
Extração e análise de compostos orgânicos voláteis por SPME-HS e GC-MS – um breve referencial teórico

| **Yesenia Mendoza García**
UFAL

| **Eurico Eduardo Pinto de Lemos**
UFAL

| **Ana Luiza Coeli Cruz Ramos**
UFMG

| **Luisa Del Carmen Barrett Reina**
UFMT

| **Altamir Fernandes de Oliveira**
UFVJM

| **Ana Cardoso Clemente Filha Ferreira de Paula**
IFMG

| **Angelita Cristine de Melo**
UFSJ

| **Rodinei Augusti**
UFMG

| **Raquel Linhares Bello de Araújo**
UFMG

| **Júlio Onésio Ferreira Melo**
UFSJ

RESUMO

O interesse por alimentos que tragam benefícios à saúde além de proporcionar sensações agradáveis está cada vez maior. Diversos são os compostos responsáveis por essas características sensoriais e são conhecidos como compostos voláteis. Diversas são os métodos de extração destes compostos de interesse onde podemos destacar a microextração em fase sólida. A identificação por sua vez pode ser realizada por meio de cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massas. Desta forma este trabalho buscou apresentar em forma de um breve referencial teórico informações a cerca destas técnicas. A busca foi realizada em bases de dados das quais foram extraídos 37 trabalhos. Assim considera-se que com avanço das exigências dos consumidores há a necessidade de explorar de forma mais detalhada os compostos presentes nas matrizes alimentares que possam contribuir para uma melhor experiência dos mesmo e a cromatografia gasosa acoplada com a espectrometria de massa torna-se uma excelente opção por ser uma técnica que fornece resultados de forma rápida, fácil.

Palavras-chave: Microextração em Fase Sólida, Terpenoides, Química Verde.

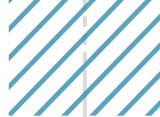
■ INTRODUÇÃO

O aroma é uma característica apreciada da fruta, e o sabor volátil desempenha um papel fundamental na determinação da percepção e aceitabilidade dos produtos à base de frutas pelos consumidores (ASSUNÇÃO *et al.*, 2020, CHEN *et al.*, 2018, GARCÍA *et al.*, 2016). Em frutas muitos fatores influenciam o perfil de substâncias voláteis presentes como o tipo da espécie, a variedade, o clima, o grau de maturação bem como o manuseio pré e pós-colheita. No período de maturação e armazenamento, esses compostos são formados por várias vias metabólicas oriundos de precursores como ácidos graxos, aminoácidos, carboidratos e isopropanoides (BICAS *et al.*, 2011; JIANG; SONG, 2010).

Os padrões de qualidade e aceitação das bebidas e alimentos pelos consumidores envolvem vários parâmetros como aparência, cor, textura, valor nutricional e *flavor*, sendo este último resultante da combinação do aroma e do sabor (gosto). Em frutos os açúcares, ácidos, sais e compostos amargos são responsáveis pelo sabor, ao passo que ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e terpenos os principais representantes dos compostos voláteis (COVs) (BICAS *et al.*, 2011; GARCÍA *et al.*, 2019, SILVA *et al.*, 2019, GARCIA *et al.*, 2021), que conferem o aroma característico. Compostos voláteis diferentes estão presentes em baixíssima quantidade nas frutas, mas devido à grande sensibilidade e complexidade do sistema olfatório, torna-se possível distinguir os alimentos pelo seu aroma. São termolábeis e abundantes no fruto maduro (JANZANTTI, 2004; JIANG; MARIANO *et al.*, 2020, RAMOS *et al.*, 2020, SONG, 2010; SANTOS, 2015).

Existe uma variedade de métodos para a extração de compostos orgânicos voláteis. Podendo ser citados aqueles que incluem destilação a vácuo, destilação e concentração simultânea dos voláteis, análises do *headspace* estático e dinâmico (QUEIROGA *et al.*, 2005), onde podemos destacar a microextração em fase sólida no modo *headspace* (HP-SPME). Este método de extração se destaca por fornecer resultados suficientes para uma ampla faixa de concentrações e analitos, mesmo sendo de execução rápida e simples (BOTTI *et al.*, 2019, FRANZIN *et al.*, 2020, MERKLE; KLEEBERG; FRITSCHÉ, 2015, NASCIMENTO *et al.*, 2021). Em paralelo a isto, a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) é um método de escolha para a análise destes COV's extraídos em diversas áreas. MS é uma técnica de detecção bem estabelecida para impressões digitais de COV's, uma vez que fornece informações de fragmentação específicas, que podem ser usadas para identificação de compostos (ZANELLA *et al.*, 2021).

Este último é um método de extração vantajoso por ser rápido, simples, sem a utilização de solvente, porém sensível, fornecendo assim resultados suficientes para uma ampla faixa de concentrações e analitos (MERKLE; KLEEBERG; FRITSCHÉ, 2015). A microextração é realizada por meio da utilização de uma fibra extratora podendo ser de diferentes polaridades,



sendo a eficiência da extração relacionadas à polaridade dos compostos presentes na amostra. Estudos mostram que a fibra semipolar Polidimetilsiloxano/ Divinilbenzeno semipolar (PDMS/DVB) é uma das que apresentam melhores resultados na extração de compostos como os terpenóides (FRANCISCO *et al.*, 2020; GARCÍA *et al.*, 2019), uma das principais classes responsáveis pelo *flavor*. A detecção dos voláteis extraídos é realizada por meio da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) (OLIVEIRA JÚNIOR *et al.*, 2020, RAMOS *et al.*, 2021, ROCHA *et al.*, 2019, VIANA *et al.*, 2018).

Desta forma, este capítulo busca apresentar em forma de um breve referencial teórico, informações sobre microextração em fase sólida no modo *headspace* para a extração de compostos orgânicos voláteis com consequente identificação utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

■ DESENVOLVIMENTO

O presente estudo de referencial foi realizado a partir de consultas a trabalho relacionados à extração de compostos orgânicos voláteis utilizando micro extração em fase sólida SPME, nas bases de dados *PubMed*, *Scielo*, *Science direct* e Periódicos CAPES. A estratégia de busca foi realizada a partir do uso de termos livres com auxílio de operadores booleanos de acordo com cada plataforma.

Foram incluídos trabalhos que descreviam sobre o assunto e a metodologia de interesse independente do ano de publicação. Considerou-se artigos científicos, teses, dissertações e capítulos de livros. Sendo inicialmente pré-selecionados por meio dos títulos e resumos e em momento posterior quando realizada a leitura dos trabalhos na íntegra para uma seleção mais criteriosa.

■ RESULTADOS

No total foram selecionados 37 trabalhos para a elaboração deste breve referencial teórico. Os trabalhos foram organizados para a elaboração do texto de forma que abordasse sobre os compostos orgânicos voláteis, o método de microextração em fase sólida destes compostos e a análise destes por cromatografia gasosa.

Compostos orgânicos voláteis (VOC's)

Os Compostos Orgânicos Voláteis ou do inglês “*Volatile Organic Compounds*”, representados pela sigla VOC's, são todos aqueles compostos que possuem carbono na composição e temperatura de ebulição entre 50 e 260°C. Estes compostos são responsáveis





pela formação do aroma e sabor característico de um alimento, exercendo grande influência sobre a qualidade sensorial do produto, como sabor, odor, textura/consistência e aparência (SILVA; CENDES, 2007).

O sabor é uma característica predominante na aceitação final do produto, é uma resposta integrada às sensações do gosto e do aroma. O gosto é atribuído aos compostos não voláteis presentes nos alimentos, que determinam os gostos básicos (doce, salgado, azedo e amargo). Já o aroma é bem mais complexo e deve-se a dezenas ou centenas de substâncias voláteis, representados por várias classes químicas, incluindo os ésteres, alcoóis, aldeídos, cetonas, terpenos, entre outros. Estas substâncias são termolábeis com propriedades físico-químicas diferentes e, nos alimentos encontram-se presentes em quantidades extremamente diminutas (FRANCO; JANZANTTI, 2003; FRANCO; RODRIGUEZ-AMAYA; LANÇAS, 2004).

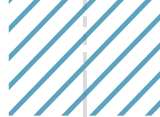
A percepção do aroma depende do impacto de cada um desses compostos, mas geralmente é o balanço global entre eles. Nenhum constituinte individual é totalmente responsável pelo aroma característico de uma determinada matriz, mas em alguns produtos existem um ou mais componentes que, sozinhos, lembram a qualidade característica de seu aroma, e são chamados de compostos carácter-impacto. Os demais compostos necessários para se obter o sabor pleno são chamados de compostos constituintes (FRANCO, 2003).

De forma geral, os frutos apresentam uma composição bastante complexa de constituintes voláteis. Frutas que são pouco conhecidas fora dos trópicos apresentam frequentemente importância regional, mas a demanda por sabores novos e exóticos tem atraído a atenção das indústrias dos aromas para caracterização dos compostos voláteis de novas frutas. É sabido que apenas uma fração dos compostos voláteis está envolvida diretamente na qualidade do aroma e sabor das frutas, dentre estes, apresentando impactos odoríferos distintos (FRANCO, 2003).

A classe dos terpenos se destaca em relação a essas características. As moléculas de terpenos são alquenos naturais e, a presença de oxigênio no composto o configura como terpenóide, sendo classificados em variadas funções orgânicas como ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas, lactonas, óxidos (epóxidos) e fenóis (MOGHADDAM; MEHDIZADEH, 2016, RODRIGUES *et al.*, 2021, SANTOS *et al.*, 2020).

O conhecimento da composição de voláteis associada às ferramentas sensoriais permite selecionar os compostos importantes para descrever a qualidade de um determinado fruto. Este segmento de pesquisa apresenta particular relevância, pois tem auxiliado na seleção de cultivares, denominação de origem, no manejo pré e pós-colheita, bem como no beneficiamento de frutas (DAMIANI *et al.*, 2009; DE SOUSA GALVÃO *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2009; WELDEGERGIS *et al.*, 2011).





Microextração em fase sólida-*headspace* (SPME-HS)

A tecnologia avançou consideravelmente no campo da análise de alimentos, surgindo equipamentos e métodos eficientes como a cromatografia gasosa, a cromatografia líquida de alta performance e a combinação de ambos com a espectrometria de massa. Entretanto, essas técnicas não são capazes de realizar a análise direta da amostra, sendo necessário uma etapa de preparação que consiste na extração, concentração, fracionamento e isolamento dos analitos (KATAOKA; LORD; PAWLISZYN, 2000).

Existem vários métodos de preparo de amostra que permitem realizar essa extração como o *headspace* estático, *headspace* dinâmico, extração por fluido supercrítico, destilação, membranas de diálise e extração com solventes. Porém, esses métodos requerem longo tempo e/ou utilizam grande quantidade de solventes (GUTIÉRREZ-ROSALES, 2010; KATAOKA; LORD; PAWLISZYN, 2000).

Dentre as técnicas de preparo de amostras, merece destaque a microextração em fase sólida, (SPME, do inglês *solidphase microextraction*). A SPME é uma técnica simples e rápida que integra amostragem, extração, pré-concentração e introdução da amostra no sistema cromatográfico em uma única etapa, além disso, o custo de extração é relativamente baixo. A técnica foi desenvolvida em 1990 por J. Pawliszyn e colaboradores, na Universidade de Waterloo, em Ontário, no Canadá (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990; MOHAMMADI; YAMINI; ALIZADEH, 2005; PAWLISZYN, 1997).

A SPME baseia-se na extração e concentração rápida de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis sem a utilização de solventes orgânicos. Este tipo de extração envolve a adsorção/absorção de analitos presentes numa matriz aquosa para uma fibra de sílica fundida ou fibra recoberta com polímero não volátil (equilíbrio de adsorção e partição, respectivamente) revestida por uma camada polimérica (fase estacionária) com sua subsequente dessorção imediatamente antes da análise cromatográfica (ALMEIDA *et al.*, 2004; KATAOKA; LORD; PAWLISZYN, 2000; NASCIMENTO *et al.*, 2018).

A fibra de sílica é um filamento capilar que fica protegida no interior de uma agulha oca (tubo hipodérmico retrátil), adaptada em um dispositivo especial denominado de *holder*. O *holder* é um equipamento robusto utilizado em inúmeras análises, o qual apresenta a forma de uma seringa. Na extremidade oposta do dispositivo, existe uma espécie de parafuso (hub), que é usado para conectar a fibra ao equipamento (*holder*), possuindo uma cor específica para cada tipo de revestimento de fibra (KATAOKA; LORD; PAWLISZYN, 2000; VALENTE; AUGUSTO, 2000). A fibra de sílica pode ser substituída por outros tipos de polímeros ou por motivos de desgaste, de acordo com as características físico-químicas do(s) analito(s)-alvo, já à altura da agulha pode ser ajustada de acordo com a finalidade ou com o local onde será inserida (ALMEIDA *et al.*, 2004; VALENTE; AUGUSTO, 2000).

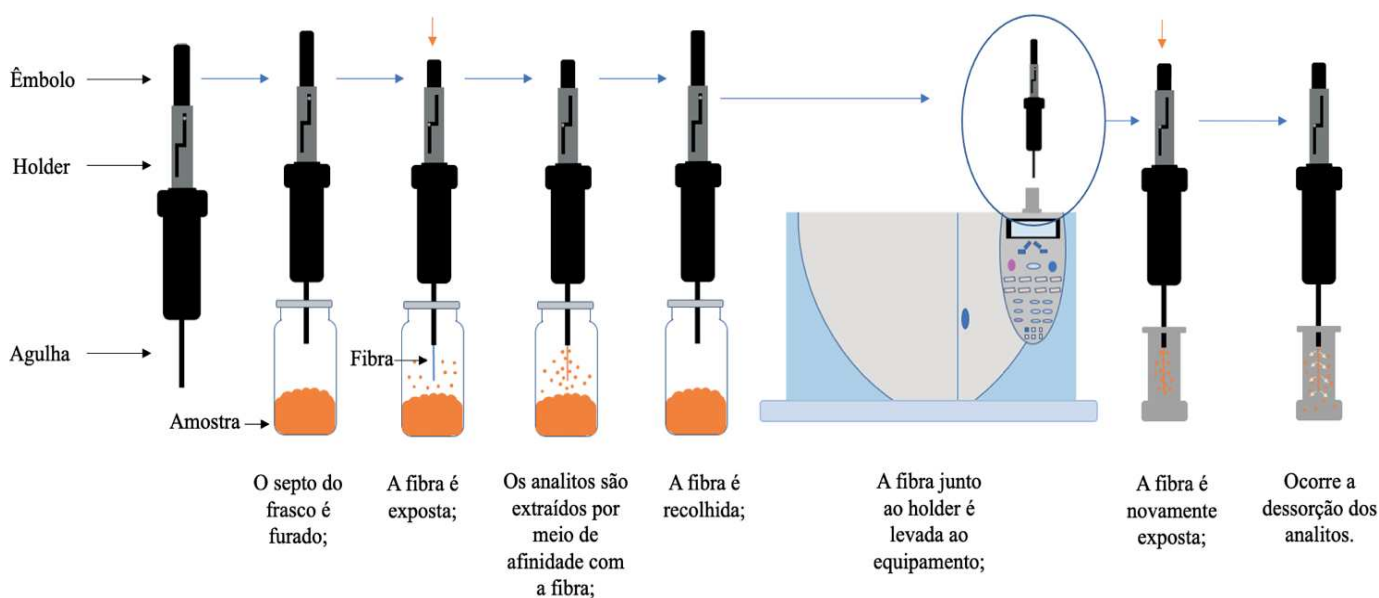




O processo SPME é muito simples. A fibra é exposta pela movimentação de um êmbolo na matriz da amostra, onde é estabelecido um equilíbrio dos analitos entre a matriz da amostra e a fibra. A extração dos analitos é feita no modo *headspace*, onde a fibra não entra em contato direto com a matriz analisada, isto permite que a fibra não seja danificada, com a adsorção de compostos que não seriam termicamente desorvidos quando a fibra fosse exposta no cromatógrafo. Este tipo de extração consiste em um recipiente (*vial*) lacrado com septo (geralmente feito de silicone), onde a amostra é armazenada (NASCIMENTO *et al.*, 2018; VICHI *et al.*, 2003).

Em seguida, é perfurado o septo do recipiente com a agulha do *holder*, e o êmbolo do equipamento é pressionado para expor a fibra diretamente na matriz da amostra (ALMEIDA *et al.*, 2004; DE FÁTIMA ALPENDURADA, 2000). A seguir, os analitos da amostra são concentrados no revestimento polimérico da fibra, através de um processo de adsorção. Após um determinado tempo de exposição da amostra, a fibra é retraída para o inferior da seringa e a agulha retirada do recipiente. Posteriormente, a agulha do *holder* é inserida no injetor do cromatógrafo a gás e a fibra é exposta novamente, sendo os analitos desorvidos em virtude da alta temperatura e conduzidos pelo gás de arraste até a coluna cromatográfica (NASCIMENTO *et al.*, 2018). O procedimento descrito pode ser observado na Figura 1.

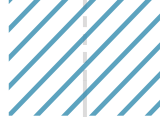
Figura 1. Procedimento SPME na extração e desorção de analitos no injetor de um cromatógrafo a gás.



Fonte: Autores (2021).

Para melhorar a eficiência da extração e otimização da SPME é necessário fazer uma boa escolha da fibra. Atualmente, estão disponíveis no mercado, fibras com revestimentos, espessuras e polaridades, específicas para a extração de determinadas classes de compostos (VAS; VÉKEY, 2004). Dentre as fibras mais utilizadas distinguem-se o polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB),





carbowax/divinilbenzeno (CW/ DVB), carboxen/polidimetilsiloxano, carbowax-templated resin (CW/TPR), (CAR/PDMS), divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) e polidimetilsiloxano-carboxen (PDMS /CAR) (NASCIMENTO *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2021, SILVA *et al.*, 2020, SILVA *et al.*, 2019, VAS; VÉKEY, 2004).

Além do revestimento da fibra e modo de operação, devem ser consideradas as condições de dessorção (tempo e temperatura), tempo de extração, temperatura de extração, velocidade de agitação, volume de amostra, assim como o volume do *headspace* (GARCÍA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019, GARCÍA *et al.*, 2021). Deve-se destacar que o tempo de extração afeta positivamente a concentração dos analitos até atingir o ponto de equilíbrio, mas se os níveis forem muito aumentados pode ocasionar a dessorção (MESQUITA *et al.*, 2017; SANCHEZ-PALOMO; DIAZMAROTO; PEREZCOELLO, 2005).

Uma das principais vantagens do método SPME-HS é a rápida e fácil utilização e a diminuição no tempo do preparo das mostras, além das fibras serem reutilizáveis, contudo, dependeram do tipo de aplicação a que estão sujeitas, da complexidade da matriz da amostra e das condições experimentais, podendo ter maior rendimento através do seu condicionamento (VAS; VÉKEY, 2004).

Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)

A cromatografia, derivada das palavras gregas $\chi\rho\acute{\omega}\mu\alpha$: chroma (cor) e $\gamma\rho\alpha\phi\epsilon\iota\nu$: grafein (escrita). É uma técnica de separação no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gás), que se move em uma direção definida (NASCIMENTO *et al.*, 2018). A partir da década de 50 a cromatografia teve destaque, sendo introduzida em 1952 por Synger e Martin por seus trabalhos de invenção da cromatografia de partição (JAMES; MARTIN, 1952).

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica de “Cromatografia a Gás”, “Cromatografia em Fase Gasosa” ou, simplesmente, “Cromatografia Gasosa” (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997). A cromatografia gasosa (GC) é uma das técnicas mais utilizadas em análises qualitativas e quantitativas, permitindo o estudo de compostos orgânicos voláteis (COVs), semi-voláteis, e simultaneamente não termolábeis. Em 1970, a GC foi dividida em líquida (fase móvel = líquido) e gasosa (fase móvel = gás), onde a fase móvel pode ser um gás (hélio, hidrogênio ou nitrogênio), enquanto a fase estacionária é um líquido de elevado ponto de ebulição que envolve o material sólido inerte (ARAÚJO, 2004).

Na GC a fase móvel (gás) serve apenas para arrastar os analitos pela coluna cromatográfica, devido a que não interage com a amostra pois apenas eluirá por uma fase estacionária sólida ou líquida, classificando a GC em dois tipos: cromatografia gás-sólido e cromatografia gás-líquido (BONATO, 2006; PERES, 2002).

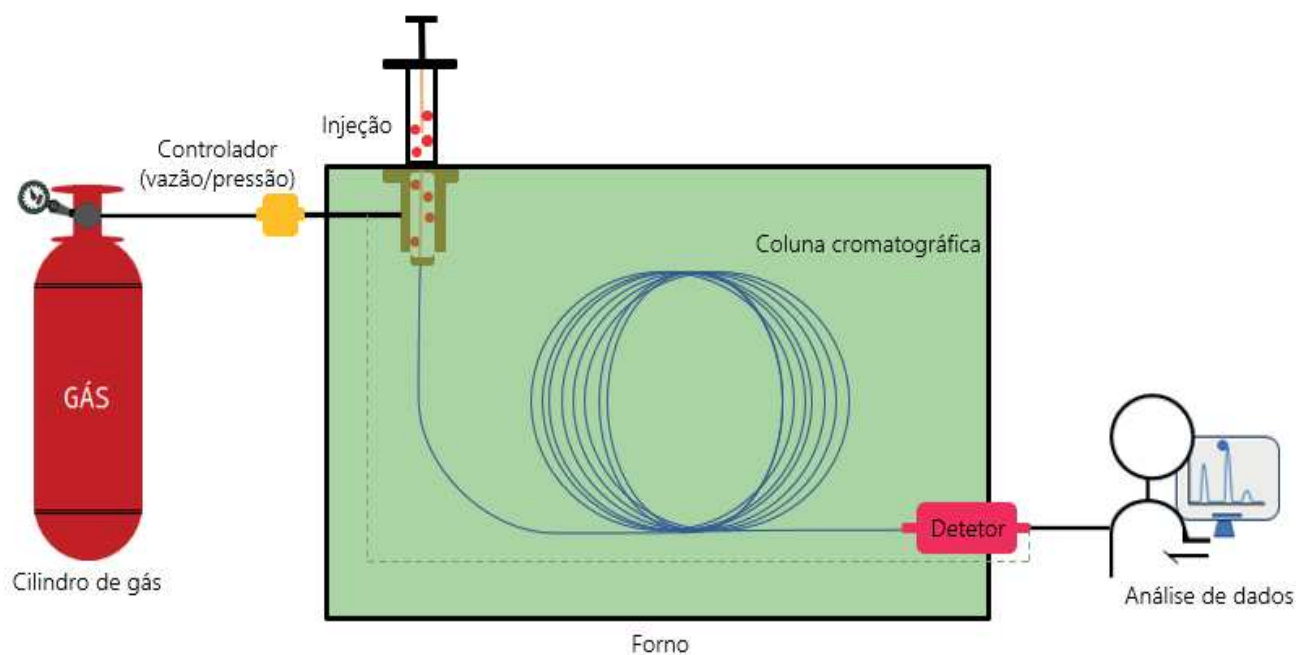




Na cromatografia gás-sólido há maior efetividade na separação dos analitos devido à interação individual de cada componente da mistura com a fase estacionária. A interação dos analitos se dá através da similaridade com os componentes da fase estacionária, assim como com a temperatura em que cada componente passa para a fase gasosa. Já na cromatografia gás-líquido, o gás passa por uma coluna com um líquido de alta viscosidade revestindo as suas paredes internas (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Os principais componentes de um cromatógrafo a gás são: sistema de injeção, cilindro de gás, coluna cromatográfica, forno, detector e sistema de aquisição de dados (Figura 3).

Figura 2. Representação esquemática de um sistema de cromatógrafo a gás (GC).

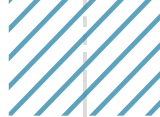


Fonte: Autores (2021).

O gás de arraste deve ser de alta pureza, inerte e adequado ao tipo de detector. O detector possui boa estabilidade, sensibilidade adequada, reprodutibilidade, tempo de resposta curta e facilidade de utilização. O fluxo de gás de arraste é controlado por válvulas de medição de gás, o qual varia segundo o tipo de coluna (empacotadas ou capilares) (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Os tipos de injeção da amostra são diversos, sendo que os mais utilizados operam por vaporização com temperatura programada (PTV) ou por vaporização isotérmica com ou sem repartição de fluxo (*split/splitless*) (CARDOSO; NETO, 1989). Na injeção PTV são introduzidos grandes volumes de amostra proporcionando grande sensibilidade. Na vaporização isotérmica no modo *splitless* toda a amostra injetada é introduzida na coluna, a diferença do modo *split*, onde a amostra após ser vaporizada é dividida em duas frações, onde a menor





entra na coluna e a maior é eliminada. O sistema injeção pode ser automático ou manual (CARDOSO; NETO, 1989).

No que se refere a coluna, esta é classificada em recheadas (empacotada) ou capilar e é escolhida de acordo as propriedades do analito (polaridade, peso molecular, volatilidade e quantidade de analitos) presentes na amostra. As colunas recheadas são confeccionadas com aço inoxidável ou vidro e utilizam um fluxo entre 25 e 150 mL/min, enquanto as colunas capilares podem ser fabricadas com vidro, aço inoxidável ou sílica fundida (SiO_2) e utilizam fluxo de 1 a 25 mL/min, contudo, as colunas capilares são mais rápidas e eficientes, proporcionando melhor resolução, sensibilidade e menor tempo de análise, quando comparadas com as recheadas (NASCIMENTO *et al.*, 2018; SKOOG *et al.*, 2008).

O comprimento das colunas pode variar entre 2 e 100 m, onde o diâmetro interno pode chegar a medir de 0,10 a 0,75 mm. Dentro do forno, as colunas são encontradas enroladas em bobinas com diâmetros de 10 a 30 cm, sendo a temperatura do forno quem permitirá a separação dos compostos, podendo ocorrer em temperatura isotérmica (temperatura constante) ou por gradiente de temperatura (rampa de temperatura) (SKOOG *et al.*, 2008).

Referente aos detectores, estes estão localizados após a coluna cromatográfica e tem como função principal detectar constituintes da mistura após a separação na coluna que estão presentes no gás eluente. Suas principais características são sensibilidade adequada, boa estabilidade e reprodutibilidade, tempo de resposta curta e facilidade de utilização. Portanto, o uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação dessas substâncias, gerando como resposta o cromatograma (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; SKOOG *et al.*, 2008).

Existem diversos tipos de detectores, dentre os que se destacam o detector por ionização em chama (FID); detector por condutividade térmica (TCD); detector por captura de elétrons (ECD); detector de nitrogênio e fósforo (NPD); detector por fotoionização (PID); detector fotométrico de chama (FPD); detector por condutividade eletrônica de hall (ELCD, Hall) e detector por espectrometria de massas (DEM ou MS), entre outros (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

O acoplamento de duas técnicas analíticas, chamadas também de técnica hifenada, dão resultado a uma técnica mais rápida e eficaz quando comparadas com as técnicas convencionais, pois as técnicas hifenadas requerem de quantidades menores de amostras. A hifenação da GC x MS permite a separação e a elucidação dos mais diversos tipos de misturas, sem utilização de padrões da amostra para identificação, estes sendo apenas necessários para a quantificação (RODRIGUES *et al.*, 2006). Além disso, o acoplamento das técnicas oferece fácil operação, sensibilidade mais alta, rapidez na análise e excelentes resultados quantitativos e qualitativos, assim como custo moderado (NASCIMENTO *et al.*, 2018).





O MS é constituído geralmente de três partes fundamentais: fonte de ionização, detector e analisador. Na fonte de ionização a amostra a analisar é introduzida, transferindo os íons para o analisador do MS, logo são separados de acordo com a razão massa/carga (m/z), mediante a ruptura das moléculas em fragmentos devido a um alto potencial aplicado geralmente 70 eV e, em seguida, transferidos ao detector (WILSON; WALKER, 2010).

O detector monitora e amplifica a corrente de íons, transmitido o sinal para o sistema de dados, onde serão registrados na forma de espectros de massas (valores m/z dos íons) em função da sua intensidade, e posteriormente comparados com o banco de dados (biblioteca). A biblioteca permite a identificação da estrutura pela comparação entre os espectros do analito e o banco de dados, gerando uma probabilidade de confirmação da identidade do composto (NASCIMENTO *et al.*, 2018; WILSON; WALKER, 2010).

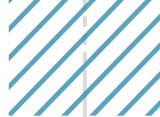
No GC-MS são empregados diversos métodos de ionização, isto de acordo com a sua volatilidade e estabilidade térmica. Dentre os métodos mais utilizadas são a ionização por impacto de elétrons (IE), a ionização química (IQ), a ionização e dessorção laser assistida por matriz (MALDI), e a ionização por *electrospray* (ESI) (HARRIS, 2003; NASCIMENTO *et al.*, 2018; SKOOG *et al.*, 2008).

O método IE é a técnica mais utilizada na produção de íons para GC-MS. Na IE o analito é bombardeado com elétrons de alta energia (70 eV), absorvendo esta energia para logo ser ionizado pela remoção de um único elétron (M^+). Neste processo o gasto de energia é de 10 eV, obtendo a fragmentação dos analitos com o restante da energia (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008; WILSON; WALKER, 2010).

No que se refere ao analisador de massas, os mais comum são o quadrupolo (Q) e armadilha de íons (*ion trap* -IT), mas também existem os analisadores: tempo de voo (TOF), setor eletrostático (E) e setor magnético (B), ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR) (HARRIS, 2003; SKOOG *et al.*, 2008). O acoplamento do MS a um sistema cromatográfico tem a vantagem de responder a todos os compostos voláteis e semi-voláteis. Geralmente, o espectrômetro de massas é utilizado em duas formas: no modo varredura completa (*Full Scan*) e monitoramento seletivo de íons (SIM) (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Na detecção por varredura (*Full Scan*), a aquisição contínua do espectro total de massas é programada de forma a analisar todas as massas do seu espectro de operação ou dentro de uma faixa determinada de m/z ., permitindo a identificação de compostos em amostras desconhecidas mediante a biblioteca de referência (NIST e *Wiley Mass Spectral Library*). Já o modo SIM, permite elevada sensibilidade e seletividade na MS apenas para determinados analitos, sendo selecionados fragmentos de maior intensidade e monitorados





em intervalos próximos ao tempo de retenção do composto, aumentando a resposta do detector (HARRIS, 2003, 2012; NASCIMENTO *et al.*, 2018).

■ CONSIDERAÇÕES FINAIS

O interesse por uma alimentação saudável e as evidências científicas de que os alimentos funcionais são benéficos para a saúde, tornam a busca por estes alimentos um dos caminhos a seguir para a melhoria da qualidade de vida, entretanto os parâmetros sensoriais também são levados em consideração.

Cada espécie vegetal ou alimentos possui características únicas que podem nos trazer sensações muito agradáveis. O conhecimento a cerca do perfil de compostos orgânicos voláteis de um alimento ou espécie vegetal, é de suma importância uma vez que este compõe o *flavor* o qual é um dos principais critérios de aceitação por parte do consumidor. Também, o perfil pode ser utilizado nos processos de validação de formulações, verificação de processo de adulteração, identificar a origem do produto e o grau de degradação do alimento.

A tecnologia vem avançando ao longo dos anos e com isso o surgimento de novas técnicas e equipamentos. Neste contexto a cromatografia gasosa acoplada com a espectrometria de massa vem recebendo maior atenção. Esta técnica tem se mostrado muito eficiente e recebido destaque devido à sua facilidade e rapidez na execução além de fornecer resultados representativos.

■ REFERÊNCIAS

1. ALMEIDA, C. *et al.* Novas perspectivas na preparação de amostras para análise cromatográfica. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 95, p. 69–77, 2004.
2. ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 3. ed. Viçosa: Editora UFV, 2004.
3. ASSUNÇÃO, D. A. da; *et al.* Caracterização dos compostos voláteis do kiwi empregando-se HS-SPME/CG-MS. **Research, Society and Development**, v. 9, p. e55491110054, 2020. doi: 10.33448/rsd-v9i11.10054
4. ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 19, p. 2145–2148, 1 out. 1990. doi: 10.1021/ac00218a019.
5. BICAS, J. L. *et al.* Volatile constituents of exotic fruits from Brazil. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 1843–1855, ago. 2011. doi: 10.1016/j.foodres.2011.01.012.
6. BONATO, P. S. Cromatografia gasosa. In: **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora UNICAMP, 2006. p. 203–272.



7. BOTTI, J. M. C. *et al.* Preference of *Neoseiulus californicus* (Acari: Phytoseiidae) for volatiles of Bt maize induced by multiple herbivory. **Revista Brasileira de Entomologia**, v. 63, p. 283-289, 2019. doi: 10.1016/j.rbe.2019.09.003
8. CARDOSO, J. N.; NETO, F. R. A. CGAR.8 - Seleção da técnica de injeção de amostra em CGAR. **Química Nova**, v. 12, n. 1, p. 13-18, 1989.
9. CHEN, Y. *et al.* Comparative analysis of the volatile organic compounds in mature fruits of 12 Occidental pear (*Pyrus communis* L.) cultivars. **Scientia Horticulturae**, v. 240, p. 239-248, out. 2018. doi: 10.1016/j.scienta.2018.06.014.
10. CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 623-636, 2008. doi: 10.1590/S0100-40422008000300030.
11. COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Princípios básicos de cromatografia. In: **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997. p. 11-27.
12. COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de cromatografia. In: **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006. p. 453-453.
13. DAMIANI, C. *et al.* Volatile compounds profile of fresh-cut peki fruit stored under different temperatures. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 435-439, jun. 2009. doi: 10.1590/S0101-20612009000200032.
14. DE FÁTIMA ALPENDURADA, M. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 889, n. 1-2, p. 3-14, ago. 2000. doi: 10.1016/S0021-9673(00)00453-2.
15. DE SOUSA GALVÃO, M. *et al.* Volatile compounds and descriptive odor attributes in umbu (*Spondias tuberosa*) fruits during maturation. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 1919-1926, ago. 2011. doi: 10.1016/j.foodres.2011.01.020.
16. FRANCISCO, V. *et al.* Optimization of extraction conditions of volatile compounds of roasted beef by solid-phase microextraction. **Química Nova**, 2020. doi: 10.21577/0100-4042.20170505.
17. FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: temas atuais**. Varela, 2003.
18. FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: **Aroma e sabor de alimentos: temas atuais**. Campinas: Livraria Varrela, 2003. p. 17-27.
19. FRANCO, M. R. B.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.; LANÇAS, F. M. Compostos voláteis de três cultivares de manga (*Mangifera indica* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 165-169, jun. 2004. doi: 10.1590/S0101-20612004000200002.
20. FRANZIN, M. L. *et al.* Multiple infestations induce direct defense of maize to *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae). **Florida Entomologist**, v. 103, p. 307-315, 2020.
21. GARCÍA, Y. *et al.* SPME Fiber Evaluation for Volatile Organic Compounds Extraction from Acerola. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019. doi: 10.21577/0103-5053.20180173.
22. GARCÍA, Y. M. *et al.* Compostos voláteis identificados em Barbados Cherry 'BRS-366 Jaburú'. **Scientific Electronic Archives**, v. 9, n. 3, p. 67-73, 2016. doi: 10.36560/932016352

23. GARCÍA, Y. M. *et al.* Optimization of extraction and identification of volatile compounds from *Myrciaria floribunda*. **Revista Ciência Agronômica**, v. 52, n. 3, e20207199, 2021
24. GUTIÉRREZ-ROSALES, F. History And Principles Of Flavor Analysis. In: **Handbook of Fruit and Vegetable Flavors**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 157–176. doi: 10.1002/9780470622834.ch10.
25. HARRIS, D. . **Quantitative Chemical Analysis**. W.H. Freeman and Company, 2003.
26. HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro. 2012.
27. JAMES, A. T.; MARTIN, A. J. P. Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. **Biochemical Journal**, v. 50, n. 5, p. 679–690, 1 mar. 1952. doi: 10.1042/bj0500679.
28. JANZANTTI, N. S. **Compostos voláteis e qualidade de sabor da cachaça**. Tese de Doutorado em Ciência de Alimento- Universidade Estadual de Campinas, 2004.
29. JIANG, Y.; SONG, J. Fruits and Fruit Flavor: Classification and Biological Characterization. In: **Handbook of Fruit and Vegetable Flavors**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 1–23. doi: 10.1002/9780470622834.ch1.
30. KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 880, n. 1–2, p. 35–62, jun. 2000. doi: 10.1016/S0021-9673(00)00309-5.
31. MARIANO, A. P. X. *et al.* Analysis of the chemical profile of cerrado pear fixed compounds by mass spectrometry with paper spray and volatile ionization by SPME-HS CG-MS. **Research, Society and Development**, v. 9, p. e949998219-22, 2020. doi: 10.33448/rsd-v9i9.8219
32. MERKLE, S.; KLEEBERG, K.; FRITSCHKE, J. Recent Developments and Applications of Solid Phase Microextraction (SPME) in Food and Environmental Analysis—A Review. **Chromatography**, v. 2, n. 3, p. 293–381, 30 jun. 2015. doi: 10.3390/chromatography2030293.
33. MESQUITA, P. R. R. *et al.* Discrimination of *Eugenia uniflora* L. biotypes based on volatile compounds in leaves using HS-SPME/GC–MS and chemometric analysis. **Microchemical Journal**, v. 130, p. 79–87, jan. 2017. doi: 10.1016/j.microc.2016.08.005.
34. MOGHADDAM, M.; MEHDIZADEH, L. Essential Oil and Antifungal Therapy. In: **Recent Trends in Antifungal Agents and Antifungal Therapy**. New Delhi: Springer India, 2016. p. 29–74. doi: 10.1007/978-81-322-2782-3_2.
35. MOHAMMADI, A.; YAMINI, Y.; ALIZADEH, N. Dodecylsulfate-doped polypyrrole film prepared by electrochemical fiber coating technique for headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Chromatography A**, v. 1063, n. 1–2, p. 1–8, jan. 2005. doi: 10.1016/j.chroma.2004.11.087.
36. NASCIMENTO, P. T. *et al.* Response of *Trichogramma pretiosum* females (Hymenoptera: Trichogrammatidae) to herbivore-induced Bt maize volatiles. **Arthropod-Plant Interactions**, v. 1, p. 1, 2021. doi:10.1007/s11829-020-09801-5
37. NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

38. OLIVEIRA JÚNIOR, A. H. *et al.* CG-MS/SPME as a Complimentary Tool to Histochemistry in the Study of the Influence of Water Regime on the Physiology of *Callistemon viminalis*. **Revista Virtual de Química**, v. 12, p. 949-958, 2020. doi: 10.21577/1984-6835.20200076
39. PAWLISZYN, J. **Solid-phase microextraction: theory and practice**. NEW YORK: Willey-VHC, 1997.
40. PERES, T. B. Noções básicas de cromatografia. **Biológico**, v. 64, n. 2, p. 227–229, 2002.
41. QUEIROGA, R. DE C. R. E. *et al.* Otimização das condições de extração de compostos voláteis em leite caprino utilizando a técnica de extração e concentração simultânea. **Rev Inst Adolfo Lutz**, v. 64, n. 1, p. 97–103, 2005.
42. RAMOS, A. L. C. C. *et al.* Chemical profile of *Eugenia brasiliensis* (Grumixama) pulp by PS/MS paper spray and SPME-GC / MS solid-phase microextraction. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, p. 318974008, 2020. doi: 10.33448/rsd-v9i7.4008
43. RAMOS, S. A. *et al.* Desenvolvimento e caracterização do perfil de compostos voláteis de casquinha de sorvete produzida com farinha da casca e amêndoa de manga Tommy Atkins. **Research, Society and Development**, v. 10, p. e11310313006, 2021. doi: 10.33448/rsd-v10i3.13006
44. ROCHA, D. D. D. *et al.* Headspace in situ para extração de voláteis em plantas de soja infestada por múltiplos herbívoros. **Científica (Jaboticabal Online)**, v. 47, p. 358-363, 2019. doi: 10.15361/1984-5529.2019v47n4p358-363
45. RODRIGUES, D. B. *et al.* Caracterização de compostos voláteis e compostos bioativos da polpa e geleia de cagaita por microextração em fase sólida no modo headspace e espectrometria de massa por paper spray. **Research, Society and Development**, v. 10, p. e25610111735, 2021. doi: 10.33448/rsd-v10i1.11735
46. RODRIGUES, M. V. N. *et al.* O emprego de técnicas hifenadas no estudo de plantas medicinais. **MultiCiências: Construindo a história dos produtos naturais**, v. 7, n. 5, 2006.
47. SANCHEZ-PALOMO, E.; DIAZMAROTO, M.; PEREZCOELLO, M. Rapid determination of volatile compounds in grapes by HS-SPME coupled with GC–MS. **Talanta**, v. 66, n. 5, p. 1152–1157, 15 jun. 2005. doi: 10.1016/j.talanta.2005.01.015.
48. SANTOS, B. O. *et al.* Optimization of extraction conditions of volatile compounds from pequi peel (*Caryocar brasiliense* Camb.) using HS-SPME. **Research, Society and Development**, v. 9, p. 919974893-9199735011, 2020. doi: 10.33448/rsd-v9i7.4893
49. SANTOS, M. N. G. DOS. **Avaliação de polpa de cagaita (*Eugenia dysenterica* DC.) submetida ao congelamento e atomização**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2015.
50. SILVA, C. J. *et al.* Water Stress-Induced Changes in the Physiology of *Callistemon viminalis*, Essential Oil Composition and Predicted Biological Activity. **Advances in Agricultural and Life Sciences 5**. Zittau Germany, Weser Books. 2021, cap. 7, p. 125-149.
51. SILVA, M. A. A. P. DA; CENDES, F. Sensory: Human Biology and Physiology. In: **Handbook of Meat, Poultry and Seafood Quality**. Ames, Iowa, USA: Blackwell Publishing, 2007. p. 45–60. doi: 10.1002/9780470277829.ch5.

52. SILVA, M. R. *et al.* Evaluation of the Influence of Extraction Conditions on the Isolation and Identification of Volatile Compounds from Cagaita (*Eugenia dysenterica*) Using HS-SPME/GC-MS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019. doi: 10.21577/0103-5053.20180187.
53. SILVA, M. R. *et al.* Determination of Chemical Profile of *Eugenia dysenterica* Ice Cream Using PS-MS and HS-SPME/CG-MS. **Química Nova**, v. 44, p. 129-136, 2020. doi: 10.21577/0100-4042.20170680
54. SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
55. VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 523–530, ago. 2000. doi: 10.1590/S0100-40422000000400016.
56. VAS, G.; VÉKEY, K. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 39, n. 3, p. 233–254, mar. 2004.
57. VIANA, I. T. S. *et al.* Characterization and evaluation of volatile compounds of *Vitis labrusca* wort from the region of Bento Gonçalves-RS using solid phase microextraction and gas chromatography for three grape varieties. **African Journal of Agricultural Research**, v. 13, p. 1128-1135, 2018. doi: 10.5897/AJAR2017.12883
58. VICHI, S. *et al.* Solid-Phase Microextraction in the Analysis of Virgin Olive Oil Volatile Fraction: Modifications Induced by Oxidation and Suitable Markers of Oxidative Status. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 22, p. 6564–6571, out. 2003. doi: 10.1021/jf030268k.
59. WANG, Y. *et al.* Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS. **Food Chemistry**, v. 116, n. 1, p. 356–364, set. 2009. doi: 10.1016/j.foodchem.2009.02.004.
60. WELDEGERGIS, B. T. *et al.* Characterisation of volatile components of Pinotage wines using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS). **Food Chemistry**, v. 129, n. 1, p. 188–199, nov. 2011. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.11.157.
61. WILSON, K.; WALKER, J. **Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology**. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. doi: 10.1017/CBO9780511841477.
62. ZANELLA, D. *et al.* Comparison of headspace solid-phase microextraction high capacity fiber coatings based on dual mass spectrometric and broadband vacuum ultraviolet absorption detection for untargeted analysis of beer volatiles using gas chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 1141, p. 91–99, jan. 2021. doi: 10.1016/j.aca.2020.10.026.