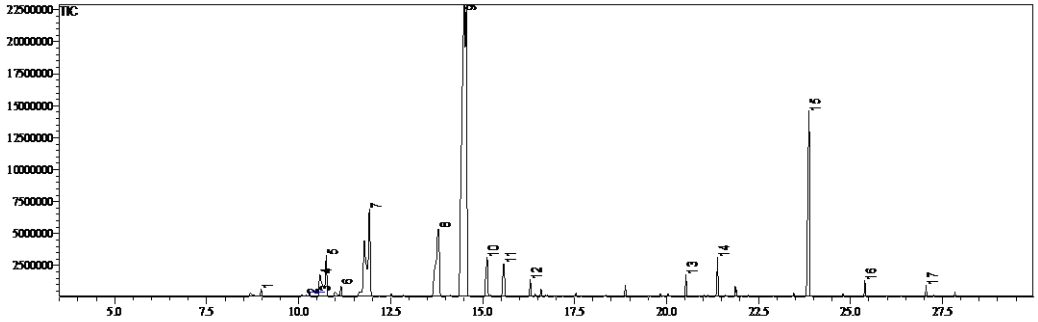


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do segundo dia do teste de prateleira das folhas de salsa. Identificação dos picos: (1) α-pineno; (2) Sabineno; (3) 2-beta-pineno; (4) β-mirceno; 5. β-mirceno; (6) I-felandreno; (7) β-felandreno; (8) metil(1-metilethenil)benzeno; (9) p-menta-1,5,8-trieno; (10) bis(1-metiletenildeno) ciclobuteno; (11) 1-etil-3,5-dimetil-benzeno; (12) m-toluamida; (13) Cariofileno; (14) Germacreno D; (15) Apiol; (16) Neofitadieno; (17) 1,3-difenil-2-(metilamino)propanol;

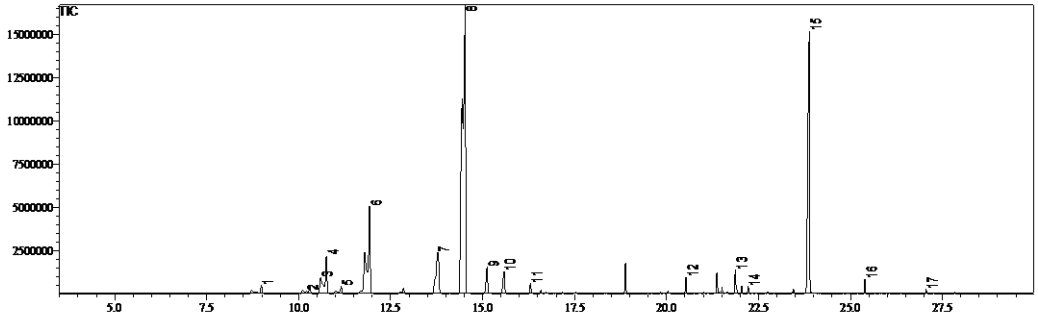


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do terceiro dia do teste de prateleira das folhas de salsa. Identificação dos picos: (1) α-pineno; (2) Sabineno; (3) β-mirceno; (4) β-mirceno; (5) I-felandreno; (6) β-felandreno; (7) metil(1-metilethenil)benzeno; (8) p-menta-1,5,8-trieno; (9) bis(1-metiletenildeno) ciclobuteno; (10) 1-etil-3,5-dimetil-benzeno; (11) m-toluamida; (12) Cariofileno; (13) β-sesquifelandreno; (14) 1,2,3-trimetoxy-5-(2-propenil)benzeno; (15) Apiol; (16) Neofitadieno; (17) 1,3-difenil-2-(metilamino)propanol;

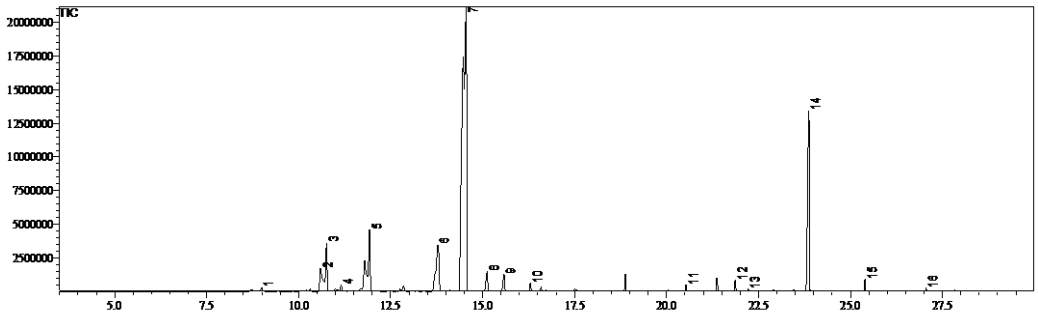


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do quarto dia do teste de prateleira das folhas de salsa. Identificação dos picos: (1) α-pineno; (2) β-mirceno; (3) β-mirceno; (4) I-felandreno; (5) β-

felandreno; (6) α-terpinol; (7) p-menta-1,5,8-trieno; (8) bis(1-metiletenildeno) ciclobuteno; (9) 1-etil-3,5-dimetil-benzeno; (10) m-toluamida; (11) Cariofileno; (12) β-sesquifelandreno; (13) 1,2,3-trimetoxy-5-(2-propenil)benzeno; 14. Apiol; 15. Neofitadieno; 16. 1,3-difenil-2-(metilamino)propanol.

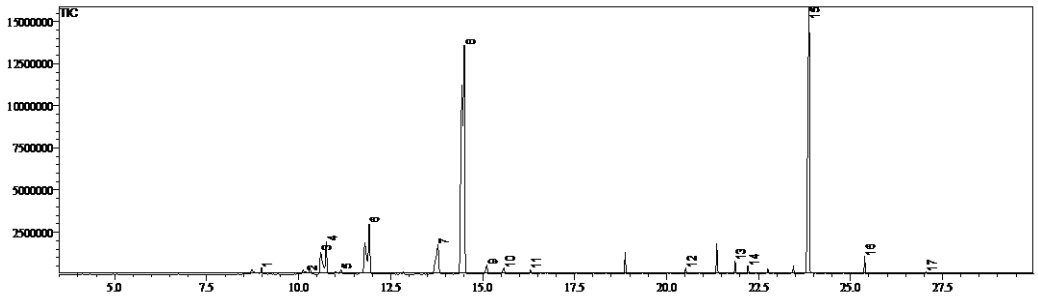


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do quinto dia do teste de prateleira das folhas de salsa. Identificação dos picos: (1) α-pineno; (2) Sabineno; (3) β-mirceno; (4) β-mirceno; (5) l-felandreno; (6) β-felandreno; (7) 1-metil-4-(1-metiletenil)-benzeno; (8) p-menta-1,5,8-trieno; (9) bis(1-metiletenildeno) ciclobuteno; (10) 1-etil-3,5-dimetil-benzeno; (11) m-toluamida; (12) Cariofileno; (13) β-sesquifelandreno; (14) 1,2,3-trimetoxy-5-(2-propenil)benzeno; (15) 4,7-dimetoxi-5-(2-propenil)-1,3-benzodioxolo; (16) Neofitadieno; (17) 1,3-difenil-2-(metilamino)propanol.

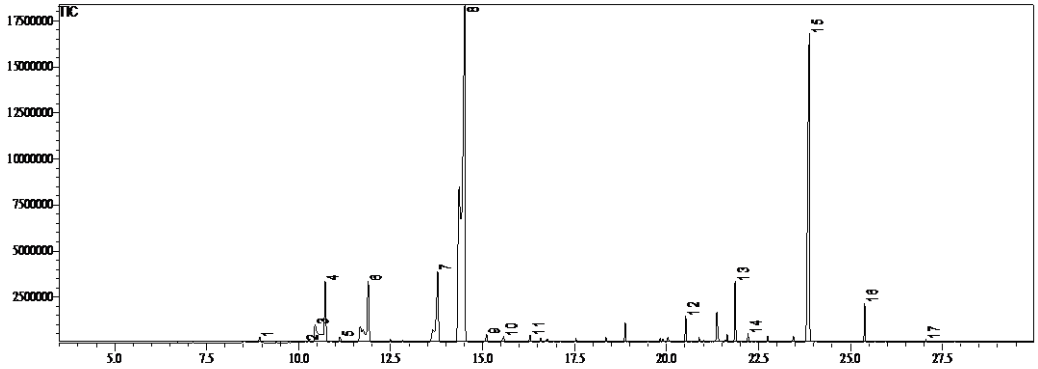


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do sexto dia do teste de prateleira das folhas de salsa. Identificação dos picos: (1) α-pineno; (2) sabineno; (3) β-mirceno; (4) β-mirceno; (5) l-felandreno; (6) β-felandreno; (7) 1-metil-4-(1-metiletenil)-benzeno; (8) p-menta-1,5,8-trieno; (9) bis(1-metiletenildeno) ciclobuteno; (10) 1-etil-3,5-dimetil-benzeno; (11) m-toluamida; (12) Cariofileno; (13) β-sesquifelandreno; (14) 1,2,3-trimetoxy-5-(2-propenil)benzeno; (15) Apiol; (16) Neofitadieno; (17) 1,3-difenil-2-(metilamino)propanol.

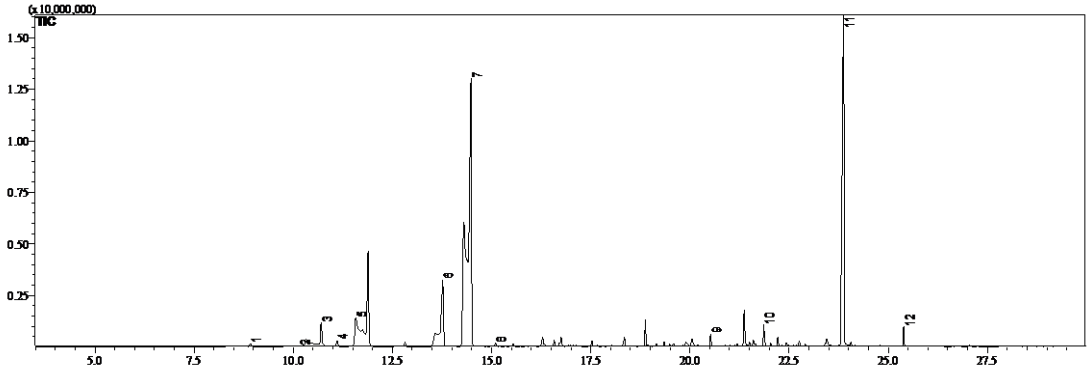


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do sétimo dia do teste de prateleira das folhas de salsa. Identificação dos picos: (1) α-pineno; (2) sabineno; (3) β-mirceno; (4) l-felandreno; (5) β-felandreno; (6) 1-metil-4-(1-metiletenil)-benzeno; (7) p-menta-1,5,8-trieno; (8) bis(1-metiletenildeno) ciclobuteno; (9) Cariofileno; (10) β-sesquifelandreno; (11) Apiol; (12) Neofitadieno.

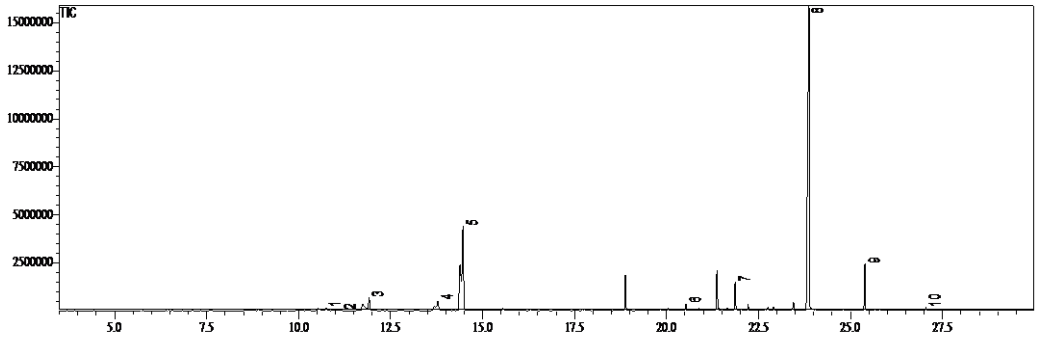


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do oitava dia do teste de prateleira das folhas de salsa. Identificação dos picos: (1) beta-mirceno; (2) l-felandreno; (3) β-felandreno; (4) metil-(1-metiletenil) benzeno; (5) p-mente-1, 5, 8-trieno; (6) cariofileno; (7) 3-(1,5-dimetil-4-hexenil)-6-metileno ciclohexeno; (8) apiol; (9) neofitadieno; (10) 1,3-difenil-2-(metilamino) propanol.

12.1.3. Cebolinha

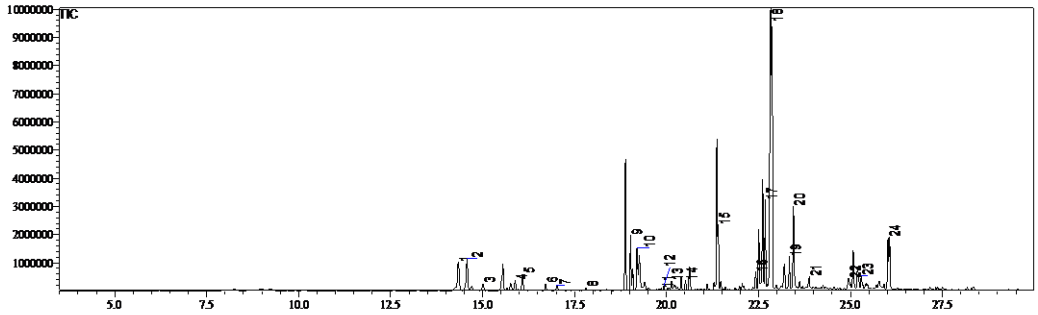


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil do primeiro dia da cebolinha. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 3,4-dimetil tiofeno; (4) 1-(metiltio)-propeno; (5); 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (6) decanal; (7) dimetil-tetrassulfeto; (8) 2,2-bis(metiltio)propano; (9) dipropil trissulfeto; (10) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (11) 1-nitro-2-(2-propeniltio) propano; (12) hexadeceno; (13) s-oxodialil dissulfeto; (14) N,N-dimetil-metanotioamida; (15) 2-tridecanona; (16) 1,1-dioxido-1,2-ditiolano; (17) 1-propil-2-(4-tiohept-2-en-5-il)dissulfeto; (18) 4,6-dietil-1,2,3,5-tetratiolano; (19) 5-metil-2-octil-3(H)-furanona; (20) 1,1'-oxibis-octano; (21) 2-pentadecanona; (22) hexadecano; (23) dialil dissulfeto; (24) 5,7-dietil-1,2,3,4,6-pentatiofano.

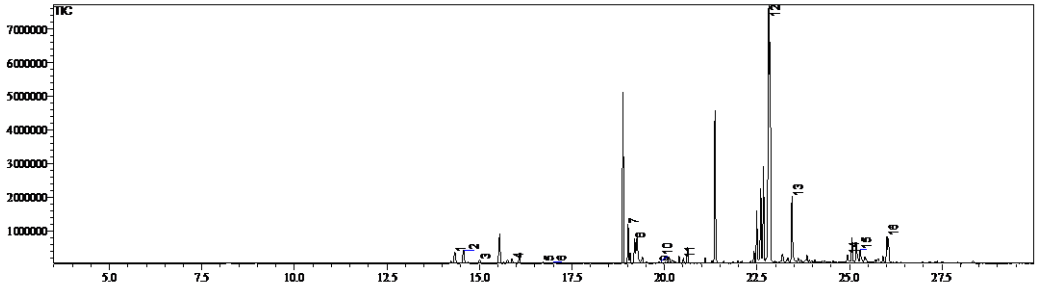


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil do segundo dia da cebolinha. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 3,4-dimetil tiofeno; (4) 1-(metiltio)-propeno; (5) decanal; (6) dimetil-tetrassulfeto; (7) dipropil-trissulfeto; (8) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (9) 1-nitro-2-(2-propeniltio) propano; (10) hexadeceno; (11) N,N-dimetil-metanotioamida; (12) 4,6-dietil-1,2,3,5-tetratiolano; (13) 1,1'-oxibis-octano; (14) hexadecano; (15) dialil dissulfeto; (16) 5,7-dietil-1,2,3,4,6-pentatiofano.

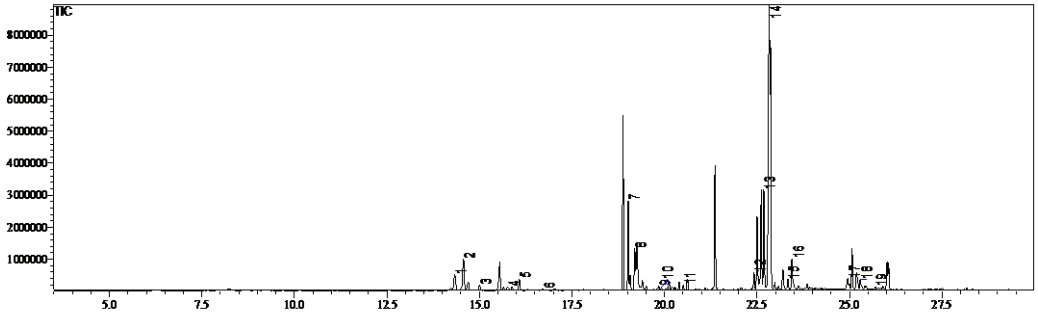


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil do terceiro dia da cebolinha. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 3,4-dimetil tiofeno; (4) 1-(metiltio)-propeno; (5) 2-mercapto-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (6) decanal; (7) dipropil-trissulfeto; (8) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (9) 1-nitro-2-(2-propeniltio) propano; (10) tetradeceno; (11) N,N-dimetil-metanotioamida; (12) 1,1-dioxido-1,2-ditiolano; (13) 1-propil-2-(4-tiohept-2-en-5-il)dissulfeto; (14) 4,6-dietil-1,2,3,5-tetratiolano; (15) 5-metil-2-octil-3(2H)-furanona; (16) 1,1'-oxibis-octano; (17) hexadecano; (18) dialil dissulfeto; (19) 5,7-dietil-1,2,3,4,6-pentatiofano.

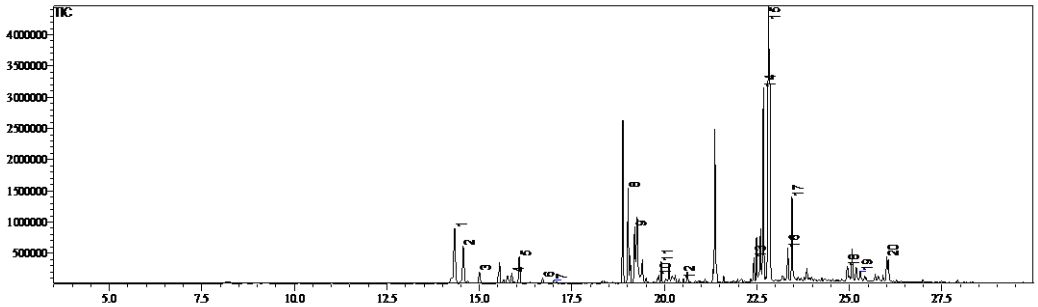


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil do quarto dia da cebolinha. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 3,4-dimetil tiofeno; (4) 1-(metiltio)-propeno; (5) 2-mercapto-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (6) decanal; (7) dimetil-tetrassulfeto; (8) dipropil-trissulfeto; (9) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (10) 1-nitro-2-(2-propeniltio) propano; (11) tetradeceno; (12) N,N-dimetil-metanotioamida; (13) 1,1-dioxido-1,2-ditiolano; (14) 1-propil-2-(4-tiohept-2-en-5-il)dissulfeto; (15) 4,6-dietil-1,2,3,5-tetratiolano; (16) 5-metil-2-octil-3(2H)-furanona; (17) 1,1'-oxibis-octano; (18) hexadecano; (19) dialil dissulfeto; (20) 5,7-dietil-1,2,3,4,6-pentatiofano.

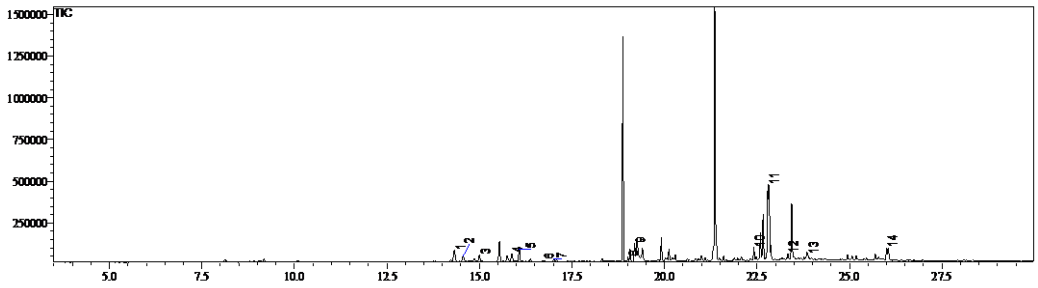


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil do quinto dia da cebolinha. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 3,4-dimetil tiofeno; (4) 1-(metiltio)-propeno; (5) 2-mercapto-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (6) decanal; (7) dimetil-tetrassulfeto; (8) dipropil-trissulfeto; (9) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (10) 1,1-dioxido-1,2-ditiolano; (11) 4,6-dietil-1,2,3,5-tetratiolano; (12) 5-metil-2-octil-3(2H)-furanona; (13) 2-pentadecanona; (14) 5,7-dietil-1,2,3,4,6-pentatiofano.

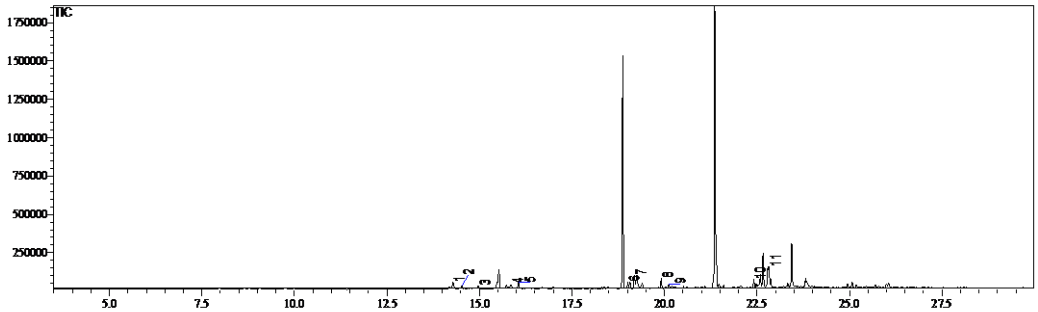


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil do sexto dia da cebolinha. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 3,4-dimetil tiofeno; (4) 1-(metiltio)-propeno; (5) 2-mercapto-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (6) dipropil-trissulfeto; (7) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (8) tetradeceno; (9) dialil dissulfeto; (10) 1,1-dioxido-1,2-ditiolano; (11) 4,6-dietil-1,2,3,5-tetratiolano.

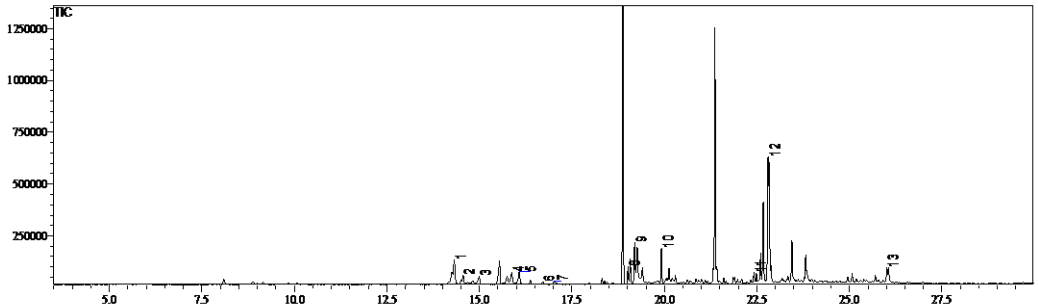


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil do sétimo dia da cebolinha. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 3,4-dimetil tiofeno; (4) 1-(metiltio)-propeno; (5) 2-mercapto-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (6) decanal; (7) dimetil-tetrassulfeto; (8) dipropil-trissulfeto; (9) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (10) tetradeceno; (11) 1,1-dioxido-1,2-ditiolano; (12) 4,6-dietil-1,2,3,5-tetratiolano; (13) 5,7-dietil-1,2,3,4,6-pentatiofano.

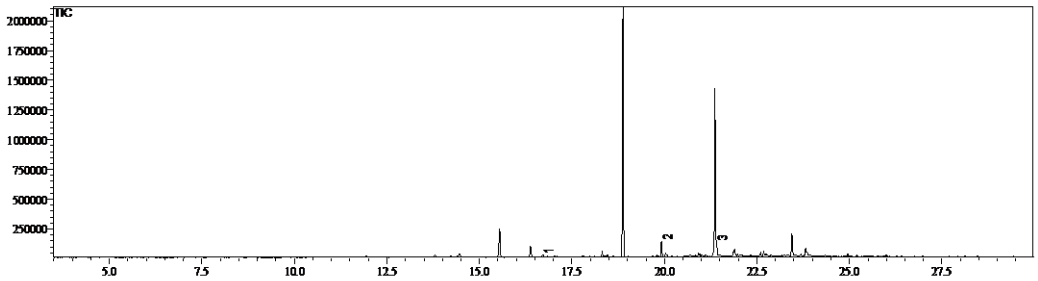


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) da fração volátil do oitavo dia da cebolinha. Identificação dos picos: (1) decanal; (2) tetradeceno; (3) 2-tridecanona.

12.1.4. Cebola Roxa

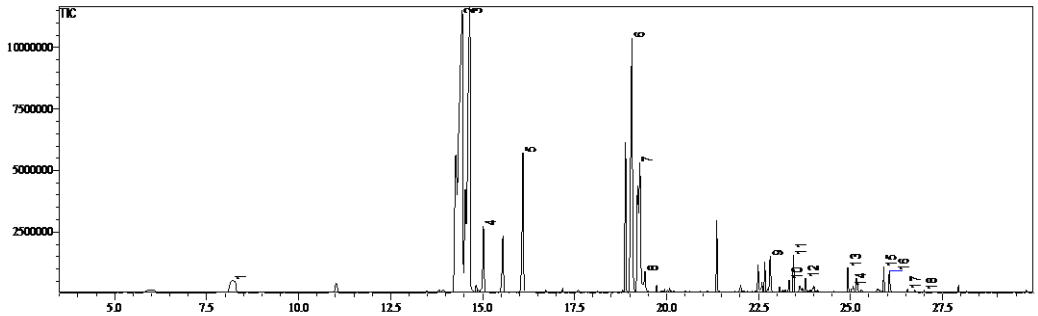


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do primeiro dia do teste de prateleira da cebola roxa. Identificação dos picos: (1) 2,4-dimetil-tiofeno; (2) dipropil-dissulfeto; (3) 1,5-ditiocano; (4) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (5) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (6) dipropil-trissulfeto; (7) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (8) dialil dissulfeto; (9) 1-nitro-2-(2-propeniltio) propano; (10) decil ester-ácido decanóico; (11) 1,1'-oxibis-octano; (12) 2,5-dimetil-tiofeno; (13) dimetil 2,4-dicetoglutarato; (14) N,N-dimetil-1-tioprop-3-enil-1-amina-S,S-dióxido; (15) 4-octadecil-morfolino; (16) N, N-dimetil-pentadecanamina; (17) 3,4-dimetil-tiofeno; (18) sandaracopimaradieno.

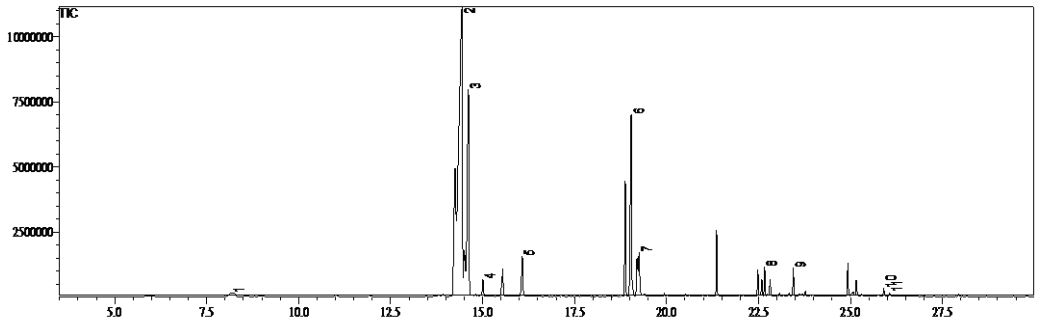


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do segundo dia do teste de prateleira da cebola roxa. Identificação dos picos: (1) 2,4-dimetil-tiofeno; (2) dipropil-dissulfeto; (3) 1,5-ditiocano; (4) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (5) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (6) dipropil-trissulfeto; (7) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (8) 1-nitro-2-(2-propeniltio) propano; (9) 1,1'-oxibis-octano; (10) 4-octadecil-morfolino; (11) N, N-dimetil-pentadecanamina;

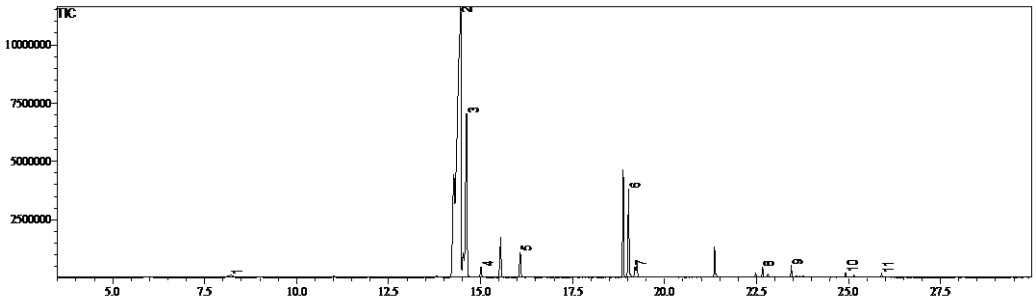


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do terceiro dia do teste de prateleira da cebola roxa. Identificação dos picos: (1) 2,4-dimetil-tiofeno; (2) dipropil-dissulfeto; (3) 1,5-ditiocano; (4) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (5) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (6) dipropil-trissulfeto; (7) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (8) 1-nitro-2-(2-propeniltio) propano; (9) 1,1'-oxibis-octano; (10) 3-isopropil-4-metil-decen-4-ol; (11) 4-octadecil-morfolino.

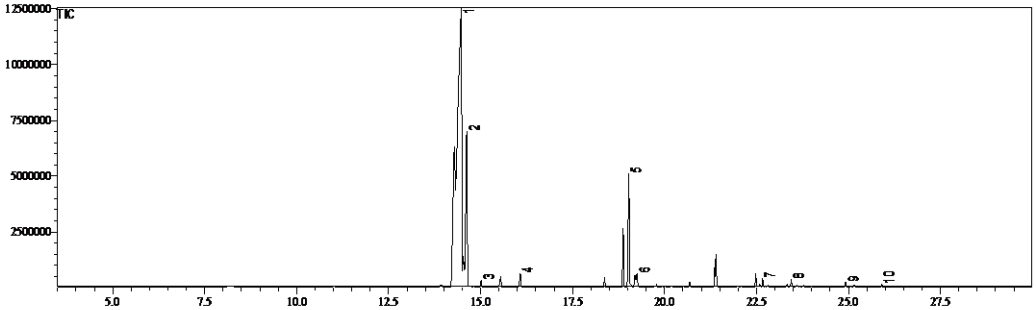


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do quarto dia do teste de prateleira da cebola roxa. Identificação dos picos: (1) dipropil-dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (4) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (5) dipropil-trissulfeto; (6) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (7) 1-nitro-2-(2-propeniltio) propano; (8) 1,1'-oxibis-octano; (9) 3-isopropil-4-metil-decen-4-ol; (10) 4-octadecil-morfolino.

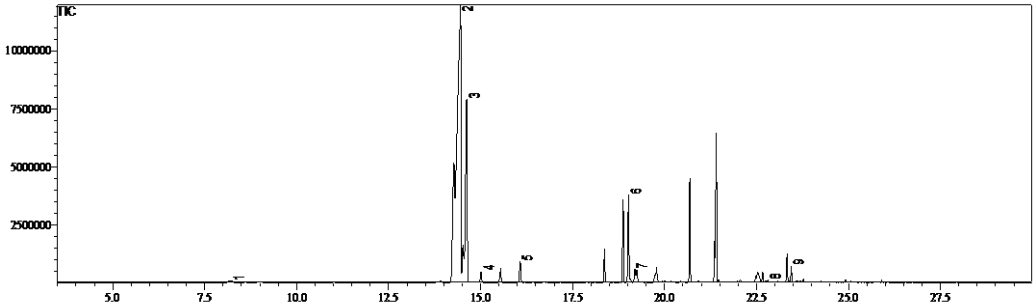


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do quinto dia do teste de prateleira da cebola roxa. Identificação dos picos: (1) 2,4-dimetil-tiofeno; (2) dipropil-dissulfeto; (3) 1,5-ditiocano; (4) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (5) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (6) dipropil-trissulfeto; (7) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (8) 1-nitro-2-(2-propeniltio) propano; (9) 1,1'-oxibis-octano.

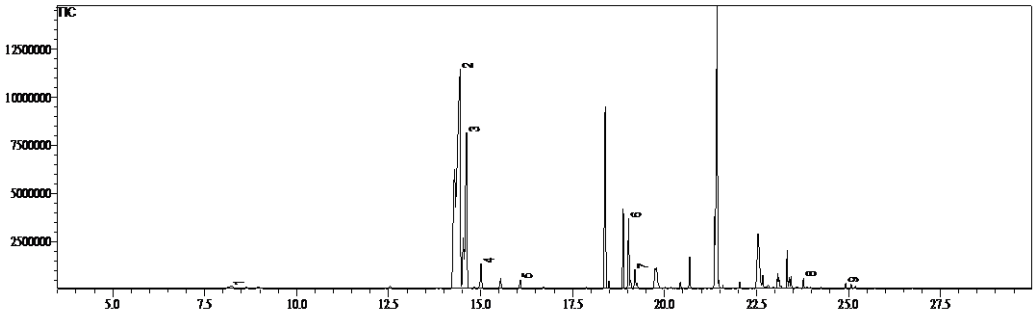


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do sexto dia do teste de prateleira da cebola roxa. Identificação dos picos: (1) 2,4-dimetil-tiofeno; (2) dipropil-dissulfeto; (3) 1,5-ditiocano; (4) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (5) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (6) dipropil-trissulfeto; (7) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (8) 2,5-dimetil-tiofeno; (9) 3-isopropil-4-metil-decen-4-ol.

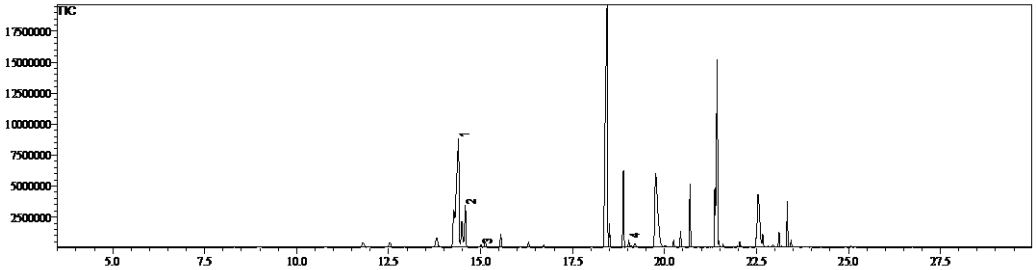


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do sétimo dia do teste de prateleira da cebola roxa. Identificação dos picos: (1) dipropil-dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (4) dipropil-trissulfeto.

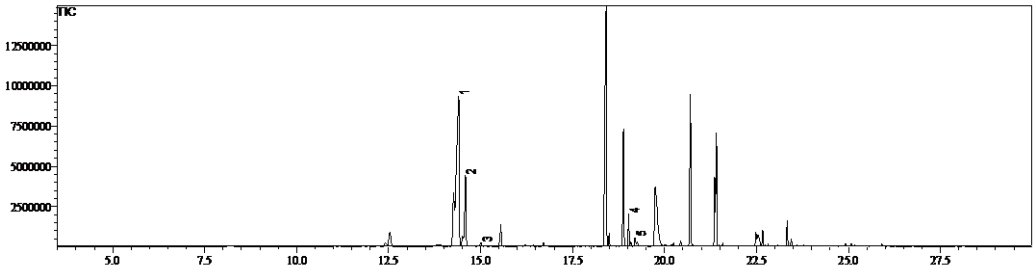


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do oitavo dia do teste de prateleira. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (4) dipropil trissulfeto; (5) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano.

12.1.5. Cebola Branca

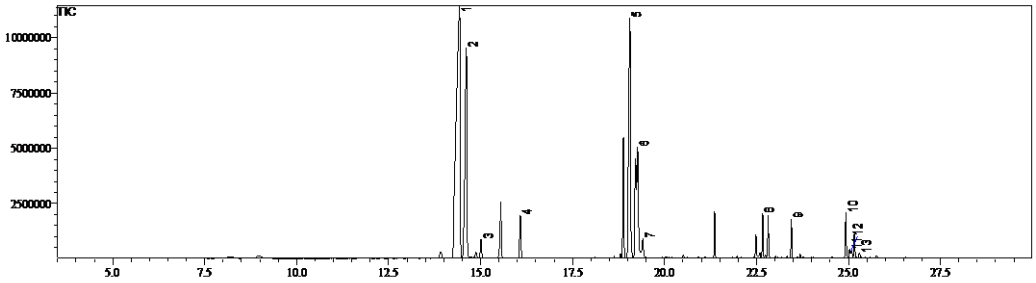


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do primeiro dia do teste de prateleira da cebola branca. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 2-mercaptano-3,4-dihydrotiofeno; (4) 2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (5) dipropil trissulfeto; (6) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (7) dialil dissulfeto; (8) 1-nitro-2-(2-propeniltio)-propano; (9) 1,1'-oxibis-octano; (10) dimetil 2,4-diketoglutarato; (11) 3-isopropil-4-metil-dec-1-en-4-ol; (12) N,N-dimetil-1-tioprop-3-enil-1-amino-S,S-dioxido; (13) 6-etil-4,5-decanodiol.

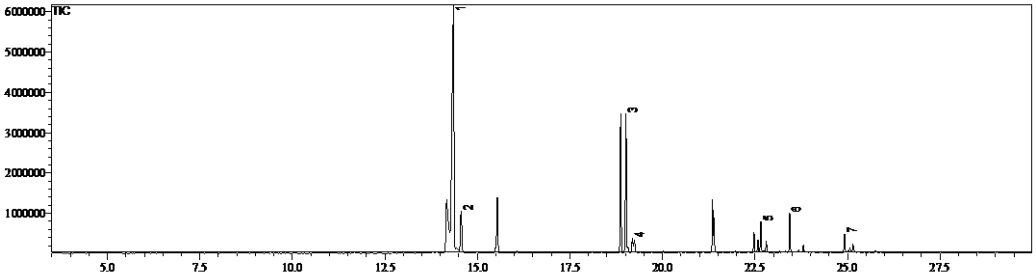


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do segundo dia do teste de prateleira da cebola branca. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) dipropil trissulfeto; (4) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (5) 1-nitro-2-(2-propeniltio)-propano; (6) 1,1'-oxibis-octano; (7) 3-isopropil-4-metil-dec-1-en-4-ol.

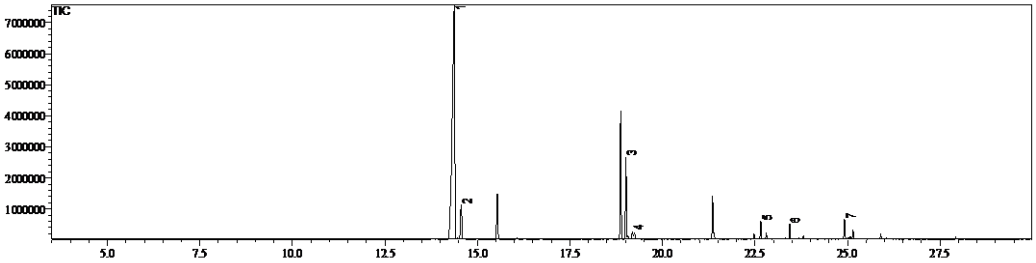


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do terceiro dia do teste de prateleira da cebola branca. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) dipropil trissulfeto; (4) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (5) 1-nitro-2-(2-propeniltio)-propano; (6) 1,1'-oxibis-octano; (7) 3-isopropil-4-metil-dec-1-en-4-ol.

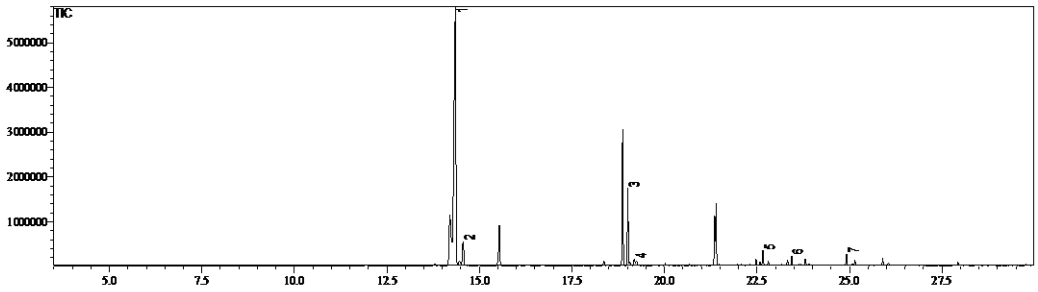


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do quarto dia do teste de prateleira da cebola branca. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) dipropil trissulfeto; (4) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (5) 1-nitro-2-(2-propeniltio)-propano; (6) 1,1'-oxibis-octano; (7) 3-isopropil-4-metil-dec-1-en-4-ol.

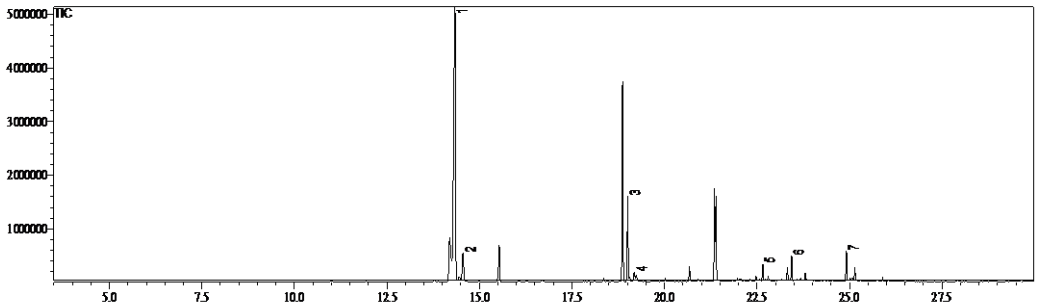


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do quinto dia do teste de prateleira da cebola branca. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) dipropil trissulfeto; (4) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (5) 1-nitro-2-(2-propeniltio)-propano; (6) 1,1'-oxibis-octano; (7) 3-isopropil-4-metil-dec-1-en-4-ol.

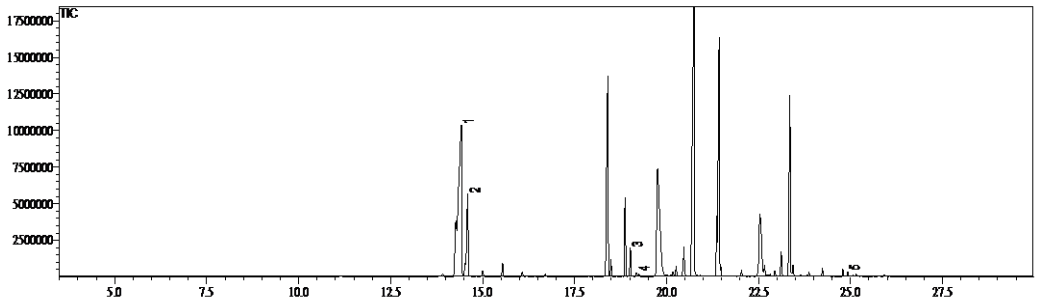


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do sexto dia do teste de prateleira da cebola branca. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) dipropil trissulfeto; (4) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (5) 3-isopropil-4-metil-dec-1-en-4-ol.

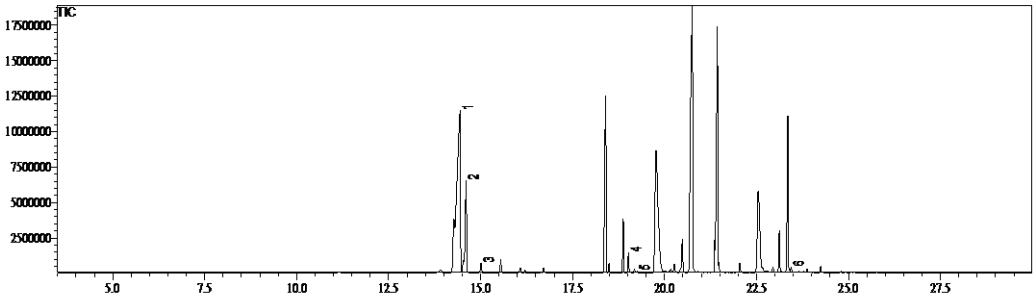


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do sétimo dia do teste de prateleira da cebola branca. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) 2-mercapto-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno; (4) dipropil trissulfeto; (5) 3,5-dietil-1,2,4-tritiolano; (6) 1,1'-oxibis-octano.

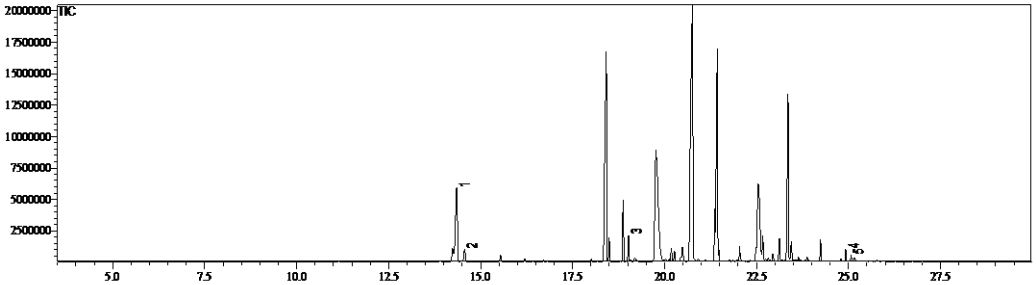


Figura: Cromatograma de íons totais (CG-MS/SCAN) do oitavo dia de teste de prateleira da cebola branca. Identificação dos picos: (1) dipropil dissulfeto; (2) 1,5-ditiocano; (3) dipropil trissulfeto; (4) 3-isopropil-4-metil-dec-1-en-4-ol; (5) N,N-dimetil-1-tioprop-3-enil-1-amino-S,S-dióxido.

Tabela: Propriedades físico-químicas dos compostos voláteis das folhas de coentro.

(z)-14-metil-8-hexadecenal	-	-	32,1±0,5x10^{-24}	439,63	0,81	128007-31-8
Trans-2-tridecenal	115	-	24,8±0,5x10^{-24}	196,33	0,81	7777-82-5
Neofitadieno	-	-	37,3±0,5x10^{-24}	290,48	0,81	24034-73-9
Fitol	202	-	38,1±0,5x10^{-24}	296,53	0,85	7541-49-3

Tabela: Propriedades físico-químicas dos compostos voláteis das folhas de salsa.

Compostos	PE (ºC)	PF (ºC)	Polaridade (cm^3)	MM (gmol^{-1})	Densidade (gcm^{-3})	CAS
α-pineno	155	-64	17,4±0,5x10^{-24}	136,23	0,858	80-56-8
Sabineno	163	-	18,0±0,5x10^{-24}	136,23	0,842	3387-41-5

Compostos	PE (ºC)	PF (ºC)	Polaridade (cm^3)	MM (gmol^{-1})	Densidade (gcm^{-3})	CAS
Nonanal	93	-	17,4±0,5x10^{-24}	142.24	0.827	124-19-6
α-Terpineol	217	31	18,7±0,5x10^{-24}	154,25	0,93	98-55-5
(E)-4-Dodeceno	234,76	490,45	22,9±0,5x10^{-24}	168,32	0,81	7206-15-7
Decanal	207	-	19,3±0,5x10^{-24}	156,27	0,83	112-31-2
β-Ciclocitral	62	-	19,0±0,5x10^{-24}	152,23	0,943	432-25-7
(E)-2-Decenal	78	-	19,3±0,5x10^{-24}	154,25	0,841	3913-81-3
2-Decen-1-ol	231	-	19,8±0,5x10^{-24}	156,27	0,844	18409-18-2
Decanol	231	5	19,8±0,5x10^{-24}	158,28	0,829	112-30-1
Octadecanal	320	38	33,9±0,5x10^{-24}	268,47	0,831	638-66-4
Dodeceno	214	73	22,7±0,5x10^{-24}	168,32	0,81	112-41-4
2-n-Octilfurano	-	-	22,2±0,5x10^{-24}	180,29	0,91	4179-38-8
(E)-4-Tetradeceno	251	110	26,4±0,5x10^{-24}	196,37	0,81	1120-36-1
Undecanal	109	-2	21,1±0,5x10^{-24}	170,29	0,825	112-44-7
(E,E)-2,4-Decadienal	114	-	19,3±0,5x10^{-24}	152,23	0,872	25152-84-5
Trans-2-Undecenal	115	113	21,1±0,5x10^{-24}	168,28	0,849	53448-07-0
2-Undecenal	115	113	21,1±0,5x10^{-24}	168,28	0,849	53448-07-0
Z-4-Decenal	78	-	19,3±0,5x10^{-24}	154,25	0,847	21662-09-9
(E)-4-Tetradeceno	251	110	26,5±0,5x10^{-24}	196,37	0,775	1120-36-1
Dodecanal	185	11	22,9±0,5x10^{-24}	184,32	0,831	112-54-9
(E)-2-Dodecenal	93	-	22,9±0,5x10^{-24}	182,30	0,849	20407-84-5
Tetradecano	252	5,5	26,5±0,5x10^{-24}	198,39	0,762	629-59-4
(Z)-2-Dodecenal	93	-	22,9±0,5x10^{-24}	182,30	0,849	20407-84-5
Tridecanal	132	113	24,8±0,5x10^{-24}	198,34	0,835	10486-19-8
2,4-Dodecadienal	-	-	23,0±0,5x10^{-24}	180,29	0,865	21662-16-8
Hexadecanal	-	35	30,3±0,5x10^{-24}	240,42	0,81	629-80-1

cis-δ-Pineno	155	-64	17,4±0,5x10^{-24}	136,23	0,858	80-56-8
2-.β-pineno	155	-62	17,4±0,5x10^{-24}	136,23	0,858	7785-70-8
β-mirceno	167	-80	18,9±0,5x10^{-24}	136,23	-	123-35-3
α-felandreno	171,5	-	18,0±0,5x10^{-24}	136,23	0,85	99-83-2
δ-felandreno	171	-	18,0±0,5x10^{-24}	136,23	-	4221-98-1
o-Cimeno	178	-72	17,9±0,5x10^{-24}	134,22	0,877	527-84-4
β-felandreno	-	-	18,1±0,5x10^{-24}	136,23	-	-
δ-Terpineno	182	-	18,0±0,5x10^{-24}	136,23	-	99-85-4
p-Cimeneno	-	-	17,9±0,5x10^{-24}	132,20	0,872	1124-20-5
p-Menta-1,5,8-trieno	-	-	17,8±0,5x10^{-24}	134,22	-	-
1-etil-3,5-dimetil-benzeno	-	-	18,0±0,5x10^{-24}	134,22	-	934-74-7
m-Toluamida	-	-	15,9±0,5x10^{-24}	135,16	-	619-55-6
Cariofileno	-	-	26,4±0,5x10^{-24}	204,35	-	87-44-5
Germacreno-D	-	-	27,2±0,5x10^{-24}	204,35	-	23986-74-5
Zingibereno	-	-	27,2±0,5x10^{-24}	204,35	-	495-60-3
β-Sesquifelandreno	-	-	27,2±0,5x10^{-24}	204,35	-	-
Elemicina	-	-	23,9±0,5x10^{-24}	208,25	-	-
1,1'-oxibis-octano	286	-7,6	30,9±0,5x10^{-24}	242,44	0,806	629-82-3
Apiol	294	30	23,7±0,5x10^{-24}	222,24	1,151	523-80-8
Neofitadieno	-	-	37,3±0,5x10^{-24}	290,48	0,81	24034-73-9

Tabela: Propriedades físico-químicas dos compostos voláteis da cebolinha.

Compostos	PE (ºC)	PF (ºC)	Polaridade (cm^3)	MM (gmol^{-1})	Densidade (gcm^{-3})	CAS
Dipropil dissulfeto	195	-86	18,2±0,5x10^{-24}	150,31	0,96	629-19-6
1,5-ditiocano	-	-	17,4±0,5x10^{-24}	148,29	1,2	-
2-Mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno	-	-	17,2±0,5x10^{-24}	146,27	1,2	-
dipropil trissulfeto	-	-	21,3±0,5x10^{-24}	183,37	-	-
trans propenil propil trissulfeto	-	-	21,2±0,5x10^{-24}	180,36	-	-
N,N-dimetil-metanotioamido	-	-	10,7±0,5x10^{-24}	89,16	-	-
1-nitro-2-(2-propeniltio)-Propano	-	-	17,3±0,5x10^{-24}	161,22	-	-
2-tridecanona	134	27	24,7±0,5x10^{-24}	198,35	-	593-08-8
Nonadeceno	-	-	33,8±0,5x10^{-24}	252,48	-	-
1,1-dioxido-1,2-	-	-	12,2±0,5x10^{-24}	138,21	-	-

ditiolano						
1-propil-2-(4-tiohept-2-en-5-il)dissulfeto	-	-	26,9±0,5x10^{-24}	222,43	-	-
4,6-dietil-1,2,3,5-tetratiolano	-	-	24,0±0,5x10^{-24}	212,42	-	-
5-metil-2-octil-3(2H)-Furanona	-	-	-	-	-	-
1-propoxi-octano	-	-	21,7±0,5x10^{-24}	172,31	-	-
5,7-dietil-1,2,3,4,6-pentatiopano	-	-	27,2±0,5x10^{-24}	244,48	-	-

Tabela: Propriedades físico-químicas dos compostos voláteis da cebola roxa.

Compostos	PE	PF	Polaridade	MM	Densidade	CAS
2,4-dimetil-tiofeno	-	-	13,6±0,5x10^{-24}	112,19	-	-
Dipropil dissulfeto	195	-86	18,2±0,5x10^{-24}	150,31	0,96	629-19-6
1,5-ditiocano	-	-	17,4±0,5x10^{-24}	148,29	1,2	-
2-Mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno	-	-	17,2±0,5x10^{-24}	146,27	1,2	-
dipropil trissulfeto	-	-	21,3±0,5x10^{-24}	183,37	-	-
3,5-dietil-1,2,4-tritiolano	-	-	20,8±0,5x10^{-24}	180,36	-	-
Dissulfeto de dialilo	180	-	18,0±0,5x10^{-24}	146,27	1,008	2179-57-9
1-nitro-2-(2-propeniltio)- Propano	-	-	-	-	-	-
decil ester ácido decanóico	-	-	38,2±0,5x10^{-24}	312,53	-	-
1,1'-oxibis-octano	-	-	30,9±0,5x10^{-24}	242,27	-	-
2,5-dimetil tiofeno	134	-	13,6±0,5x10^{-24}	112,19	0,985	638-02-8
4-octadecil- Morfolino	-	-	42,4±0,5x10^{-24}	339,60	-	-
N,N-dimetil-1-pentadecanamino	-	-	33,5±0,5x10^{-24}	255,48	-	-
3,4-dimetil-tiofeno	-	-	13,6±0,5x10^{-24}	112,19	-	-
Sandaracopimaradieno	-	-	34,9±0,5x10^{-24}	272,47	-	-

Tabela: Propriedades físico-químicas dos compostos voláteis da cebola branca.

Compostos	PE	PF	Polaridade	MM	Densidade	CAS
4-metil-1,3-ditiociclopentano	-	-	17,5±0,5x10^{-24}	148,29	-	-
dipropil dissulfeto	195	-86	18,2±0,5x10^{-24}	150,31	0,96	629-19-6

1,5-ditiocano	-	-	$17,4 \pm 0,5 \times 10^{-24}$	148,29	1,2	-
2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno	-	-	$17,2 \pm 0,5 \times 10^{-24}$	146,27	1,2	-
dipropil trissulfeto	-	-	$21,3 \pm 0,5 \times 10^{-24}$	183,37	-	-
3,5-dietill-1,2,4-tritiolano	-	-	$20,8 \pm 0,5 \times 10^{-24}$	180,36	-	-
dissulfeto de dialilo	180	-	$18,0 \pm 0,5 \times 10^{-24}$	146,27	1,008	2179-57-9
1-nitro-2-(2-propeniltio)propano	-	-	-	-	-	-
1,1'-oxibis-octano	-	-	$30,9 \pm 0,5 \times 10^{-24}$	242,27	-	-
6-etil- 4,5-decanodiol	-	-	$24,0 \pm 0,5 \times 10^{-24}$	202,33	-	-

Tabela: Compostos isolados nas espécies Allium.

Compostos	Cebolinha	Cebola roxa	Cebola branca
Dipropil dissulfeto	+	+	+
Dipropil trissulfeto	+	+	+
Dissulfeto de dialilo	-	+	+
1,5-ditiocano	+	+	+
2-tridecanona	+	-	-
Nonadeceno	+	-	-
1-propoxi-octano	+	-	-
2-mercaptano-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiofeno	+	+	+
Trans-propenil-propil-trissulfeto	+	-	-
N,N-dimetil-metanotioamido	+	-	-
1-nitro-2-(2-propeniltio)-propano	+	-	+
1,1-dioxido-1,2-ditiolano	+	-	-
1-propil-2-(4-tiohept-2-en-5-il)dissulfeto	+	-	-
4,6-dietil-1,2,3,5-tetratiolano	+	-	-
5-metil-2-octil-3(2H)-furanona	+	-	-
5,7-dietil-1,2,3,4,6-pentatiopano	+	-	-
2,4-dimetil-tiofeno	-	+	-
3,5-dietil-1,2,4-tritiolano	-	+	+
Decil-ester-ácido decanóico	-	+	-
1,1’-oxibis-octano	-	+	+
2,5-dimetil tiofeno	-	+	-
4-octadecil-morfolino	-	+	-
N,N-dimetil-1-	-	+	-

pentadecanamino			
3,4-dimetil-tiofeno	-	+	-
sandaracopimaradieno	-	+	-
4-metil-1,3-ditiociclopentano	-	-	+
6-etil-4,5-decanodiol	-	-	+

Tabela: Condições de analise para HS SPME para amostras.

Condições	Coentro	Salsa	Cebolinha	Cebola roxa	Cebola branca
Massa (g)	0,75	0,50	0,50	1,5	1,5
Temperature (ºC)	100	70	70	40	40
Tempo (min)	25	20	20	25	25
Fibra	PDMS-DVB	PDMS	PDMS	PDMS-DVB	PDMS