

**RENATA FRANÇA CASSIMIRO BELO**

**CARACTERIZAÇÃO DE GENÓTIPOS DE  
PEQUIZEIRO (*Caryocar brasiliense* Camb.) PELO  
PERFIL CROMATOGRÁFICO DE VOLÁTEIS**

**Faculdade de Farmácia da UFMG**

**Belo Horizonte, MG**

**2009**

**RENATA FRANÇA CASSIMIRO BELO**

**CARACTERIZAÇÃO DE GENÓTIPOS DE  
PEQUIZEIRO (*Caryocar brasiliense* Camb.) PELO  
PERFIL CROMATOGRÁFICO DE VOLÁTEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Gonçalves Junqueira

Co-orientador: Prof. Dr. Rodinei Augusti

**Faculdade de Farmácia da UFMG**

**Belo Horizonte, MG**

**2009**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS-  
FACULDADE DE FARMÁCIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

**RENATA FRANÇA CASSIMIRO BELO**

**CARACTERIZAÇÃO DE GENÓTIPOS DE PEQUIZEIRO (CARYOCAR  
BRASILENSE CAMB.) PELO PERFIL CROMATOGRÁFICO DE VOLÁTEIS**

**APROVADA EM 27 DE NOVEMBRO DE 2009**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

**Profa. Dra. ADRIANA SILVA FRANÇA**

**Prof. Dr. DAVID LEE NELSON**

**Prof. Dr. PAULO SÉRGIO NASCIMENTO LOPES**

**Prof. Dr. ROBERTO GONÇALVES JUNQUEIRA**  
Orientador

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por possibilitar esta conquista;

Aos Professores Doutores Roberto Gonçalves Junqueira e Rodinei Augusti, pela orientação deste trabalho;

Aos Professores Doutores Paulo Sérgio Nascimento Lopes e Luiz Carlos Ferreira pelo auxílio e incentivo durante este trabalho;

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, pela contribuição em minha formação científica;

Aos meus pais, irmã, tias e demais familiares, pelo imenso carinho e apoio incondicional;

Ao André, pelo afeto e compreensão;

Ao Amauri, pelo treinamento em cromatografia gasosa e, também, pela valiosa amizade;

Aos meus outros amigos dos laboratórios 171 e 167 do Departamento de Química, Júnia, Karla, Jaqueline, Isabela, Vanessa, Gleyson, Sérgio, Átila, Patterson e Helvécio, pelo companheirismo e pelo grande auxílio durante a realização deste trabalho;

Aos colegas alunos do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos pela agradável convivência e troca de experiências;

Ao CNPq (Edital 35/2006), pelo suporte financeiro;

A todos que, de uma maneira ou outra, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>8</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>9</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>10</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>14</b>
2.1 PEQUI .....	14
2.2 COMPOSTOS VOLÁTEIS DO PEQUI .....	21
2.3 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS .....	24
2.4 CROMATOGRAFIA A GÁS/ESPECTROMETRIA DE MASSAS .....	28
2.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS E ANÁLISE DE AGRUPAMENTOS .....	33
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
3.1 MATERIAL .....	35
3.1.1 Amostras .....	35
3.1.2 Fibras SPME .....	37
3.1.3 Equipamentos .....	37
3.2 MÉTODOS .....	37
3.2.1 Metodologia de pré-extração da amostra .....	37
3.2.2 Metodologia de coleta dos compostos voláteis .....	38
3.2.3 Metodologia de análise cromatográfica .....	38
3.2.4 Análise estatística .....	39
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
4.1 AVALIAÇÃO DAS FIBRAS DE SPME .....	40
4.1.1 Fibra de PDMS .....	40
4.1.2 Fibra de CAR-PDMS .....	43

4.1.3	Fibra de PDMS-DVB .....	45
4.1.4	Escolha da fibra de SPME .....	48
4.2	COMPOSTOS VOLÁTEIS DO <i>HEADSPACE</i> DA POLPA DO PEQUI .	49
4.2.1	Composição geral .....	49
4.2.2	Ésteres .....	52
4.2.3	Hidrocarbonetos .....	53
4.2.4	Terpenóides .....	53
4.2.5	Outros compostos .....	54
4.3	GENÓTIPOS DE PEQUIZEIRO .....	54
4.4	DISCRIMINAÇÃO DOS GENÓTIPOS DE PEQUIZEIRO .....	56
5	CONCLUSÃO .....	65
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67

## LISTA DE TABELAS

1	Constituintes voláteis de <i>Caryocar brasiliense</i> .....	22
2	Algumas fibras de SPME disponíveis comercialmente, suas propriedades e aplicações .....	27
3	Genótipos de pequi provenientes da sub-bacia do Norte de Minas Gerais .....	36
4	Compostos voláteis da polpa do pequi (PDMS) .....	42
5	Compostos voláteis da polpa do pequi (CAR-PDMS) .....	45
6	Compostos voláteis da polpa do pequi (PDMS-DVB) .....	47
7	Compostos voláteis presentes no <i>headspace</i> da polpa de pequi e seus respectivos índices de retenção .....	49
8	Genótipos de pequizeiro, número de compostos voláteis extraídos, principais compostos identificados e respectivas intensidades relativas	54
9	Valores dos componentes principais .....	57

## LISTA DE FIGURAS

1	Pequizeiro em primeiro plano .....	15
2	Pequi .....	16
3	Dispositivo da fibra de SPME .....	26
4	Esquema de cromatógrafo a gás .....	29
5	Diagrama em blocos de um espectrômetro de massas .....	30
6	Esquema de um dispositivo de ionização de elétrons .....	31
7	Esquema de um analisador de massas do tipo <i>ion-trap</i> .....	32
8	Municípios do Norte de Minas Gerais onde foram realizadas as coletas das amostras .....	35
9	Cromatogramas do perfil de compostos voláteis extraídos pela fibra de PDMS .....	41
10	Espectro de massas do composto desconhecido .....	43
11	Estrutura molecular do 2-butil-5-hexiloctahidro-1 H-indeno .....	43
12	Cromatogramas do perfil de compostos voláteis extraídos pela fibra de CAR-PDMS .....	44
13	Cromatogramas do perfil de compostos voláteis extraídos pela fibra de PDMS-DVB .....	46
14	Gráfico de dispersão de escores para o primeiro e segundo componentes principais, em relação às médias das intensidades relativas dos genótipos de pequi .....	58
15	Gráfico de dispersão de escores para o primeiro, segundo e terceiro componentes principais .....	59
16	Gráfico de dispersão de escores para as triplicatas dos genótipos de pequi .....	60
17	Agrupamento dos genótipos de pequi por níveis de distância pelo método das distâncias euclidianas .....	61
18	Gráfico de cargas ou <i>loadings</i> .....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>CAR-PDMS:</b>	carboxen/polidimetilsiloxano
<b>CEASA-BH:</b>	Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de Belo Horizonte
<b>GC:</b>	cromatografia gasosa
<b>GC-MS:</b>	cromatografia gasosa/espectrometria de massas
<b>CI:</b>	ionização química
<b>CW:</b>	Carbowax
<b>CW-DVB:</b>	carbowax/divinilbenzeno
<b>EI:</b>	impacto de elétrons
<b>MG:</b>	Minas Gerais
<b><i>m/z</i>:</b>	razão massa/carga
<b>PA:</b>	Poliacrilato
<b>PCA:</b>	análise de componentes principais
<b>PDMS:</b>	Polidimetilsiloxano
<b>PDMS-DVB:</b>	polidimetilsiloxano/divinilbenzeno
<b>SPME:</b>	microextração em fase sólida
<b>UFMG:</b>	Universidade Federal de Minas Gerais

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi discriminar os diferentes genótipos de pequi por meio da caracterização do perfil dos componentes voláteis do *headspace* da polpa de seu fruto, utilizando cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas. Foram estudados frutos de dezoito populações de pequi coletados na região do Norte de Minas Gerais. A extração dos compostos voláteis dos frutos foi realizada pela técnica de *headspace* empregando fibras de microextração em fase sólida (SPME) para concentração desses compostos. Foram avaliadas três fibras de SPME, quanto à eficiência de extração e a fibra de PDMS-DVB foi escolhida pelo número de compostos extraídos e pela possibilidade de se extrair compostos de diferentes polaridades. A análise de componentes principais (PCA) e a análise de *clusters* foram empregadas para o tratamento dos dados obtidos, possibilitando estabelecer marcadores (dendrolasin, octanoato de etila, 2-octenoato de etila e  $\beta$ -cis-ocimeno) que discriminaram os genótipos de pequi. Os perfis cromatográficos de tais genótipos diferiram quanto ao teor dos compostos voláteis selecionados como marcadores.

Palavras-chave: pequi, *headspace*, SPME, compostos voláteis, GC-MS

## ABSTRACT

The purpose of this work was to discriminate the different pequi tree genotypes characterising the profile of the volatile compounds extracted from the pequi pulp by headspace extraction, using gas chromatography-mass spectrometry. Fruits of eighteen different populations of the pequi tree collected in the northern region of Minas Gerais, were studied. The extraction of the volatile compounds was accomplished through the headspace technique using solid-phase microextraction (SPME) fibers to concentrate these compounds. Three SPME fibers were evaluated on the basis of extraction efficiency and the PDMS-DVB fiber was chosen because of the number of compounds extracted and the possibility of extracting compounds of different polarities. The principal component analysis (PCA) and the cluster analysis were used to treat the data, allowing the establishment of markers (dendrolasin, octanoato de etila, 2-octenoato de etila e  $\beta$ -cis-ocimeno) that discriminated the pequi tree genotypes by the content and presence or absence of these compounds.

Keywords: pequi, headspace, SPME, volatile compounds, GC-MS

## 1 INTRODUÇÃO

O cerrado brasileiro é um bioma único que ocupa aproximadamente 23% do território nacional e mais de 50% do Estado de Minas Gerais. Como consequência de sua larga extensão, ocorre uma grande variabilidade de climas e solos, e, certamente, a presença de uma grande diversidade de tipos e formas de vegetação (RIBEIRO & WALTER, 1998).

A região do cerrado apresenta grande número de espécies frutíferas com frutos comestíveis que são utilizados pela população há muito tempo, conservando, em parte, a cultura alimentar do homem primitivo, ainda que em escala reduzida (BARBOSA, 1996; ALMEIDA, 1998). Os frutos das espécies nativas do cerrado oferecem elevado valor nutricional, além de atrativos sensoriais como cor, sabor e aroma peculiares e intensos, ainda pouco explorados comercialmente (COSTA & VIEIRA, 2004).

O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) é uma espécie arbórea de grande interesse socioeconômico dentre as espécies vegetais ocorrentes no cerrado (LANDA et al., 2000). O fruto do pequi, o pequi, é explorado de forma extrativista pelas populações que vivem nas regiões de cerrado do Brasil, constituindo uma opção importante de renda e alimentação. Na região norte de Minas Gerais, segundo CHÉVEZ POZO (1997) e ALENCAR (2000), a colheita e a comercialização do pequi, durante a safra de verão de dois meses, de dezembro a janeiro, mobilizam 50% da população que vive no campo, representando 54,7% da renda anual do trabalhador rural. Em função dos múltiplos usos do fruto – na culinária, na medicina popular, na agroindústria e na fabricação de cosméticos – e da sua excelente qualidade nutricional e sensorial, o seu interesse comercial está crescendo, haja vista que a comercialização do fruto na Central de Abastecimento do Estado de Minas Gerais em 2007 alcançou 422.263 kg (CEASAMINAS, 2007).

O aroma e o sabor são alguns dos mais importantes critérios de qualidade das frutas e de seus subprodutos (SANTOS et al., 2004). Tais critérios são formados por uma mistura extremamente complexa de inúmeros compostos, em sua maioria, voláteis, que apresentam qualidades de aroma, intensidades e concentrações diferentes. No caso das frutas, os compostos voláteis aromáticos são produzidos por vias metabólicas específicas durante a maturação, a colheita, o período pós-colheita e

o armazenamento, e a sua produção depende de muitos fatores, relacionados à espécie, variedade e tipo de tratamento tecnológico. O conhecimento científico dos compostos voláteis das frutas tropicais ou subtropicais justifica-se pela importância que estes desempenham na sua qualidade e na qualidade de seus subprodutos (NARAIN et al., 2004).

O uso de metabólitos secundários, como os compostos voláteis, pode auxiliar na classificação taxonômica de vegetais (VIEIRA et al., 2001). Em 2007, ROCHA et al. analisaram o perfil de voláteis de mostos de quatro variedades de uva (*Vitis vinifera* L.) e os resultados indicaram que é possível estabelecer marcadores (voláteis) para a caracterização das variedades de mosto. TURA et al. (2004) estabeleceram o perfil volátil de óleos de oliva europeus e verificaram que o caráter varietal do óleo produziu as principais dissimilaridades nesse perfil após análise estatística multivariada por agrupamentos ou *clusters*. TUTINEN et al. (2006) também verificaram diferenças no perfil de voláteis em relação às variedades de espinheiro-marítimo (*Hippophaë rhamnoides* L.) usando, como ferramenta estatística, a Análise de Componentes Principais (PCA). Em 2009, WANG et al. investigaram as características dos voláteis de 50 pêssegos e nectarinas de diferentes bancos de germoplasma e concluíram, após análise estatística multivariada, que a composição de voláteis e o seu conteúdo dependiam da herança genotípica e do banco de germoplasma de que se originavam. Analogamente, as técnicas de microextração em fase sólida (SPME) seguida pela cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) e a PCA permitiram a REIS et al. (2009) designar alguns compostos voláteis como marcadores varietais para a variedade de maçã “Bravo de Esmolfe”.

Uma metodologia comumente utilizada para a extração e concentração de compostos voláteis, a microextração em fase sólida (SPME – *solid-phase microextraction*), desenvolvida em 1990 por ARTHUR e PAULISZYN, reduz o tempo de preparação da amostra e funciona bem em combinação com sistemas de separação e detecção rápidas, como a cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (SONG et al., 1997). A SPME tem sido aplicada na análise de compostos voláteis e não voláteis (ARTHUR & PAWLISZYN, 1990) e para analisar o aroma de frutas como kiwi (WAN et al., 1999), morango (SONG et al., 1998), maçã (SONG et al., 1997), maracujá (NARAIN et al., 2004), framboesa (ANCOS et al., 2000), frutas tropicais, como cupuaçu, cajá, siriguela e graviola (AUGUSTO et al., 2000), além de outros alimentos, como olivas não fermentadas (NAVARRO et al., 2004) e tomate (SONG et

al., 1998). A SPME mostra-se simples, efetiva e rápida, extraindo e transferindo compostos orgânicos voláteis em minutos, portanto, ideal para ser aplicada em situações nas quais se necessita analisar um grande número de amostras.

Os compostos voláteis do fruto do pequi já foram analisados e identificados por alguns autores (PAULA et al, 2000; PASSOS, et al., 2002; DAMIANI, 2006; MAIA et al., 2008), os quais verificaram que o perfil desses compostos do pequi era constituído por ésteres, em sua maioria. Entretanto, a metodologia de extração desses compostos baseava-se na aplicação da hidrodestilação de Clevenger ou da extração e destilação simultâneas (SDE), que são métodos que consomem tempo, grandes volumes de solventes e de amostras. Não havia registros na literatura da aplicação da técnica de SPME para extrair e analisar compostos voláteis do pequi. Até o presente momento, também, não se encontravam registros na literatura do uso do perfil de compostos voláteis para discriminar diferentes genótipos de pequi.

Os objetivos deste trabalho foram:

- desenvolver e otimizar uma metodologia para extração de compostos voláteis da polpa de pequi por microextração em fase sólida (SPME);
- otimizar metodologia analítica de cromatografia a gás para obtenção do perfil de compostos voláteis de diferentes genótipos de pequi;
- separar e identificar compostos voláteis presentes no pequi que possam ser utilizados como marcadores para a caracterização de genótipos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 PEQUI

O pequizeiro (Figura 1) é uma planta nativa do cerrado brasileiro, pertencente à família Caryocaraceae. É também conhecido, de acordo com a região de ocorrência, por pequi, piqui, piquiá-bravo, amêndoa-de-espinho, grão-de-cavalo, pequiá, pequiá-pedra, pequerim, suari, piquiá, piqui-do-cerrado, barbasco e almendro (SANTOS et al., 2004; LEITE et al., 2006). O nome pequi se origina da palavra tupi “pyqui”, em que “py” = casca e “qui” = espinho (SANTOS et al., 2004), devido ao caroço do fruto ser revestido por finos espinhos.

Até 1973, quinze espécies e cinco subespécies de pequizeiro foram descritas (PRANCE & SILVA, 1973), sendo que apenas quatro dessas espécies não ocorrem no Brasil. A espécie de maior presença na região do cerrado é *Caryocar brasiliense* Camb. Sua ocorrência abrange todo o cerrado, sendo encontrada principalmente em regiões de cerradão, cerrado denso, cerrado e cerrado ralo, com distribuição nos Estados da Bahia, Ceará, Distrito Federal, Goiás, Maranhão, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Pará, Piauí, Rio de Janeiro, São Paulo e Tocantins (ALMEIDA et al., 1998).

O pequizeiro é uma planta arbórea, com 6-8 m de altura, podendo superar 10 m, por 6-8 m de diâmetro de copa (SILVA, 1994), apresenta tronco tortuoso de casca espessa e rugosa, cinza escura, fendida; ramos grossos, os superiores angulosos, densamente pilosos, às vezes ferrugíneos (FERRI, 1969).

As folhas do pequizeiro são pilosas e opostas, formadas por três folíolos com as bordas recortadas. As flores são grandes e amarelas, com múltiplos estames e quatro estiletos (DAMIANI, 2006).

O fruto é globoso, do tipo drupóide (6-14 cm de comprimento por 6-20 cm de diâmetro), possui mesocarpo externo coriáceo-carnoso e mesocarpo interno, amarelo-claro, carnoso, que envolve uma camada de espinhos endocárpicos finos e rígidos e amêndoa branca ou semente (SILVA et al., 1992). O pirênio é constituído pelo conjunto mesocarpo interno, endocarpo espinhoso e semente. Os pequis apresentam de 1 a 4

pirênios, sendo mais comuns os que apresentam de um (57%) a dois (31%) (BARRADAS, 1972).

O pequizeiro floresce durante os meses de agosto a novembro, com os frutos iniciando a maturação em meados de novembro, podendo ser encontrados até início de fevereiro (ALMEIDA et al., 1998). Cada planta fornece, em média, até 6 mil frutos ao ano; contudo, a frutificação não é regular, havendo anos de grande produção e anos de produção baixa (BARRADAS, 1972).

Em 2001, um concurso realizado pelo Instituto Estadual de Floresta (MG) elegeu o pequizeiro como “Árvore Símbolo do Estado de Minas Gerais” (SANTOS et al., 2004). Sua importância está expressa pela Portaria Federal 54, de 05 de março de 1987, do antigo Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal (IBDF), hoje Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), que impede o seu corte e comercialização de sua madeira em todo o território nacional. (SANTOS et al., 2004).

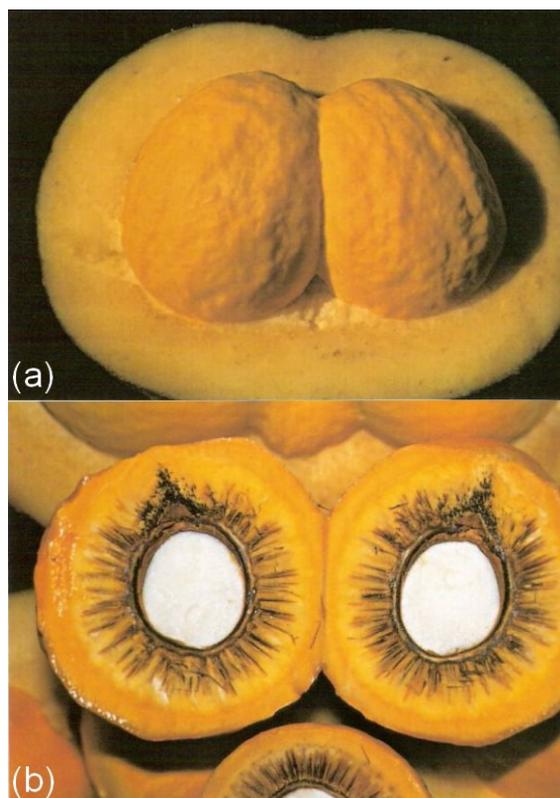


**Figura 1 – Pequizeiro em primeiro plano.** Fonte: <<http://www.panoramio.com/>>

O pequi é considerado uma espécie de interesse econômico, principalmente devido ao uso de seus frutos (Figura 2) na culinária, como fonte de vitaminas e na extração de óleos para a fabricação de cosméticos (SANTOS et al., 2004).

Os frutos são utilizados na alimentação humana e na indústria caseira para extração de óleos e produção de licores. O caroço com a polpa (mesocarpo) é cozido com arroz, feijão, galinha; batido com leite; usado para o preparo de licor e para extração de manteiga (ALMEIDA et al., 1998). O óleo desses frutos tem efeito revigorante, assim é usado no tratamento de bronquites, gripes e resfriados e no controle de tumores (ALMEIDA et al., 1998).

As folhas do pequi são usadas em Minas e Goiás na alimentação do gado bovino, caprino, ovino e, em alguns lugares, das galinhas (KERR et al., 2007). O chá das folhas age como um regulador menstrual (ALMEIDA et al., 1998).



**Figura 2 – Pequi.** (a) Corte transversal do fruto evidenciando as polpas amarelas. (b) Corte transversal da polpa. Fonte: <<http://www.plantasnovaes.com/>>

Na composição centesimal da polpa do pequi, observa-se que em geral a umidade é o componente principal, cujo teor varia de 56,77% (ALMEIDA, 1998) a 65,9% (TACO, 2006). Entretanto, na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos da USP (2008), o teor de umidade é de apenas 48,74%. LIMA et al. (2007) encontraram ainda um valor mais baixo na polpa do pequi, aproximadamente 41,5% de umidade, para frutos coletados no Estado do Piauí. Nos pequis da região de Mambaí (GO) observou-se variação no teor de umidade entre 42,25% e 52,68%, com média de 48,13%, enquanto nos da região de Araguapaz (GO), entre 43,25% e 59,51%, com média de 54,34% (VERA et al., 2007).

ALMEIDA (1998) relata que entre as várias espécies nativas do cerrado brasileiro analisadas (Araticum, Baru, Buriti, Cagaita, Jatobá e Mangaba), o pequi se destaca em relação ao conteúdo de lipídios, apresentando o maior valor (20%) em relação às demais espécies que variaram de 5% a menos de 1%. Na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos da Unicamp (TACO, 2006), o teor de lipídios do pequi fornecido é de 18,0%. VERA et al. (2007) estudaram o teor de lipídios de polpas do pequi das regiões de Araguapaz e Mambaí em Goiás e encontraram teores médios de 20,02% e 18,69%, respectivamente. VILELA (1998), estudando pequis das regiões de Montes Claros e Brasilândia, no estado de Minas Gerais, encontrou valores similares de 20,60% e 26,20%, respectivamente. Já VERA (2004), também em Goiás, observou um menor teor de lipídios, 15,87%. O teor de gordura compara-se ao do abacate, açai e buriti (SANTOS et al., 2004).

Em relação à composição de ácidos graxos, ALMEIDA (1998) observou na polpa do pequi maior porcentagem de ácidos monoinsaturados, com 51%, tendo quase que total participação do ácido oléico e menor contribuição do ácido heptadecenóico; 49% de saturados, cujo principal componente é o ácido palmítico, seguido pelo esteárico e margárico; e cerca de 2% do poliinsaturado linoléico. Em 2006, SEGALL et al. encontraram, no óleo da polpa desse fruto, teores de 442,8 e 487,1 g/kg de ácidos palmítico e oléico, respectivamente, enquanto que os ácidos linoléico (44,3 g/kg) e esteárico (25,8 g/kg) foram encontrados em quantidades bem menores. Na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos da USP (2008), os valores fornecidos para o teor de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados da polpa são 13,18%, 18,92% e 0,46%, respectivamente. Segundo LIMA et al. (2007), na polpa do pequi, pode ser observado o predomínio dos ácidos graxos insaturados com 61,35%, estando o ácido oléico (55,87%) presente em maior concentração. Os ácidos graxos

saturados contribuem com 37,97% de ácidos graxos presentes na polpa, sendo o ácido palmítico (35,17%) o mais encontrado (LIMA et al., 2007). Tanto a polpa como a amêndoa do pequi possuem ácidos graxos importantes para compor uma dieta saudável (LIMA et al., 2007).

As polpas das frutas, de maneira geral, não são consideradas boas fontes protéicas. Em 1998, ALMEIDA encontrou um teor protéico de 2,64% para a polpa do pequi, este ficando atrás apenas do jatobá e do baru, dentre as frutas nativas do cerrado estudadas. Entretanto, observando-se a Tabela de Composição Química dos Alimentos (FRANCO, 1982), vê-se que, dos frutos tropicais mais consumidos, o teor protéico da polpa do pequi - de 3,54 até 4,04% (OLIVEIRA et al., 2006) - só está abaixo do coco da Bahia, que apresenta um teor de 5,5% (OLIVEIRA et al., 2006). Já a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2006) fornece um teor protéico para o pequi de 2,3%. Os teores de proteínas das polpas dos frutos do pequizeiro encontrados por VERA et al. (2007) da região de Araguapaz apresentaram média de 3,89%, e os da região de Mambaí com média de 3,18%. Segundo RAMOS FILHO (1987) e VERA (2004), frutos procedentes de Mato Grosso do Sul e Goiás, respectivamente, apresentaram teores médios menores de proteína, 2,36% e 3,06%. LIMA et al. (2007) obtiveram um valor semelhante (aproximadamente 3%) em frutos do Piauí, embora FERREIRA et al. (1987) haviam obtido um valor menor de 1,61% de proteína em frutos procedentes de Luziânia, Estado de Goiás. Em Minas Gerais, VILELA (1998) obteve valores de proteína entre 4,0% e 6,0%, sendo este último o maior valor já encontrado.

Segundo ALMEIDA (1998), a polpa de pequi apresentou porcentagem alta de fibra bruta, da ordem de 11%. LIMA et al. (2007) relataram ter encontrado um teor de fibra alimentar total de 10,02% para polpas de frutos oriundos do Estado do Piauí. A Tabela Brasileira de Composição de Alimentos da Unicamp (TACO, 2006) fornece um teor de fibra alimentar mais alto de 19,0%. Comparando o teor de fibra das frutas do cerrado, verifica-se que a amêndoa de baru, polpa de jatobá e de pequi apresentaram valores mais elevados que os sete materiais cultivados e utilizados na dieta da população do cerrado (gergelim, goiaba, feijão-fradinho, soja, castanha-do-pará, jaca e amendoim) (ALMEIDA, 1998).

Em 1998, ALMEIDA também obteve teores de carboidratos totais para as frutas nativas do cerrado e os seus resultados indicaram um valor intermediário para a polpa de pequi (19,66%). Já LIMA et al. (2007) obtiveram um valor menor (11,45%). Na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos da Unicamp (TACO, 2006), o teor de

carboidratos fornecido é de 13,0%. Segundo classificação de frutas e hortaliças, apresentada por FRANCO (1999), sob o ponto de vista dietético e dietoterápico, considerando principalmente o seu teor em carboidratos e em calorias, a polpa do pequi inclui-se no grupo C, pois apresenta um teor de carboidratos maior que 10%, sendo classificado no mesmo grupo de vegetais como mandioca, batata inglesa, batata doce, cará e inhame.

ALMEIDA (1998) relata que em 100 g de material analisado, a polpa do pequi com 7,46 mg foi uma das mais ricas em caroteno dentre as frutas nativas do cerrado estudadas, ficando atrás apenas da polpa de buriti. Em 2007, LIMA et al. encontraram um valor de 7,25 mg/100 g de carotenóides totais, concordando com o valor reportado por ALMEIDA (1998). AZEVEDO-MELEIRO & RODRIGUEZ-AMAYA (2004) identificaram que os principais carotenóides do pequizeiro são violaxantina, luteína e zeaxantina, com quantidades menores de  $\beta$ -criptoxantina,  $\beta$ -caroteno e neoxantina. Já RAMOS et al. (2001) verificaram que dos pigmentos extraídos da polpa do pequi foram separados e identificados os carotenóides:  $\beta$ -caroteno,  $\zeta$ -caroteno, criptoflavina,  $\beta$ -criptoxantina, anteraxantina, zeaxantina e mutatoxantina. O valor médio de carotenóides encontrado foi de 231,09  $\mu\text{g/g}$  de polpa crua (RAMOS et al., 2001). Segundo estudos realizados por OLIVEIRA et al. (2006), o teor de carotenóides totais da polpa do pequi variou de acordo com estágio de maturação do fruto, sendo encontrados valores de 6,75 mg/100 g até 11,34 mg/100 g. No mesmo estudo, os autores avaliaram o teor de vitamina A do fruto, sendo reportados valores de  $104.10^3$  até  $190.10^3$  U.I., os quais estão na faixa dos observados por VILELA (1998),  $192,7.10^3$  U.I., e CARVALHO & BURGER (1960),  $200 \times 10^3$  U.I., porém RAMOS et al. (2001) determinaram um teor de vitamina A de 4939 U.I./100g na polpa do pequi. Em geral, a determinação dos valores de vitamina A disponíveis na literatura é baseada na conversão de teores de  $\beta$ -caroteno e de outros carotenos que possuem atividade vitamínica A, cuja determinação utiliza metodologia convencional baseada na espectrofotometria (OLIVEIRA et al., 2006). Sendo assim, é provável que os valores de  $\beta$ -caroteno e vitamina A em polpa de pequi encontrados na literatura estejam superestimados (OLIVEIRA et al., 2006). Apesar disso, o fruto do pequizeiro pode ser considerado uma fonte potencial de vitamina A, sendo que a ingestão diária recomendada pela ANVISA é de 600 mcg de Equivalente de Retinol (RE) para adultos (BRASIL, 2005). O conceito de Equivalente de Retinol (RE = Retinol Equivalent) foi introduzido em 1967 por uma junta da FAO/OMS para expressar a atividade de

vitamina A em uma base comum. Um micrograma de RE é aproximadamente igual a 10 U.I. de vitamina A no caso de um alimento de origem vegetal. Na Tabela de Composição Química dos Alimentos (FRANCO, 1999), o valor encontrado para o teor de retinol do pequi ultrapassa 20.000 mcg/100 g.

Há grande variação nos teores de vitamina C em frutas nativas do cerrado e cultivadas, porém, entre as nativas, sobressai a polpa do pequi, com um teor de 78,72 mg/100 g, seguida pelas polpas de buriti e mangaba (ALMEIDA, 1998). Entretanto, FRANCO (1999) fornece um teor de ácido ascórbico, de aproximadamente 12,0 mg/100 g, bem inferior ao encontrado por ALMEIDA (1998).

Esse fruto também se constitui em fonte potencial de compostos antioxidantes, possuindo 209mg/100g de compostos fenólicos totais, valores superiores aos encontrados na maioria das polpas de frutas consumidas no Brasil, como: açai, goiaba, morango, abacaxi, graviola e maracujá, sendo inferior apenas à acerola e à manga (LIMA et al., 2007). De acordo com KUSKOSKI et al.(2005) observa-se uma correlação direta entre os valores de fenólicos totais e a capacidade antioxidante. ROESLER et al. (2007) estudaram diferentes frações de diversas frutas do cerrado brasileiro e verificaram que os extratos etanólico e aquoso da casca de pequi possuem excelente capacidade para seqüestrar radicais livres, ou seja, atividade antioxidante. Em 2008, ROESLER et al. investigaram componentes polares de um extrato etanólico de pequi por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS) e essa técnica revelou a presença de compostos bioativos importantes e largamente descritos como antioxidantes potentes como ácido gálico, ácido quínico, quercetina e quercetina 3-O-arabinose, o que possivelmente explica sua alta atividade antioxidante.

## 2.2 COMPOSTOS VOLÁTEIS DO PEQUI

PAULA et al. (2000) descreveram a composição química dos óleos essenciais das folhas e frutos de *C. brasiliense*, coletados nas estações seca e chuvosa. Os óleos foram obtidos por hidrodestilação em aparelho do tipo Clevenger e a composição química foi analisada por cromatografia gasosa-espectrometria de massas (GC-MS). Os autores identificaram os componentes majoritários do óleo essencial do fruto e verificaram que o hexanoato de metila era o componente mais abundante, seguido por tigolato de propila, octanoato de etila e pentanoato de metila. Dentre os componentes voláteis mais abundantes do óleo da folha incluíam-se octacosano, heptadecano, dodecanoato de isoamila e geranil acetona.

Em 2002, PASSOS et al., estudaram a composição dos voláteis dos óleos da semente e da folha de pequis provenientes de um período mais chuvoso e outro menos chuvoso, extraíndo os compostos pelo método de hidrodestilação de Clevenger e analisando-os por GC-MS. Esses autores concluíram que o óleo essencial da semente era constituído principalmente por derivados de ácidos graxos, sendo o hexanoato de etila o composto principal identificado, enquanto que o óleo da folha do pequi continha octacosano, heptadecano e hexadecanol, principalmente.

DAMIANI (2006) identificou e averiguou a influência do processamento mínimo sobre o perfil volátil do fruto de pequi, armazenado em diferentes temperaturas. O óleo essencial dos pequis minimamente processados foi extraído por hidrodestilação, em aparelho de Clevenger modificado, o qual foi posteriormente submetido à análise por GC-MS. A autora identificou 7 componentes voláteis principais, em sua maioria ésteres: ácido hexanóico, hexanoato de etila, 2-hexenoato de etila, cis- $\beta$ -ocimeno, octanoato de etila, 2-octenoato de etila e etil decanoato.

MAIA et al. (2008) obtiveram o aroma do pequi por técnica de destilação e extração simultâneas (SDE), usando-se um aparelho de vidro tipo Lickens-Nickerson e, como fase móvel, o pentano. Em seguida, analisou-se o aroma do pequi por GC-MS e sua composição foi identificada com o uso de bibliotecas de referências de substâncias-padrão. Os constituintes voláteis encontrados por MAIA et al. (2008) estão relacionados na **Tabela 1**.

**Tabela 1 – Constituintes voláteis de *Caryocar brasiliense***

<b>Nº</b>	<b>Constituinte</b>	<b>% Relativa</b>
1	1,2-dimetilciclohexano	0,4
2	1-octeno	0,1
3	Butanoato de etila	4,1
4	Álcool tetrahidrofurfurílico	4,3
5	2-metilpropanoato de etila	0,2
6	2-metilbutanoato de etila	0,5
7	Isovalerato de etila	1,0
8	Hexanoato de metila	0,5
9	Ácido 3-metilvalérico	2,6
10	Isovalerato de propila	0,3
11	Hexanoato de etila	52,9
12	Limoneno	0,1
13	Fenilacetaldéido	0,4
14	(E)-2-hexenoato de etila	0,4
15	Butanoato de isopentila	0,1
16	Terpinoleno	0,1
17	Hexanoato de propila	0,5
18	Heptanoato de etila	0,6
19	Undecano	0,1
20	Isobutanoato de isopentila	0,1
21	3-hidroxihexanoato de etila	0,3
22	Hexanoato de isobutila	0,3
23	Benzoato de etila	0,1
24	Ácido caprílico	0,4
25	Octanoato de etila	4,6
26	Dodecano	0,1
27	(E)-2-octenoato de etila	0,2
28	Hexanoato de isopentila	1,0
29	Geraniol	0,1

/continua

**Tabela 1 (Final)**

<b>Nº</b>	<b>Constituinte</b>	<b>% Relativa</b>
30	Safrol	0,1
31	$\alpha$ -copaeno	0,1
32	Decanoato de etila	0,1
33	Tetradecano	0,1
34	$\beta$ -cariofileno	0,1
35	Germacreno D	0,1
36	Pentadecano	0,1
37	(E)- $\beta$ -farneseno	0,1
38	$\delta$ -cadineno	0,1
39	Ácido láurico	0,6
40	Hexadecano	0,4
41	Heptadecano	0,2
42	2,6,10-trimetildodecano	0,1
43	Ácido mirístico	0,5
44	Octadecano	0,4
45	14-metilpentadecanoato	0,1
46	Ácido palmítico	0,9
47	Miristato de butila	0,2
48	Palmitato de etila	0,1
49	Eicosano	0,2
50	Heneicosano	0,3
51	Palmitato de butila	3,7
52	Docosano	0,7
53	Ácido esteárico	0,7
54	Tricosano	1,1
55	Estearato de isobutila	2,6
56	Tetracosano	1,6
57	1-eicosanol	0,2
58	Pentacosano	2,1
59	4-metildocosano	0,1
60	Hexacosano	2,1

## 2.3 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS

Os compostos voláteis se inserem em classes altamente diversificadas, e quase todas estão presentes no alimento em concentrações extremamente baixas. As dificuldades encontradas em sua análise qualitativa e/ou quantitativa estão baseadas nessas características.

Na análise do aroma de um alimento, a seleção dos analitos a serem determinados e, portanto, o estágio de preparação da amostra, ou da extração dos compostos voláteis da matriz, é absolutamente crucial para o sucesso de toda a análise (SIDES et al., 2000).

As diferentes técnicas de amostragem oferecem um número de vantagens individuais, porém também possuem limitações específicas (SIDES et al., 2000).

Muitos métodos são empregados para análise de compostos voláteis presentes nos alimentos (MATA et al., 2004). Com o objetivo de se desenvolver um método prático e confiável para a análise de matrizes complexas, como, por exemplo, os alimentos, inúmeros métodos de preparação da amostra foram desenvolvidos, incluindo destilação a vapor, extração com solventes orgânicos, surfactantes e fluidos supercríticos, extração em fase sólida e destilação e extração simultâneas (SDE) (KATAOKA et al., 2000; SIDES et al., 2000).

A hidrodestilação de Clevenger é um processo simples e amplamente utilizado para a extração de óleos essenciais de matrizes vegetais em escala laboratorial, como o pequi (PAULA et al., 2000; PASSOS et al., 2002; DAMIANI, 2006), a guabiroba (VALLILO et al., 2008), a mangaba (SAMPAIO & NOGUEIRA, 2006) e pêssegos e nectarinas (EDUARDO et al., 2010). Essa técnica de extração é baseada na imersão em água a matriz a ser tratada e o aquecimento, até a fervura, provoca a formação de vapor, o qual arrasta os compostos mais voláteis; após condensação, estes compostos separam-se da água por decantação (DAMIANI, 2006). Suas principais desvantagens residem no fato de que a hidrodestilação requer uma quantidade relativamente grande de amostra e de que alguns componentes voláteis são perdidos devido à alta temperatura de extração.

A extração e destilação simultâneas (SDE), usando um aparato de Lickens–Nickerson, permite a extração de grandes quantidades dos principais compostos

voláteis da matriz a ser analisada. Tal técnica tem sido utilizada para permitir o estudo da composição de voláteis de matrizes como o pequi (MAIA et al., 2008), suco de laranja (MATTHEWS & WEST, 1993), manga (TORRES et al., 2007) e damasco (MAJOROS et al., 2008). Entretanto, segundo GARCIA-ESTEBAN et al. (2004), o perfil de voláteis obtido usando esse método não apresenta muitos dos compostos extraídos usando as técnicas de alto vácuo, *purge-and-trap* ou microextração em fase sólida (SPME). Esse método, também, requer concentração posterior usando uma coluna Kuderna-Danish. Além disso, grandes quantidades de amostra são requeridas (GARCIA-ESTEBAN et al., 2004).

Os métodos tradicionais de extração de compostos voláteis são tediosos e consomem tempo de análise, requerendo grandes volumes de amostras e solventes (KATAOKA et al., 2000). Além disso, artefatos podem ser introduzidos de impurezas nos solventes ou através de decomposição da matriz ou dos próprios compostos do aroma durante a amostragem com essas técnicas (KATAOKA et al., 2000).

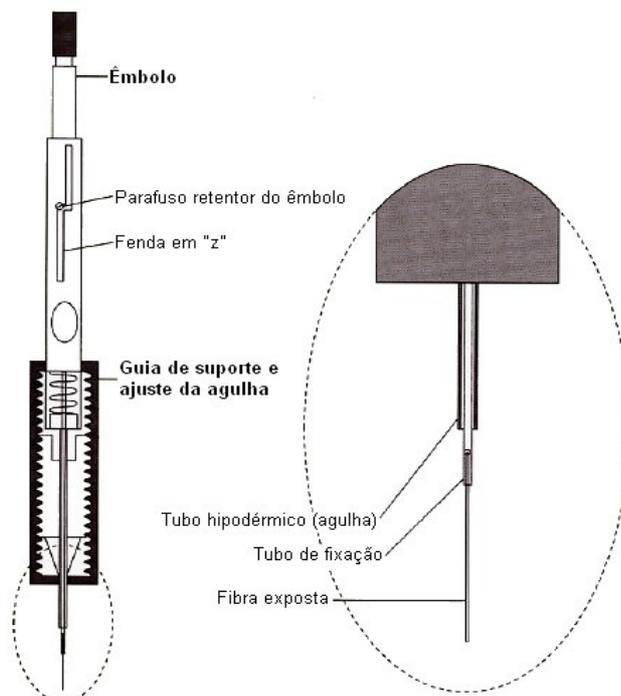
A amostragem por *headspace* e as técnicas de *purge-and-trap* são mais simples, menos laboriosas, mais rápidas e não se utilizam de solventes (IBAÑEZ et al., 1998).

Os méritos da amostragem em *headspace* para recuperação de compostos voláteis associados com aroma foram reconhecidos há muito tempo (BADINGS & JONG, 1984). O procedimento de *headspace* original envolveu uma recuperação estática na qual a amostra era equilibrada em um recipiente lacrado a uma temperatura controlada e a amostra do *headspace* era retirada por um septo (SIDES et al., 2000). O procedimento de *headspace* dinâmico (denominado *purge-and-trap*) envolve a passagem de um gás inerte pela amostra, recolhendo dessa os seus componentes voláteis.

A técnica de microextração por fase sólida (SPME), desenvolvida em 1990 por ARTHUR & PAULISZYN, é utilizada na extração e concentração rápida de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis sem a utilização de solventes (ARAÚJO, 2004).

O dispositivo básico de SPME consiste de um bastão de fibra ótica, de sílica fundida (FS) de 100 µm de diâmetro, com 10 mm de comprimento e recoberto com um filme fino de um polímero (e.g., polidimetilsiloxano = PDMS, poliacrilato = PA ou Carbowax = CW) ou de um sólido adsorvente (e.g., carvão ativo microparticulado = Carboxen) (VALENTE & AUGUSTO, 2000). A Figura 3 ilustra uma fibra comercial em que o recobrimento, ou filme extrator, possui espessura de 100 µm.

Em uma extração por SPME, o transporte dos analitos da matriz para dentro do recobrimento da fibra inicia-se tão logo a fibra recoberta tenha sido colocada em contato com a amostra (PAWLISZYN, 1997). Para sejam extraídos os compostos a serem analisados, as moléculas do analito têm que vencer resistências a transferências de massa, até que se estabeleça um equilíbrio de partição (no caso de recobrimentos poliméricos líquidos) ou de adsorção (em recobrimentos sólidos) dos compostos do analito, entre a fibra e o meio que a envolve (VALENTE & AUGUSTO, 2000).



**Figura 3 - Dispositivo da fibra de SPME**

Três tipos de extração básicos podem ser realizados usando SPME: extração direta, indireta por membrana e *headspace*. A escolha do modo de extração depende do objetivo da análise, do tipo de composto a ser analisado e das características da matriz. No modo de extração direta, a fibra recoberta é inserida dentro da amostra e os analitos são transportados diretamente da matriz da amostra para a fase extratora (PAWLISZYN, 1997). Em geral, esse modo de extração é mais sensível para analitos predominantemente presentes em amostras líquidas (KATAOKA et al., 2000). Entretanto, a SPME direta não é aplicável a matrizes aquosas contendo particulados e a matrizes sólidas (VALENTE & AUGUSTO, 1999). No caso da extração por SPME indireta através de membrana, é usada uma membrana como barreira à penetração de substâncias indesejáveis de amostras muito contaminadas. Na extração por

*headspace*, a fibra é inserida na fase de vapor acima da amostra e os analitos necessitam ser transportados através da barreira do ar antes de atingirem o recobrimento. O equilíbrio de partição ou adsorção dos analitos ocorre entre a fase orgânica (recobrimento) da fibra e a fase de vapor acima da amostra líquida ou sólida (ARAÚJO, 2004).

A escolha do modo de amostragem tem um impacto muito significativo na cinética de extração (PAWLISZYN, 1997). Para analitos mais voláteis, o método de extração por *headspace* deve ser escolhido por apresentar maior rapidez em estabelecer o equilíbrio. Esse método pode ser aplicado, em geral, para analitos de média a alta volatilidade e essa aplicação pode ser estendida a semivoláteis e analitos fortemente ligados à matriz pelo aumento da temperatura de extração (PAWLISZYN, 1997). Além disso, a técnica permite que o processo de extração ocorra a temperaturas mais baixas, reduzindo a probabilidade de alterações na composição de voláteis da matriz.

Diversos tipos de fibras com certo grau de seletividade encontram-se disponíveis comercialmente (Tabela 2).

**Tabela 2 – Algumas fibras de SPME disponíveis comercialmente, suas propriedades e aplicações**

Fibras / Tipos de Revestimento	Espessura da Cobertura	Polaridade	Estado Físico	Aplicações	Referências
Poliacrilato (PA)	85 µm	Polar	Líquido (Homogêneo)	Semivoláteis (PM 80-300)	AUGUSTO et al. (2000); FONSECA et al. (2008)
Polidimetilsiloxano (PDMS)	7 µm 30 µm 100 µm	Apolar	Líquido (Homogêneo)	Voláteis (PM 60-275)	ANCOS et al. (2000); AUGUSTO et al. (2000)
Carbowax-divinilbenzeno (CW-DVB)	65 µm	Polar	Sólido-Líquido (Heterogêneo)	Alcoóis e compostos polares (PM 40-275)	AUGUSTO et al. (2000); NAVARRO et al. (2004)
Carboxen-polidimetilsiloxano (CAR-PDMS)	75 µm 85 µm	Semipolar	Sólido-Líquido (Heterogêneo)	Gases e compostos de baixo peso molecular (PM 30-225)	AUGUSTO et al. (2000); NAVARRO et al. (2004)
Polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB)	60 µm 65 µm	Semipolar	Sólido-Líquido (Heterogêneo)	Voláteis, aminas e compostos nitroaromáticos (PM 50-300)	KAFKAS et al. (2005); NAVARRO et al. (2004)
Divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (DVB-CAR-PDMS)	50/30 µm	Semipolar	Sólido-Líquido (Heterogêneo)	Flavors (voláteis e semivoláteis, C <sub>3</sub> -C <sub>20</sub> ) (PM 40-275)	NAVARRO et al. (2004); CEVA-ANTUNES et al. (2006)

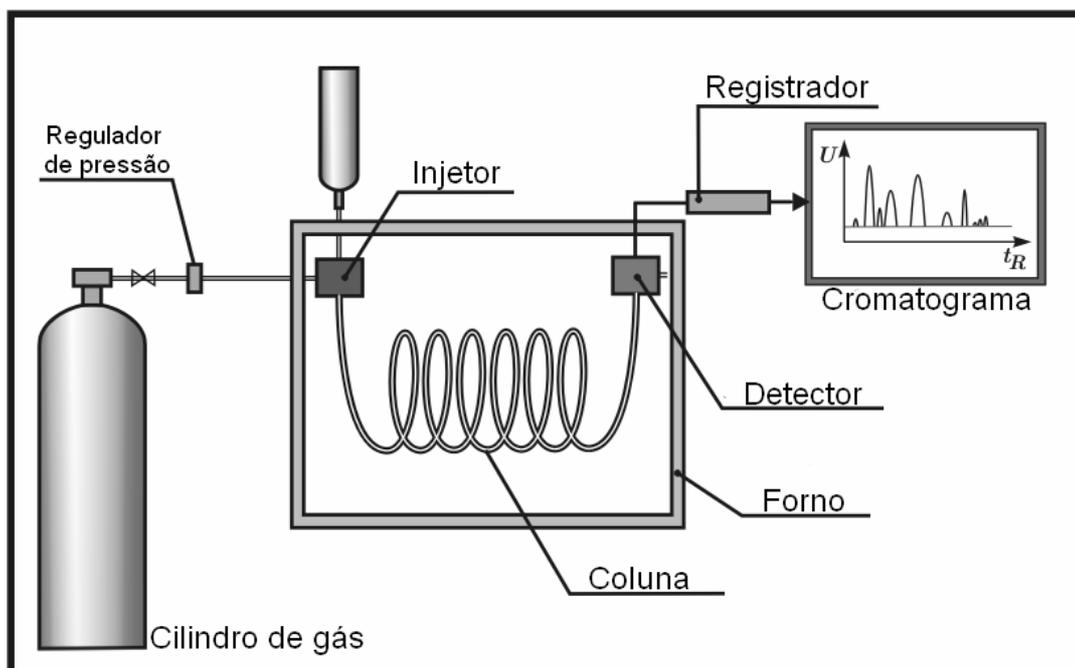
## 2.4 CROMATOGRAFIA A GÁS/ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica denominada de “Cromatografia a Gás”, “Cromatografia de Fase Gasosa” ou, simplesmente, “Cromatografia Gasosa”. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa) (COLLINS et al., 1997).

A cromatografia a gás foi introduzida em 1952 por James e Martin e atualmente é um dos procedimentos mais utilizados nos laboratórios modernos, pois, devido à sua excelente sensibilidade e alto poder de resolução, torna possível a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra (CECCHI, 2003; COLLINS et al., 1997). Dependendo do tipo de substância analisada e do detector empregado, sua alta sensibilidade permite que se possam detectar substâncias até cerca de  $10^{-12}$  g. Essa sensibilidade faz com que haja necessidade de apenas pequenas quantidades de amostra, o que em certos casos, é um fator crítico e limita a utilização de outras técnicas (COLLINS et al., 1997). Por possuir maior velocidade e menor resistência ao fluxo, a fase móvel gasosa permite que o equilíbrio entre os solutos da amostra e as duas fases aconteça mais rapidamente e, também, a utilização de colunas mais longas, possibilitando um maior número de pratos teóricos (CECCHI, 2003).

Entretanto, essa técnica possibilita somente a análise de componentes voláteis, termicamente estáveis ou que se tornem voláteis através de alguma reação de derivação, o que torna então a preparação da amostra um pouco mais laboriosa, aumentando o tempo de análise.

A fase móvel é um gás (hélio, hidrogênio ou nitrogênio), enquanto a fase estacionária é um líquido de alto ponto de ebulição que envolve o material sólido inerte (ARAÚJO, 2004). A fase estacionária é “empacotada” em uma coluna de metal ou de vidro, a qual é colocada dentro do forno do cromatógrafo, onde a temperatura é termostaticamente controlada (ARAÚJO, 2004). O esquema básico de um cromatógrafo a gás é mostrado na Figura 4.



**Figura 4 – Esquema de cromatógrafo a gás**

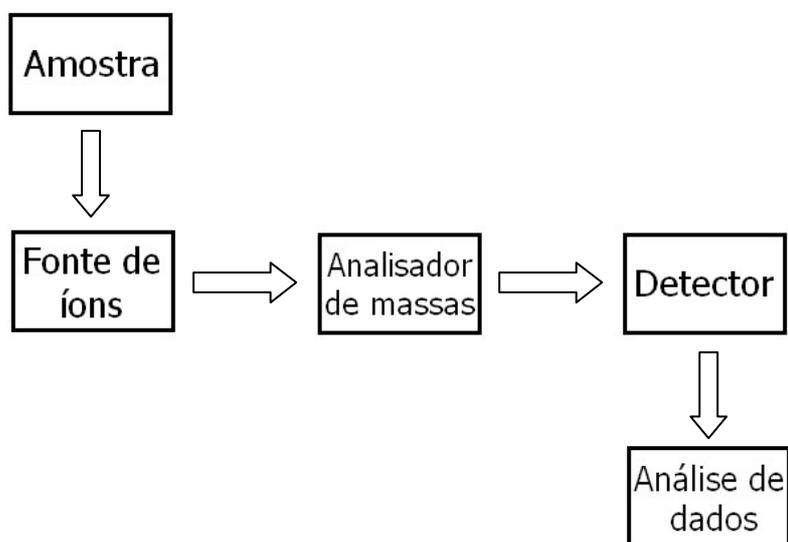
A amostra é injetada na coluna contendo a fase estacionária. A temperatura do bloco injetor deve ser suficientemente elevada para permitir completa vaporização dos componentes da amostra (ARAÚJO, 2004). Isso permite que estes sejam carreados pelo gás de arraste para a coluna, a qual é também mantida à temperatura elevada (ARAÚJO, 2004).

Os componentes vaporizados saem da coluna na ordem inversa de sua afinidade pela fase estacionária, isto é, os componentes com alta afinidade pela fase estacionária ficam mais tempo retidos na coluna e são os últimos a deixá-la. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias (COLLINS et al., 1997).

A função do detector é localizar nas dimensões de espaço e tempo, as posições dos componentes de uma mistura que foi submetida a um processo cromatográfico e, assim, permitir que seja observada como foi realizada a separação. Os detectores disponíveis para a cromatografia gasosa podem ser classificados em detectores universais, os quais geram sinal para qualquer substância eluída; detectores seletivos, que detectam apenas substâncias com determinada propriedade físico-química e detectores específicos, os quais detectam substâncias que possuam determinado

elemento ou grupo funcional em suas estruturas. Podem ser citados como exemplos desses detectores o detector por ionização em chama e por condutividade térmica, os quais são universais; o detector por captura de elétrons, o qual é seletivo e o fotométrico de chama, que se classifica como detector específico. Caso haja interesse em identificar compostos, o cromatógrafo a gás pode estar acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS), o qual é também um detector universal (COLLINS et al., 1997).

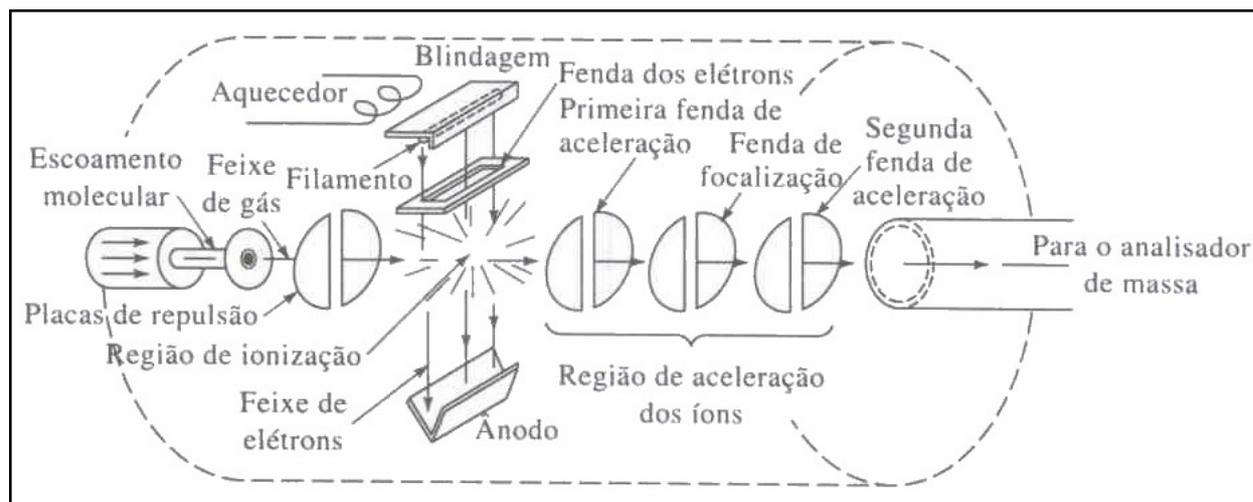
A técnica de espectrometria de massas consiste na ionização de um composto, seguida pela separação de seus íons na base massa/carga e o registro na forma de um espectro do número de íons que corresponde a cada “unidade” de massa/carga ( $m/z$ ). O diagrama de blocos abaixo (Figura 5) apresenta o princípio de funcionamento de um espectrômetro de massas. Basicamente, o espectrômetro de massas consta de um gerador de íons ou câmara de ionização, uma câmara onde ocorre a separação dos mesmos e um sistema para a detecção dos íons e interpretação dos dados obtidos.



**Figura 5 – Diagrama em blocos de um espectrômetro de massas**

A ionização das moléculas da amostra acontece na câmara de ionização e é feita principalmente por impacto de elétrons (EI) ou ionização química (CI) (COLLINS et al., 1997). Na técnica muito usada no impacto de elétrons (EI), por exemplo, o

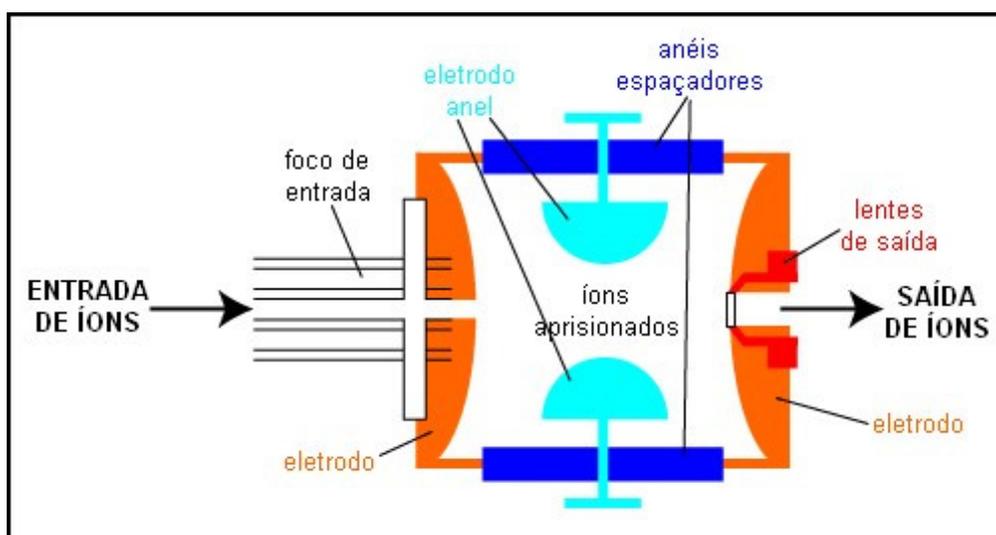
espectrômetro de massas bombardeia com um feixe de elétrons de alta energia, geralmente de 70 eV, moléculas da amostra que se encontram na fase gasosa provocando a ionização por ejeção ou captura de elétron, bem como algum grau de fragmentação das mesmas (Figura 6). Às vezes, o íon molecular formado é instável sob as condições de impacto eletrônico e, neste caso, emprega-se a ionização química (COLLINS et al., 1997).



**Figura 6 – Esquema de um dispositivo de ionização de elétrons**

Quando formados, os íons deixam a câmara de ionização e entram em outro compartimento, também chamado de analisador de massas, o qual separa tais íons de acordo com a razão  $m/z$ , através da imposição de um campo elétrico ou magnético externo, com a finalidade de se gerar um espectro. Existem tipos diferentes de analisadores, com características próprias (SILVERSTEIN et al., 2006). No analisador de massas do tipo quadrupolo *ion-trap* (Figura 7), os íons são sujeitos a forças tridimensionais aplicadas por um campo elétrico e aprisionados ou capturados dentro de um sistema constituído por três eletrodos (um eletrodo anel e dois outros eletrodos nas extremidades). Um espectro de massas é produzido fazendo a varredura das voltagens aplicadas para ejetar íons de razão  $m/z$  crescente, seqüencialmente, através de uma abertura em uma das extremidades para a detecção.

O acoplamento de um espectrômetro de massas a algum tipo de instrumento cromatográfico, como um cromatógrafo a gás (GC-MS), é comum. Os espectrômetros de massas são muito úteis na análise de compostos cujo espectro de massas é conhecido e na análise de compostos de estrutura completamente desconhecida (SILVERSTEIN et al., 2006). No caso de compostos conhecidos, uma busca computadorizada compara o espectro de massas do composto em questão com uma biblioteca de espectros de massas (SILVERSTEIN et al., 2006).



**Figura 7 – Esquema de um analisador de massas do tipo *ion-trap***

## 2.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS E ANÁLISE DE AGRUPAMENTOS

Devido ao grande número de variáveis envolvidas na medida e no controle de qualidade dos alimentos, técnicas estatísticas são utilizadas para identificar e quantificar os fatores que causam influência significativa sobre os resultados dos experimentos (TADINI et al., 1998). Entre os métodos de análise estatística multivariada mais aplicados nessa direção está a Análise de Componentes Principais (PCA), a qual foi introduzida por Karl Pearson em 1901 e está fundamentada no artigo de Hotelling de 1933 (MINGOTI, 2005). A PCA é usada abundantemente em todas as formas de análise – da neurociência até a computação gráfica – porque é um método simples, não-paramétrico, para extrair informação relevante de um conjunto de dados confuso (SHLENS, 2005).

O objetivo principal da PCA é o de explicar a estrutura de variância e covariância de um vetor aleatório, composto de  $p$  variáveis aleatórias, através da construção de combinações lineares das variáveis originais (MINGOTI, 2005). Essas combinações lineares são chamadas de componentes principais e não são correlacionadas entre si (MINGOTI, 2005). Os componentes principais são ordenados de maneira que o primeiro componente apresente a maior quantidade de variação, o segundo apresente a segunda maior quantidade de variação, e o terceiro, a terceira maior quantidade de variação e assim por diante. Uma vez que a ordenação dos componentes principais é conhecida, a geometria simples permite expressar os valores de amostras individuais em termos dos componentes principais como somas lineares dos dados originais multiplicados por um coeficiente que descreve o componente principal. Esses novos valores são conhecidos como escores e cada amostra terá um escore para cada componente.

Os componentes principais são individualmente responsáveis pela variância das observações, e neste sentido, representam-nas mais claramente. Geralmente, grande parte da variância dos dados é explicada por um número reduzido de componentes, sendo possível descartar os restantes sem grande perda de informação (MARQUES, 2005).

De fato, o método de PCA mostra-se uma técnica excelente de redução linear de dimensão, relativa ao erro quadrático médio. Tal redução é vantajosa para

compressão, visualização dos dados, redução do cálculo necessário e em fases de processamento posteriores (MARQUES, 2005).

A Análise de Agrupamentos ou *Clusters*, utilizada pela primeira vez por Tyron (1939), tem como objetivo dividir os elementos da amostra, ou população, em grupos de maneira tal que os elementos pertencentes a um mesmo grupo sejam similares entre si com respeito às variáveis (características) que neles foram medidas, e os elementos em grupos diferentes sejam heterogêneos em relação a estas mesmas características (MINGOTI, 2005). Busca-se uma partição dos dados, na qual cada objeto pertence a um único *cluster* ou agrupamento e a completa coleção de agrupamentos contém todos os objetos (EVERITT et al., 2001).

Obtém-se uma matriz  $n \times p$  de dados multivariados, contendo os valores das variáveis descrevendo cada objeto a ser agrupado e, em algumas técnicas de análise, essa matriz é convertida em uma matriz  $n \times n$  de similaridades, dissimilaridades ou distâncias entre os objetos.

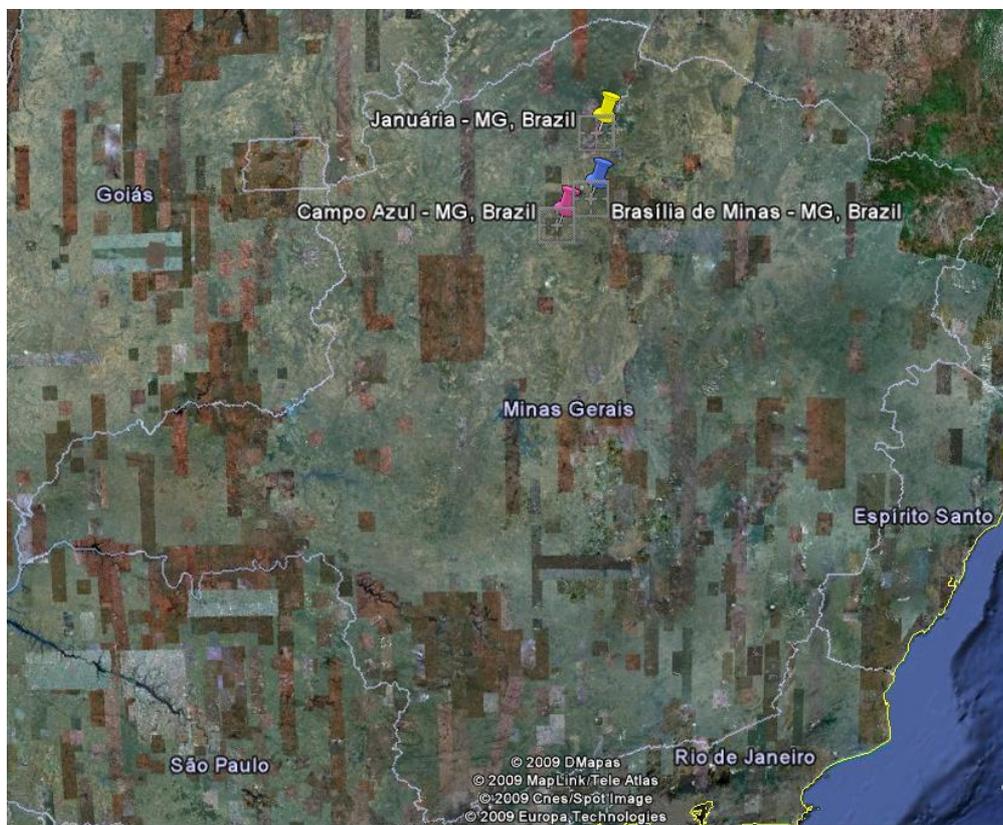
A Análise de *Clusters* não faz suposições com relação ao número de grupos ou às suas estruturas, não há classes pré-definidas; o agrupamento é feito com base nas similaridades ou dissimilaridades. Em resumo, ela tem como objetivo básico descobrir os agrupamentos naturais das variáveis.

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 MATERIAL

#### 3.1.1 Amostras

Foram utilizadas amostras de pequi, de diferentes genótipos (Tabela 3), provenientes da região da sub-bacia do rio dos Cochos, Norte de Minas Gerais (Figura 8).



**Figura 8 – Municípios do Norte de Minas Gerais onde foram realizadas as coletas das amostras**

**Tabela 3 – Genótipos de pequi provenientes do Norte de Minas Gerais**

Nº	Genótipos de pequi	Características
1	Angical	Encontrada no município de Brasília de Minas; possui coloração alaranjada muito intensa e considerado muito saboroso pelos agricultores.
2	Ary	Encontrada no município de Januária, comunidade rural de sambaíba, com espessura de polpa avantajada, próxima a 1 cm.
3	BJ I	
4	BJ II	Encontradas no município de Januária, comunidade rural de Bom Jantar.
5	BJ VI	
6	CAM I	
7	CAM II	Encontradas no município de Campo Azul, região onde se encontra o pequi com maior espessura de polpa.
8	CAM III	
9	CAM IV	
10	Gera	Encontrada no município de Januária, comunidade Rural de Roda D'Água. Pequi considerado de sabor agradável e com boa espessura de polpa.
11	Milorde	Encontrada no município de Januária, na comunidade de Pedras. Pequi considerado saboroso.
12	MV X	
13	MV XII	Encontradas no município de Januária, comunidade de Morro Vermelho.
14	MV XVII	
15	S I	
16	S IV	Encontradas no município de Januária, comunidade rural de sambaíba. O pequi do genótipo Tanasio é considerado um dos mais saborosos da região.
17	S XVIII	
18	Tanasio	

### 3.1.2 Fibras SPME

Três fibras de microextração em fase sólida foram avaliadas com relação à extração de compostos voláteis, como se segue:

- a) Fibra de Polidimetilsiloxano (PDMS), 100  $\mu\text{m}$  (SUPELCO 57324-U).
- b) Fibra de Carboxen/Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS), 75  $\mu\text{m}$  (SUPELCO 57324-U).
- c) Fibra de Polidimetilsiloxano/Divinilbenzeno (PDMS/DVB), 65  $\mu\text{m}$  (SUPELCO 57324-U).

A escolha das fibras de SPME a serem avaliadas foi feita baseando-se em estudos nos quais se utilizaram dessa técnica para a extração de compostos voláteis em frutas e outros vegetais (WAN et al., 1999; SONG et al., 1998; SONG et al., 1997; NARAIN et al., 2004; ANCOS et al., 2000; AUGUSTO et al., 2000; NAVARRO et al., 2004; SONG et al., 1998) e, também, por apresentarem diferenças na polaridade de seu recobrimento e na capacidade de retenção de compostos.

### 3.1.3 Equipamentos

As análises foram realizadas por cromatógrafo a gás Trace GC Ultra (Thermo Scientific, San Jose, CA) acoplado a espectrômetro de massas Polaris Q (Thermo Scientific, San Jose, CA) com analisador do tipo *ion-trap*, instalado no Laboratório de Espectrometria de Massas do Departamento de Química - UFMG. A identificação dos compostos voláteis foi baseada nos espectros de massas obtidos por ionização por elétrons a 70 eV de  $m/z$  34 a 400. Os espectros de massas foram comparados com dados da biblioteca NIST do equipamento.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Metodologia de pré-extração da amostra

As amostras de pequi foram acondicionadas em freezer até o momento da análise, quando então foram descongeladas e delas foi extraída a polpa, através de cortes finos, realizados manualmente, com auxílio de facas.

### 3.2.2 Metodologia de coleta dos compostos voláteis

O condicionamento das fibras de SPME (PDMS, CAR/PDMS, PDMS/DVB) foi realizado no injetor do cromatógrafo, de acordo com recomendações do fabricante.

Em cada extração, aproximadamente 2,0 g da polpa do pequi foram pesados e colocados em frascos de *headspace*. Os frascos foram lacrados com lacre de alumínio e septo de borracha. O sistema foi submetido a testes com diferentes temperaturas (na faixa de 30 a 70°C) e diferentes tempos (na faixa de 10 a 40 minutos). O objetivo dos testes era determinar as condições ideais para atingir o equilíbrio da partição dos analitos entre a amostra e o *headspace* as quais originariam maior recuperação dos compostos após a análise cromatográfica. Foram utilizados como parâmetros para os testes a soma das áreas dos picos cromatográficos, o número de picos e o perfil dos cromatogramas obtidos. A escolha das temperaturas e tempos de extração a serem testados foi baseada em estudos anteriores os quais envolveram pesquisas de compostos voláteis em frutos e outros vegetais (AUGUSTO et al., 2000; IBAÑEZ et al., 1998; ANCOS et al., 2000; RIU-AUMATELL et al., 2004; NAVARRO et al., 2004).

Realizou-se um aquecimento de 10 minutos a 60° C em cada amostra antes da exposição da fibra. Após esse período de aquecimento, a fibra de SPME (PDMS, CAR/PDMS, PDMS/DVB) foi exposta à fase gasosa acima da polpa do pequi, nos frascos de *headspace*, a 60° C por 30 minutos (condições de temperatura e tempo estabelecidas durante os testes). Essas condições de extração também foram adotadas em estudos realizados por AUGUSTO et al. (2000) e IBAÑEZ et al. (1998). Em seguida, a fibra foi deixada inserida no injetor do cromatógrafo a 250° C, por 10 minutos, para dessorção dos voláteis coletados.

### 3.2.3 Metodologia de análise cromatográfica

As condições foram definidas para o cromatógrafo a gás durante as análises: temperatura do injetor, 250° C; injeção em modo *splitless*; *splitless* time, 5 minutos; temperatura da fonte de íons, 200° C; temperatura da interface, 275° C; aquecimento com temperatura programada (40° C por 5 minutos, em seguida, um gradiente de 2,5° C/min até 125° C e depois 10° C/min até 245° C, temperatura na qual manteve-se a isoterma por 3 minutos) . A coluna cromatográfica utilizada foi a coluna capilar TR-1MS

(100% dimetilpolisiloxano; 30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25  $\mu$ m), com gás hélio como gás de arraste a um fluxo constante de 1 mL/min.

A identificação dos componentes do *headspace* da polpa de pequi foi realizada por comparação dos índices de retenção relativos com os da literatura (MAIA et al., 2008), e dos espectros de massas presentes nas bibliotecas NIST/EPA/NIH (2005). Os índices de retenção relativos foram calculados por meio da injeção e co-injeção de uma mistura de hidrocarbonetos, de C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub> e com aplicação da equação de Van den Dool e Kratz (BABUSHOK et al., 2007).

O índice RSI que consiste em um fator numérico de comparação entre um composto desconhecido e compostos da biblioteca de espectros de massas, foi fornecido pela procura nas bibliotecas NIST/EPA/NIH (2005), e usado na identificação dos compostos voláteis, sendo considerado como satisfatório um valor superior a 600.

### 3.2.4 Análise estatística

Os valores de tempo de retenção, relação sinal/ruído (SN) e intensidade dos picos foram retirados do programa Xcalibur 1.4 da Thermo Electron Corporation e transferidos para o Microsoft Office Excel 2007. Neste programa, foi realizada a seleção dos picos, tomando somente aqueles com valor de SN maior que 50, para todas as amostras. Em seguida, foi obtido o valor médio dos tempos de retenção de cada amostra. A cada tempo de retenção foi relacionado um composto, baseando-se nos espectros de massa e nos índices de retenção. Foi produzida, então, uma tabela, com as amostras nas linhas e os compostos nas colunas e no interior da matriz foram colocadas as intensidades relativas dos picos, obtidos na análise cromatográfica. Os dados da tabela foram transferidos para o programa estatístico Statistica 8, no qual foram realizadas as análises de componentes principais e de *clusters*.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 AVALIAÇÃO DAS FIBRAS DE SPME

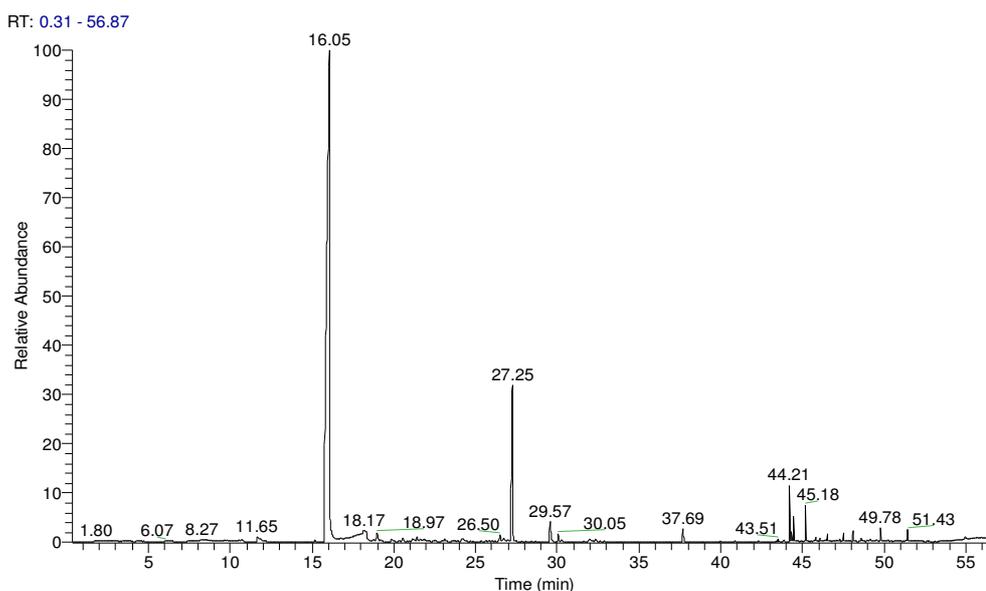
As fibras de microextração em fase sólida (SPME), PDMS, CAR/PDMS e PDMS/DVB, foram avaliadas quanto ao número de compostos extraídos do *headspace* da polpa de pequi, a soma das áreas dos picos obtidos no cromatograma e o perfil do mesmo. Neste teste, foi utilizada apenas um genótipo de pequizeiro (S I), escolhida aleatoriamente dentre os genótipos disponíveis para estudo e a análise cromatográfica foi realizada em triplicata.

#### 4.1.1 Fibra de PDMS

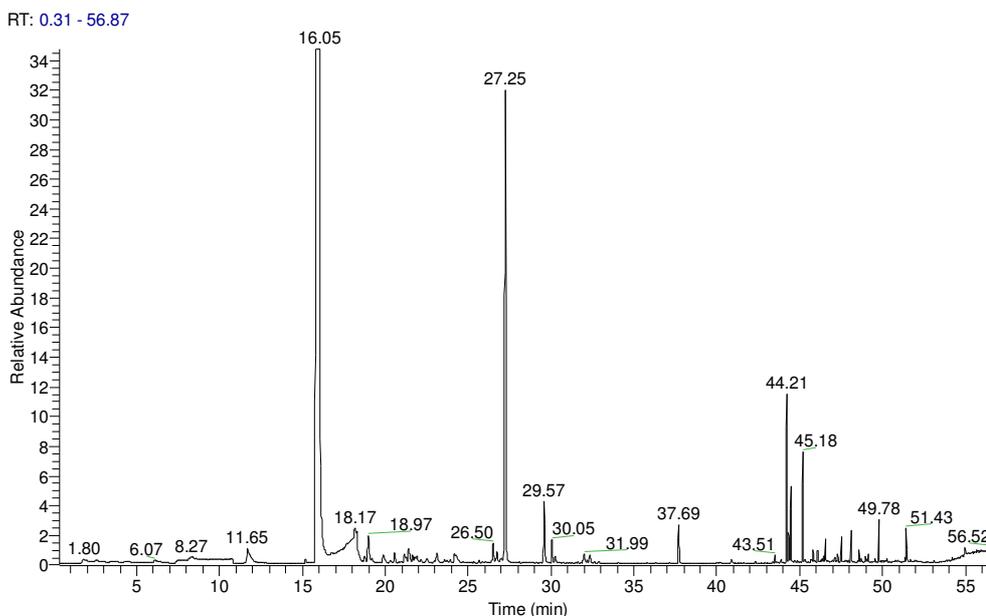
Foi realizada a análise do perfil de voláteis da polpa do pequi utilizando a fibra de SPME, Polidimetilsiloxano (PDMS). Por ser uma fibra não polar de única fase (recoberta apenas por um polímero), compostos de baixa polaridade são extraídos. Na análise cromatográfica dos compostos voláteis do *headspace* da polpa do pequi extraídos pela fibra de PDMS, foram identificados 26 compostos (Figura 8).

Alguns compostos voláteis encontrados nessa análise cromatográfica (Tabela 4) estão de acordo com os compostos previamente identificados por outros autores (DAMIANI, 2006; MAIA et al., 2008). Dentre esses destacam-se hexanoato de metila, hexanoato de etila, (E)-2-hexenoato de etila,  $\beta$ -cis-ocimeno, hexanoato de propila, 2-octenoato de etila, hexanoato de isopentila, decanoato de etila e hexadecanoato de etila (DAMIANI, 2006; MAIA et al., 2008). Entretanto, uma grande parte desses compostos ainda não havia sido identificada na polpa do pequi em estudos anteriores, são eles: ocimeno, hexanoato de isopropila, 2-metildecano, butanoato de 3-metilbutila, 2,3,5,8-tetrametildecano, heptanoato de etila, octanoato de metila, hexanoato de 2-etilbutila, 2,4-decadienoato de etila, dedrolasin, decanoato de butila, 3-nonil-ciclohexeno, dodecanoato de etila, tetradecanoato de etila e (E)-9-octadecenoato de etila.

Além disso, pela análise do cromatograma, foi observada a presença de um composto com um tempo de retenção de 46,54 minutos. Esse não foi relacionado a um composto presente na biblioteca de espectros de massas com probabilidade aceitável ou RSI elevado (superior a 600) e nenhum dos compostos relacionados na biblioteca obteve índice de retenção (IR) semelhante ou próximo. O espectro de massas do composto desconhecido está representado na Figura 9. O composto relacionado pela biblioteca que apresentou espectro mais semelhante foi o 2-butil-5-hexil-octahidro-1 H-indeno (Figura 10), porém, os índices de retenção foram diferentes.



(a)



(b)

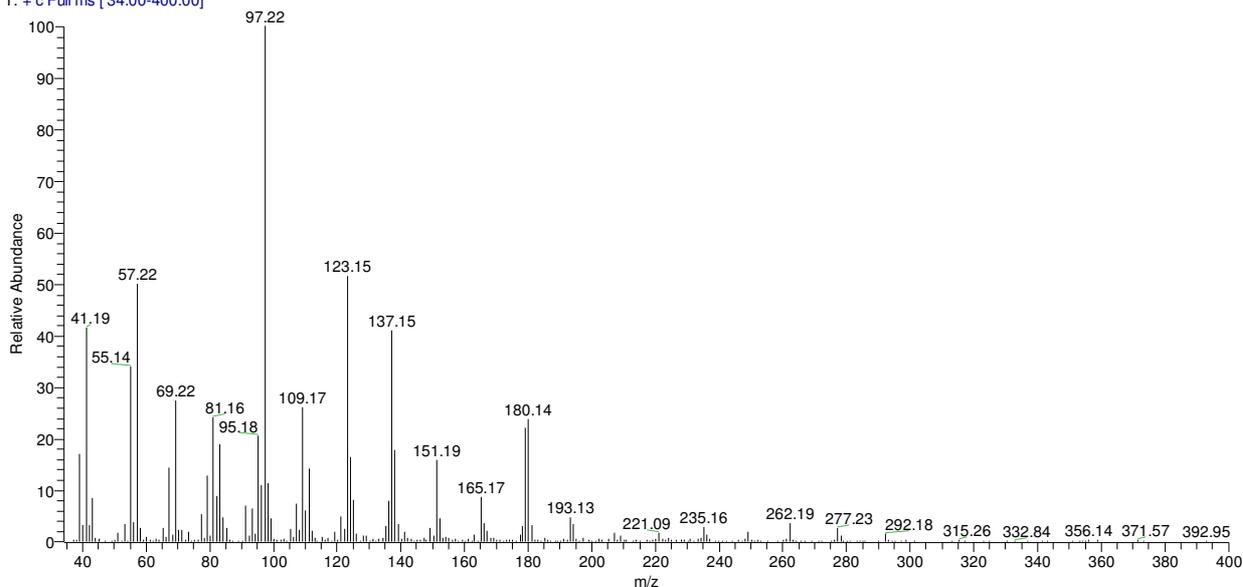
**Figura 9 – Cromatogramas do perfil de compostos voláteis extraídos pela fibra de PDMS: (a) Cromatograma total; (b) Cromatograma ampliado.**

**Tabela 4 – Compostos voláteis da polpa do pequi (PDMS)**

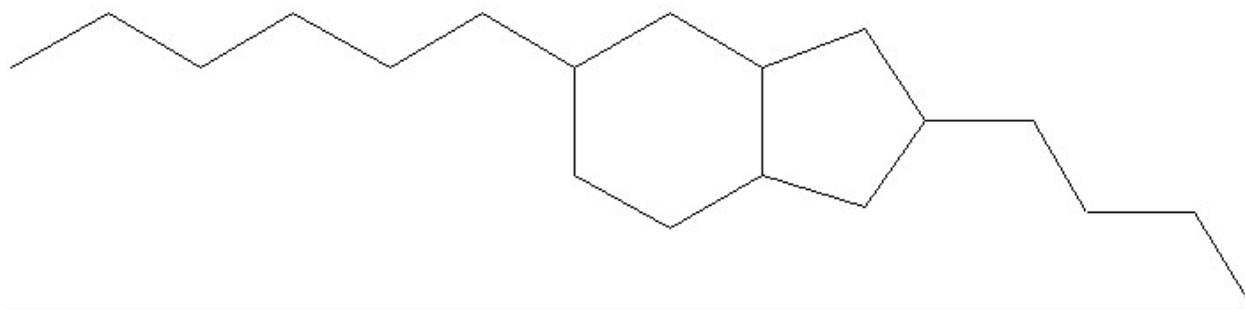
TRm	SNm	IRm	RSIm	Composto
11,39	226	907	825	Hexanoato de metila*
16,02	17616	987	803	Hexanoato de etila*
18,18	313	1024	705	(E)-2-Hexenoato de etila*
18,33	364	1027	884	Ocimeno
18,76	84	1034	694	Hexanoato de isopropila
18,93	474	1038	865	$\beta$ -cis-ocimeno*
19,18	55	1042	835	Butanoato de 3-metilbutila
20,55	191	1065	763	2-Metildecano
21,40	242	1080	832	Hexanoato de propila*
21,63	113	1084	777	Heptanoato de etila
23,10	170	1110	787	Octanoato de metila
26,51	348	1170	864	2,3,5,8-Tetrametildecano
27,26	8618	1184	606	Octanoato de etila*
29,55	1132	1225	805	2-Octenoato de etila*
30,04	419	1235	843	Hexanoato de isopentila*
32,33	147	1277	622	Hexanoato de 2-etilbutila
37,66	712	1381	764	Decanoato de etila*
40,87	83	1455	824	2,4-Decadienoato de etila
43,89	73	1556	589	3-Nonil-ciclohexeno
44,20	3084	1571	768	Dendrolasin
44,33	560	1576	614	Decanoato de butila
44,47	1383	1583	726	Dodecanoato de etila
46,54	419	1707	650	<i>Desconhecido</i>
47,52	457	1780	752	Tetradecanoato de etila
49,77	780	1981	752	Hexadecanoato de etila*
51,42	621	2152	789	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = tempo de retenção médio, SNm = sinal ruído médio, IRm = índice de retenção médio, RSIm = RSI médio. \* = Compostos identificados previamente em outros estudos.

PDMS-1MS #5937 RT: 46.54 AV: 1 NL: 4.48E4  
T: + c Full ms [ 34.00-400.00]



**Figura 10** – Espectro de massas do composto desconhecido.



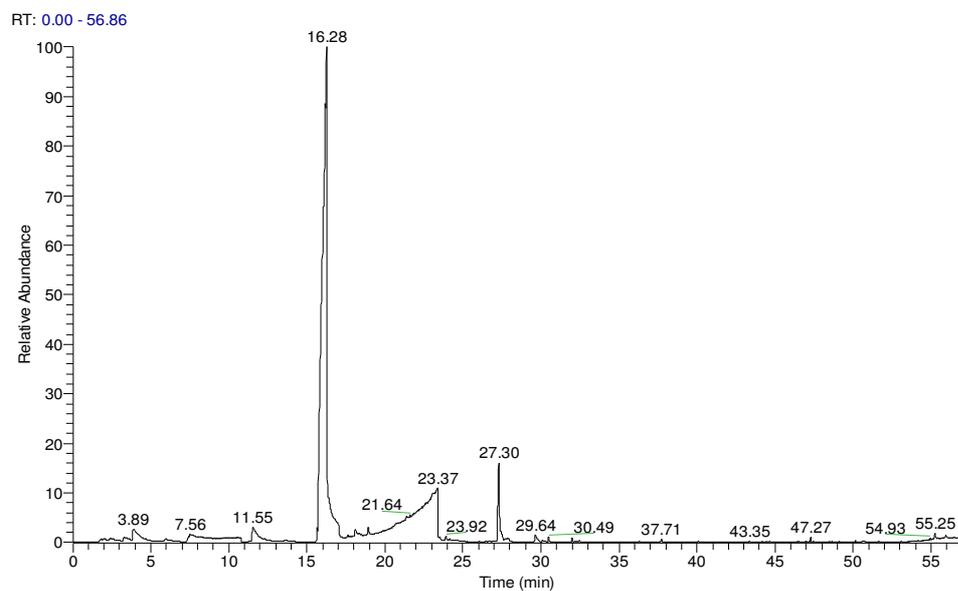
**Figura 11** – Estrutura molecular do 2-butil-5-hexilindano.

#### 4.1.2 Fibra de CAR/PDMS

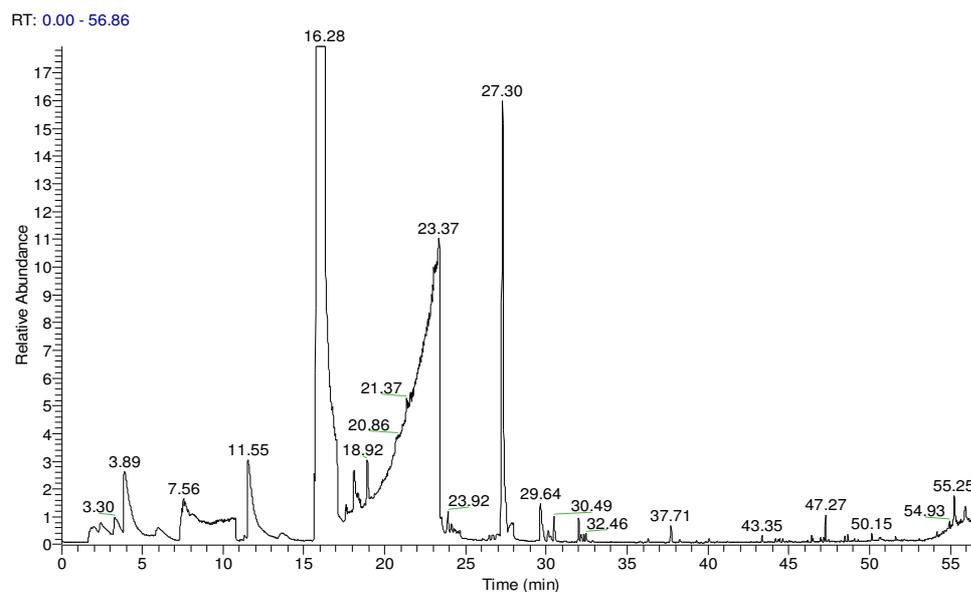
O perfil de voláteis da polpa do pequi também foi analisado utilizando-se a fibra de SPME, Carboxen/Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS). Essa é uma fibra de dupla fase, com as partículas porosas ativadas do Carboxen misturadas ao polímero líquido Polidimetilsiloxano. Possui uma capacidade de retenção aumentada, devido ao efeito mútuo da adsorção e da distribuição na fase estacionária. É uma fibra medianamente polar e pode ser usada para a extração de voláteis de baixa massa molecular e analitos polares (KATAOKA et al., 2000). Com esta fibra, foram obtidos e identificados 15 compostos (Figura 11).

Os compostos voláteis encontrados no perfil da polpa de pequi (Tabela 5) que aparecem em estudos anteriores são butanoato de etila, hexanoato de metila, hexanoato de etila, (E)-2-hexenoato de etila,  $\beta$ -cis-ocimeno, hexanoato de propila, octanoato de etila, 2-octenoato de etila e decanoato de etila (DAMIANI, 2006; MAIA et al., 2008).

Na análise cromatográfica dos compostos extraídos por essa fibra, 6 compostos voláteis da polpa do pequi não foram encontrados por outros autores: ácido acético, (E)-3-penten-2-ona, (E,Z)-2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno, hexanoato de 2-metilbutila, hexanoato de pentila e hexanoato de 2-etilbutila.



(a)



(b)

**Figura 12 – Cromatogramas do perfil de compostos voláteis extraídos pela fibra de CAR-PDMS: (a) Cromatograma total; (b) Cromatograma ampliado.**

**Tabela 5 – Compostos voláteis da polpa do pequi (CAR/PDMS)**

TRm	SNm	IRm	RSIm	Composto
2,42	81	743	710	Ácido acético
4,00	460	769	822	(E)-3-Penten-2-ona
5,95	65	806	808	Butanoato de etila*
11,50	578	905	834	Hexanoato de metila*
16,29	20314	991	753	Hexanoato de etila*
18,10	333	1023	777	(E)-2-Hexenoato de etila*
18,91	367	1037	852	$\beta$ -cis-ocimeno*
23,36	2132	1115	805	Hexanoato de propila*
24,12	76	1128	873	(E,Z)-2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno
27,39	3599	1184	682	Octanoato de etila*
29,64	305	1227	812	2-octenoato de etila*
30,10	87	1236	823	Hexanoato de 2-metilbutila
32,16	58	1274	610	Hexanoato de pentila
32,47	67	1280	622	Hexanoato de 2-etilbutila
37,72	136	1381	774	Decanoato de etila*

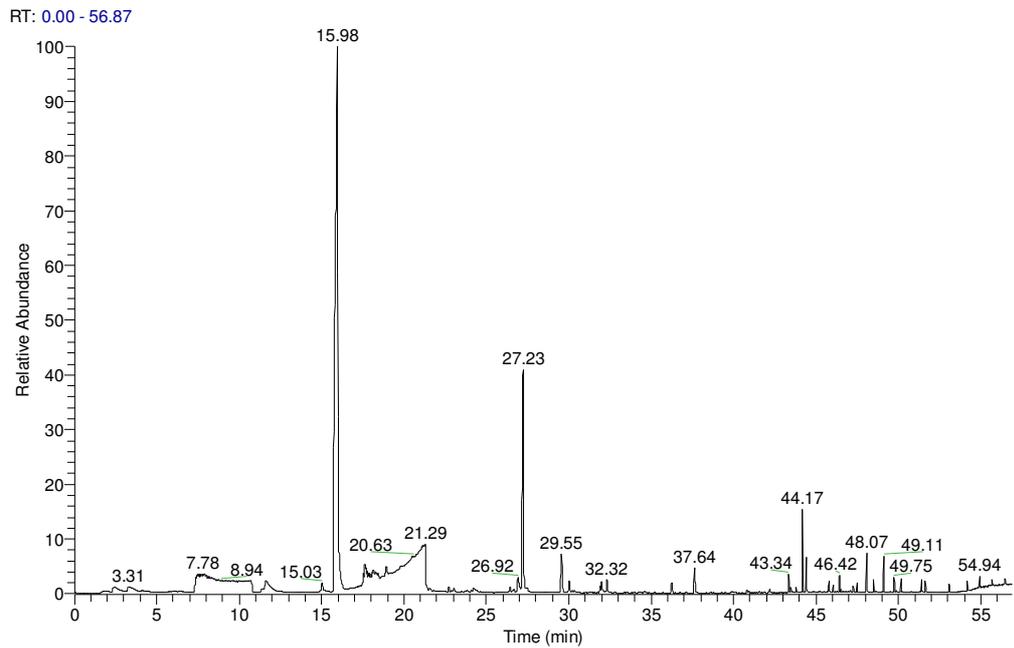
TRm = tempo de retenção médio, SNm = sinal ruído médio, IRm = índice de retenção médio, RSIm = RSI médio. \* = Compostos identificados previamente em outros estudos.

#### 4.1.3 Fibra de PDMS/DVB

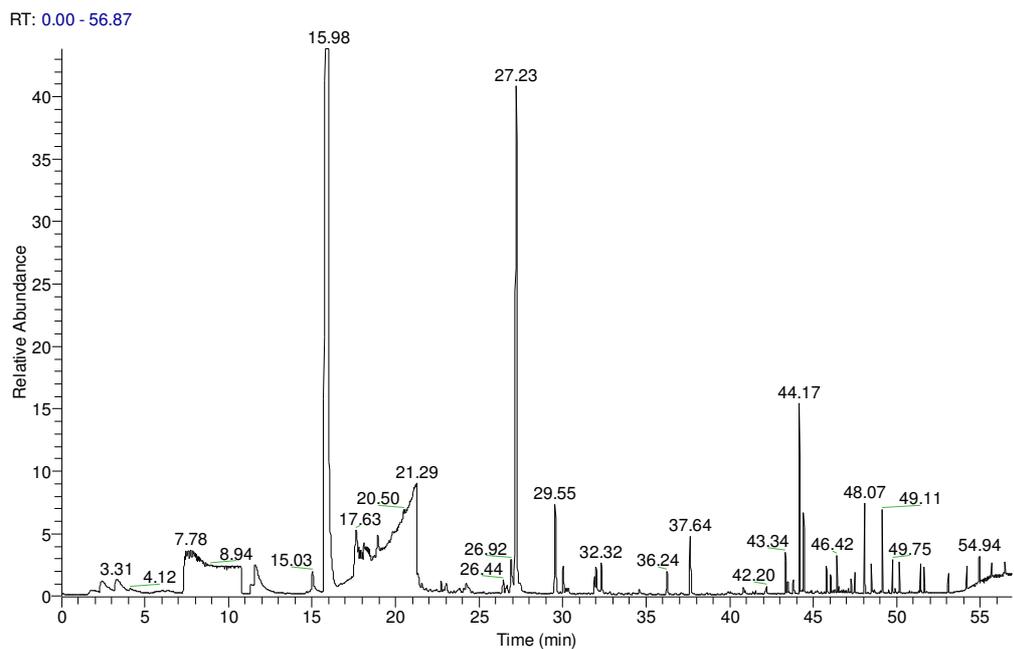
A análise do perfil de voláteis da polpa do pequi também foi realizada utilizando-se a fibra de SPME, Poldimetilsiloxano/Divinilbenzeno (PDMS/DVB). Essa fibra possui uma cobertura semipolar, de dupla fase, composta de Divinilbenzeno com o polímero líquido Poldimetilsiloxano. Foram identificados, inicialmente, 29 compostos voláteis (Tabela 6) no *headspace* da polpa do pequi (Figura 12).

Foram identificados os seguintes compostos voláteis compatíveis com os encontrados em trabalhos anteriores: hexanoato de metila, hexanoato de etila,  $\beta$ -cis-ocimeno, hexanoato de propila, octanoato de etila, 2-octenoato de etila, hexanoato de isopentila e decanoato de etila (DAMIANI, 2006; MAIA et al., 2008). Os compostos

voláteis restantes ainda não haviam sido encontrados em estudos anteriores sobre perfil cromatográfico de voláteis do fruto do pequizeiro.



(a)



(b)

**Figura 13 – Cromatogramas do perfil de compostos voláteis extraídos pela fibra de PDMS-DVB: (a) Cromatograma total; (b) Cromatograma ampliado.**

**Tabela 6 – Compostos voláteis da polpa do pequi (PDMS/DVB)**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
2,39	90	0,87	731	Ácido acético
11,59	267	1,95	834	Hexanoato de metila*
16,03	110534	100,00	819	Hexanoato de etila*
18,92	519	5,16	775	$\beta$ -cis-ocimeno*
21,32	56	1,11	851	Hexanoato de propila*
23,03	171	1,13	776	Octanoato de metila
26,46	120	0,90	823	2,3,5,8-Tetrametildecano
26,64	88	0,71	763	4-Octenoato de etila
27,26	8685	41,89	754	Octanoato de etila*
29,57	1743	8,41	793	2-octenoato de etila*
30,04	541	2,76	845	Hexanoato de isopentila*
30,21	108	0,70	867	Hexanoato de 2-metilbutila
32,01	332	1,89	668	Hexanoato de pentila
32,33	397	2,23	624	Hexanoato de 2-etilbutila
37,67	1434	6,98	753	Decanoato de etila*
39,92	80	0,53	850	trans-2-decenoato de etila
40,18	47	0,38	752	Octanoato de isopentila
40,83	199	1,08	840	2,4-decadienoato de etila
43,48	195	1,13	773	Anidrido hexanóico
43,81	167	1,04	753	2,6,10-Trimetil-2,6,11-tridecatrien-2-ol
43,86	136	0,83	760	3-Nonil-ciclohexeno
44,19	3278	15,21	796	Dendrolasin
44,44	1803	8,79	736	Dodecanoato de etila
46,52	113	0,79	-	Desconhecido
47,10	118	0,80	744	Z-9-Pentadecenol
47,49	446	2,39	732	Tetradecanoato de etila
49,50	78	0,62	758	Ácido Z-11-hexadecenóico

/continua

**Tabela 6 (Final)**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
49,75	638	3,30	716	Hexadecanoato de etila
51,41	618	3,06	797	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = tempo de retenção médio, SNm = sinal ruído médio, IRm = índice de retenção médio, RSIm = RSI médio. \* = Compostos identificados previamente em outros estudos.

#### 4.1.4 Escolha da fibra de SPME

Os compostos hexanoato de metila, hexanoato de etila,  $\beta$ -cis-ocimeno, hexanoato de propila, octanoato de etila, 2-octenoato de etila, hexanoato de 2-metilbutila e decanoato de etila foram comuns às três fibras estudadas para as amostras de polpa de pequi, sendo que, em todos os perfis cromatográficos, o hexanoato de etila apresentou a maior intensidade absoluta, maior área e maior relação sinal ruído.

As fibras PDMS e PDMS/DVB apresentaram maior número de compostos em comum (treze) além dos citados acima, sendo estes (E)-9-octadecanoato de etila, hexadecanoato de etila, tetradecanoato de etila, dodecanoato de etila, dendrolasin, 3-nonil-ciclohexeno, 2,4-decadienoato de etila, hexanoato de 2-etilbutila, 2,3,5,8-tetrametildecano, octanoato de metila e o composto desconhecido.

A fibra de CAR/PDMS apresentou maior capacidade de extração de compostos com menor massa molecular, os quais apareceram no início da corrida cromatográfica, como ácido acético, (E)-3-penten-2-ona e butanoato de etila, sendo encontrado também, o ácido acético, no cromatograma da fibra de PDMS/DVB. Entretanto, essa fibra não apresentou boa capacidade de extração de compostos de maior massa molecular, sendo observada ausência de alguns picos ao final da corrida, ao contrário das análises cromatográficas das fibras de PDMS e PDMS/DVB. Como exemplos, podem ser citados os ésteres de cadeia longa, como dodecanoato de etila, tetradecanoato de etila, hexadecanoato de etila e (E)-9-octadecanoato de etila.

A fibra escolhida foi a fibra de dupla fase PDMS/DVB devido à quantidade significativa de compostos voláteis extraídos da polpa de pequi, visto que vinte e nove compostos foram extraídos, eluídos e quase todos identificados, em relação a apenas

quinze compostos da fibra de CAR/PDMS e vinte e seis compostos da PDMS. Além disso, há possibilidade de se obter compostos com diferentes polaridades devido à constituição de sua cobertura, que é bifásica, e esta apresentar polaridade intermediária e maior capacidade de retenção de compostos (KATAOKA, et al. 2000).

## 4.2 COMPOSTOS VOLÁTEIS DO HEADSPACE DA POLPA DE PEQUI

### 4.2.1 Composição geral

A composição de voláteis do *headspace* das polpas de diferentes genótipos de pequi, extraídos pela fibra de PDMS-DVB, está representada na Tabela 7. Todos os compostos foram separados por classes e apropriadamente codificados para facilitar a sua identificação durante o tratamento estatístico dos dados.

**Tabela 7 – Compostos voláteis presentes no *headspace* da polpa de pequi e seus respectivos índices de retenção.**

Classes	Compostos	Legenda	IR observado <sup>a</sup>	IR tabelado <sup>b</sup>
Ácidos	Ácido acético	A1	744	625
	Ácido pentanóico	A2	820	880
	Anidrido 2-metilpentanóico	A3	1348	1347,5
	Anidrido hexanóico	A4	1539	1517 <sup>c</sup>
	Ácido Z-11-hexadecenóico	A5	1954	1953
Álcoois	Álcool fenilético	AC1	1082	1080
	Hidroxitolueno butilado	AC2	1492	1494
	Z-9-pentadecenol	AC3	1749	1763 <sup>c</sup>
	(E,E)-3,7,11,15-tetrametil-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol	AC4	2014	2064 <sup>c</sup>
Áldeídos	3-(2,2,6-trimetil-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-il)-2-propenal	AL1	1401	1407 <sup>c</sup>
Cetonas	(E)-3-Penten-2-ona	C1	770	735

/continua

Tabela 7 (continuação)

Classes	Compostos	Legenda	IR observado <sup>a</sup>	IR tabelado <sup>b</sup>
Cetonas	2,5-Dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona	C2	1079	1075
	2,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,4,7a-trimetil-1H-inden-1-ona	C3	1374	1371 <sup>c</sup>
	1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-3-buten-1-ona	C4	1467	1392
	(E,Z)- $\alpha$ -farnesene	C5	1552	1475
	1-Hidroxi-6-(3-isopropenil-cicloprop-1-enil)-6-metil-heptan-2-ona	C6	1622	1649 <sup>c</sup>
Ésteres	Butanoato de etila	E1	804	800
	2-metilbutanoato de etila	E2	850	846
	Hexanoato de metila	E3	908	905
	Hexanoato de etila	E4	986	982
	(E)-2-hexenoato de etila	E5	1023	1038
	Hexanoato de isopropila	E6	1035	1046
	Hexanoato de propila	E7	1080	1080
	Heptanoato de etila	E8	1084	1095
	3-metilbutanoato de 3-metilbutila	E9	1093	-
	3-hidroxihexanoato de etila	E10	1107	1134
	Octanoato de metila	E11	1110	1106
	Hexanoato de 1-metilpropila	E12	1119	1117
	Hexanoato de 2-metilpropila	E13	1135	1136
	4-Octenoato de etila	E14	1172	1173 <sup>c</sup>
	Octanoato de etila	E15	1183	1183
	Benzoacetato de etila	E16	1213	1213
	2-octenoato de etila	E17	1227	1243
	Hexanoato de isopentila	E18	1236	1254
	Hexanoato de 2-metilbutila	E19	1239	1235
	6-metil-2,4-Heptadienoato de etila	E20	1253	1296 <sup>c</sup>
	Hexanoato de pentila	E21	1272	1282
	Hexanoato de 2-etilbutila	E22	1278	1281
	Hexanoato de hexila	E23	1371	1370
	Hexanedioato de dietila	E24	1379	1354

/continua

Tabela 7 (continuação)

Classes	Compostos	Legenda	IR observado <sup>a</sup>	IR tabelado <sup>b</sup>
Ésteres	Decanoato de etila	E25	1382	1377
	Trans-2-decenoato de etila	E26	1434	1389 <sup>c</sup>
	Octanoato de 3-metilbutila	E27	1438	1450
	(E,Z)-2,4-Decadienoato de etila	E28	1456	1465
	Dodecanoato de etila	E29	1583	1592
	Tetradecanoato de etila	E30	1780	1778
	Hexadecanoato de metila	E31	1914	1914
	Hexadecanoato de etila	E32	1981	1985
	(E)-9-octadecenoato de metila	E33	2084	2084
	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoato de etila	E34	2128	2155
	(E)-9-octadecenoato de etila	E35	2152	2185 <sup>c</sup>
Hidrocarbonetos	4-metil-1-deceno	H1	1053	1052
	2-metildecano	H2	1065	1063
	Undecano	H3	1099	1100
	2,5,9-trimetildecano	H4	1129	1121 <sup>c</sup>
	2,3,5,8-Tetrametildecano	H5	1170	1156 <sup>c</sup>
	9-(1-metiletilideno)-1,5-cicloundecadieno	H6	1546	1544 <sup>c</sup>
	3-nonil-ciclohexeno	H7	1557	1558 <sup>c</sup>
	<i>Desconhecido</i>	H8	1706	1899 <sup>c</sup>
	Octadecano	H9	1802	1800
	Nonadecano	H10	1905	1900
	Eicosano	H11	2014	2000
	Heneicosano	H12	2099	2100
Lactonas	δ-octalactona	L1	1232	1240
	δ-decalactona	L2	1453	1461
	δ-tetradecalactona	L3	1879	1893
Pirazinas	2-etil-3,6-dimetilpirazina	P1	1061	1061
Terpenóides	3-metil-4-metileno-biciclo[3.2.1]oct-2-eno	T1	990	1000 <sup>c</sup>
	α-felandreno	T2	999	998
	Ocimeno	T3	1028	1032

/continua

**Tabela 7 (final)**

Classes	Compostos	Legenda	IR observado <sup>a</sup>	IR tabelado <sup>b</sup>
Terpenóides	$\beta$ -cis-ocimeno	T4	1038	1040
	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno	T5	1115	1111
	2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno	T6	1118	1118
	<i>p</i> -menta-1,5-dien-8-ol	T7	1144	1141
	$\beta$ -ciclocitral	T8	1188	1195
	Germacrene D	T9	1476	1478
	Chiloscifona	T10	1563	1576
	Dendrolasin	T11	1575	1589

<sup>a</sup> – Índice de retenção calculado a partir da equação de Van der Dool e Kratz (BABUSHOK et al., 2007).

<sup>b</sup> – Índice de retenção obtido da base de dados NIST Chemistry Webbook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

<sup>c</sup> – Índice de retenção estimado pela biblioteca de espectros NIST (2005). Para esses compostos não se encontrou IR tabelado, no entanto, a biblioteca eletrônica instalada no equipamento fornece uma estimativa para o IR e é este o valor colocado na tabela.

#### 4.2.2 Ésteres

Os compostos dessa classe foram os mais abundantes componentes voláteis do *headspace* da polpa de pequi, contribuindo com 45,5% do total de voláteis. Os ésteres são importantes constituintes do aroma de muitas frutas (BELITZ & GROSCH, 1987). Em 2000, AUGUSTO et al. realizaram um mapeamento do aroma de diversas frutas brasileiras e verificaram que os constituintes principais do aroma do cajá, da graviola e do cupuassu pertenciam à classe dos ésteres. Analogamente, REIS et al. (2009) detectaram um grande número de ésteres no perfil de compostos voláteis de maçãs da variedade “Bravo de Esmolfe”. Além disso, nos estudos realizados por MAIA et al. (2008) e DAMIANI (2006), principalmente, verificou-se que os ésteres eram os compostos mais abundantes do perfil de compostos voláteis da polpa de pequi.

Embora 35 ésteres diferentes fossem identificados nessas análises, somente hexanoato de metila, hexanoato de etila, (E)-2-hexenoato de etila, octanoato de etila, (E)-2-octenoato de etila, hexanoato de isopentila, decanoato de etila, dodecanoato de

etila, hexadecanoato de etila foram comuns a todos os genótipos, considerando que, de todos os ésteres anteriormente citados, apenas o dodecanoato de etila não havia sido encontrado previamente na literatura (DAMIANI, 2006; MAIA et al., 2008).

Pode ser destacado, ainda, que o composto mais abundante em todos os genótipos analisados, sem exceções, foi o hexanoato de etila, apresentando pico cromatográfico de maior área, maior altura e intensidade absoluta.

#### **4.2.3 Hidrocarbonetos**

No total, foram identificados 12 hidrocarbonetos diferentes em todos os genótipos analisados, ou seja, 15,6% de todos os compostos voláteis do *headspace* do pequi constituem-se de hidrocarbonetos, apesar de não ser encontrado nenhum hidrocarboneto comum a todos os genótipos. Entretanto, compostos de 10 carbonos, como o 2,3,5,8-tetrametildecano, juntamente com o 2,5,9-trimetildecano foram comuns a 94,4% dos indivíduos, não estando presente somente no perfil cromatográfico do *headspace* do genótipo MV XVII.

Dentre todos os hidrocarbonetos identificados, apenas heneicosano, eicosano, octadecano e undecano foram previamente identificados por outros autores no pequi (DAMIANI, 2006; MAIA et al., 2008).

#### **4.2.4 Terpenóides**

Na análise desses genótipos de pequizeiro, os terpenos contribuíram com 14,3% do total de compostos voláteis. Sendo o  $\beta$ -cis-ocimeno comum a todos os genótipos, além de ter sido, também, encontrado na fração volátil do pequi por outros autores (DAMIANI, 2006; MAIA et al., 2008). Os terpenos estimulam um espectro amplo de aromas em alimentos (BELITZ & GROSCH, 1987). Compostos dessa classe já foram detectados, também, em sucos de pêssego, damasco e pêra (RIU-AUMATELL et al., 2004), em cajá, graviola, cupuaçu e siriguela (AUGUSTO et al., 2000), em framboesa (ANCOS et al., 2000), em nectarina (WANG et al., 2009) e em maçã (REIS et al., 2009).

### 4.2.5 Outros compostos

Outros compostos, como lactonas, pirazinas, ácidos orgânicos, cetonas, alcoóis e aldeídos também foram extraídos do headspace da polpa do pequi e posteriormente separados e identificados por GC-MS. Esses outros compostos contribuem com 24,7% do total de compostos voláteis e, dentre eles, nenhum composto foi encontrado no pequi por outros autores (DAMIANI, 2006; MAIA et al., 2008). Nenhum desses compostos foi comum a todos os genótipos.

### 4.3 GENÓTIPOS DE PEQUIZEIRO

Os principais compostos voláteis identificados nos 18 genótipos de pequizeiro estudados estão relacionados na Tabela 8. Pela observação dessa tabela, verifica-se que os compostos hexanoato de etila, octanoato de etila,  $\beta$ -cis-ocimeno e dendrolasin são os principais compostos voláteis identificados nos genótipos de pequizeiro analisados.

**Tabela 8 – Genótipos de pequizeiro, número de compostos voláteis extraídos, principais compostos identificados e respectivas intensidades relativas**

Genótipos	Total de compostos voláteis	Principais compostos voláteis	Intensidade relativa (%)
Angical	41	Hexanoato de etila	100,00
		Octanoato de etila	17,80
		$\beta$ -cis-ocimeno	12,07
Ary	38	Hexanoato de etila	100,00
		Dendrolasin	26,91
		$\beta$ -cis-ocimeno	19,33
BJ I	30	Hexanoato de etila	100,00
		Octanoato de etila	36,53
		$\beta$ -cis-ocimeno	27,59
BJ II	38	Hexanoato de etila	100,00
		$\beta$ -cis-ocimeno	53,86
		Octanoato de etila	47,87

/continua

**Tabela 8 (continuação)**

<b>Genótipos</b>	<b>Total de compostos</b>	<b>Principais compostos voláteis</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
BJ VI	34	Hexanoato de etila	100,00
		Octanoato de etila	43,01
		$\beta$ -cis-ocimeno	10,04
CAM I	36	Hexanoato de etila	100,00
		Dendrolasin	75,09
		$\beta$ -cis-ocimeno	28,36
CAM II	33	Hexanoato de etila	100,00
		Octanoato de etila	34,22
		$\beta$ -cis-ocimeno	7,61
CAM III	29	Hexanoato de etila	100,00
		Octanoato de etila	20,83
		$\beta$ -cis-ocimeno	11,69
CAM IV	43	Hexanoato de etila	100,00
		$\beta$ -cis-ocimeno	37,28
		Octanoato de etila	17,54
Gera	46	Hexanoato de etila	100,00
		Dendrolasin	36,44
		Octanoato de etila	12,71
Milorde	31	Hexanoato de etila	100,00
		Octanoato de etila	36,90
		$\beta$ -cis-ocimeno	24,41
MV X	33	Hexanoato de etila	100,00
		Dendrolasin	37,93
		$\beta$ -cis-ocimeno	29,98
MV XII	23	Hexanoato de etila	100,00
		$\beta$ -cis-ocimeno	34,34
		Octanoato de etila	10,68
MV XVII	21	Hexanoato de etila	100,00
		$\beta$ -cis-ocimeno	18,36
		Octanoato de etila	3,03

/continua

**Tabela 8 (final)**

<b>Genótipos</b>	<b>Total de compostos</b>	<b>Principais compostos voláteis</b>	<b>Intensidade relativa (%)</b>
SI	29	Hexanoato de etila	100,00
		Octanoato de etila	41,89
		Dendrolasin	15,21
S IV	31	Hexanoato de etila	100,00
		Octanoato de etila	5,31
		$\beta$ -cis-ocimeno	5,25
S XVIII	43	Hexanoato de etila	100,00
		$\beta$ -cis-ocimeno	30,77
		Octanoato de etila	16,34
Tanasio	38	Hexanoato de etila	100,00
		Octanoato de etila	56,62
		$\beta$ -cis-ocimeno	32,01

#### **4.4 DISCRIMINAÇÃO DOS GENÓTIPOS DE PEQUIZEIRO**

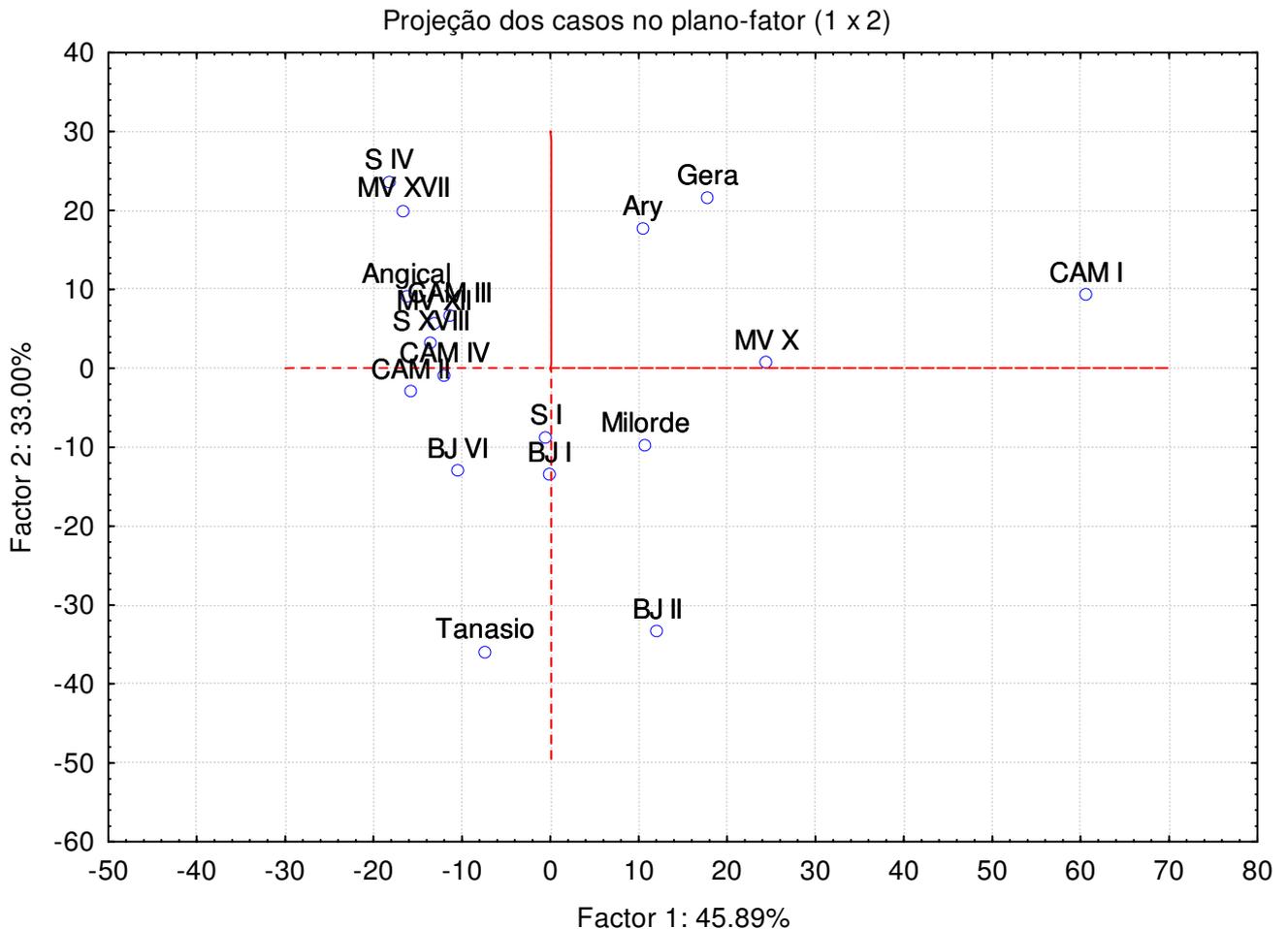
A análise de componentes principais realizada com as amostras das polpas dos genótipos de pequiheiro apresentou a condensação da maior parte da informação dos dados originais nos três primeiros componentes principais, como pode ser observado na Tabela 26. Os dois primeiros componentes principais (CP1 e CP2) concentraram 78,9% da informação dos dados originais, sendo que o CP1 explicou 45,9% da variação e o CP2 33,0%. A porcentagem cumulativa da contribuição da variação dos três primeiros componentes principais (96,9%) foi alta o suficiente para representar todas as variáveis.

**Tabela 9 – Valores dos componentes principais**

CP	Autovalor	% Total	Cumulativa	% Cumulativa
1	404.4701	45.89402	404.4701	45.8940
2	290.8390	33.00063	695.3090	78.8946
3	159.0387	18.04565	854.3477	96.9403
4	9.5396	1.08243	863.8874	98.0227
5	4.8307	0.54813	868.7181	98.5709
6	4.0352	0.45786	872.7533	99.0287
7	2.5635	0.29087	875.3168	99.3196
8	1.7948	0.20365	877.1116	99.5232
9	1.2614	0.14313	878.3730	99.6664
10	0.8633	0.09795	879.2363	99.7643
11	0.7014	0.07959	879.9377	99.8439
12	0.4575	0.05191	880.3952	99.8958
13	0.3216	0.03650	880.7169	99.9323
14	0.2410	0.02734	880.9578	99.9597
15	0.1794	0.02036	881.1372	99.9800
16	0.1155	0.01311	881.2528	99.9931
17	0.0605	0.00686	881.3133	100.0000

CP= Componente Principal

No gráfico de dispersão de escores dos genótipos de pequizeiro, obtido do *software* Statistica 8, para o primeiro e segundo componentes (Figura 14), observam-se genótipos com tendência a formar agrupamentos e algumas isoladas. Pelos dados da Figura 14, constata-se que a localização geográfica, ou seja, o município em que foi coletada cada amostra, aparentemente, não é um fator determinante na caracterização dos genótipos de pequizeiro, visto que, apenas os genótipos CAM II, CAM IV e CAM III – coletados na mesma região (Tabela 3) –, apresentaram tendência a se agrupar, juntamente com os genótipos Angical, MV XII e S XVIII. Além dos genótipos anteriormente citados, S IV e MV XVII encontram-se bem próximas, assim como S I e BJ I e Gera e Ary (Figura 14).



**Figura 14 – Gráfico de dispersão de escores para o primeiro e segundo componentes principais, em relação às médias das intensidades relativas dos genótipos de pequizeiro.**

O gráfico tridimensional de dispersão de escores para o primeiro, segundo e terceiro componentes principais (Figura 15) apresenta uma tendência à formação de grupos entre um número maior de genótipos do que a o gráfico da Figura 14, mostrando o afastamento de apenas quatro genótipos: BJ II, Tanasio, S I e CAM I.

O gráfico de dispersão de escores da Figura 16 foi obtido da PCA com as triplicatas das intensidades relativas dos picos cromatográficos. Pela observação do gráfico verifica-se que as triplicatas dos genótipos encontraram-se muito próximas umas das outras, com exceção de BJ II e CAM I.

Projeção de Casos no Plano-Fator (3 D)

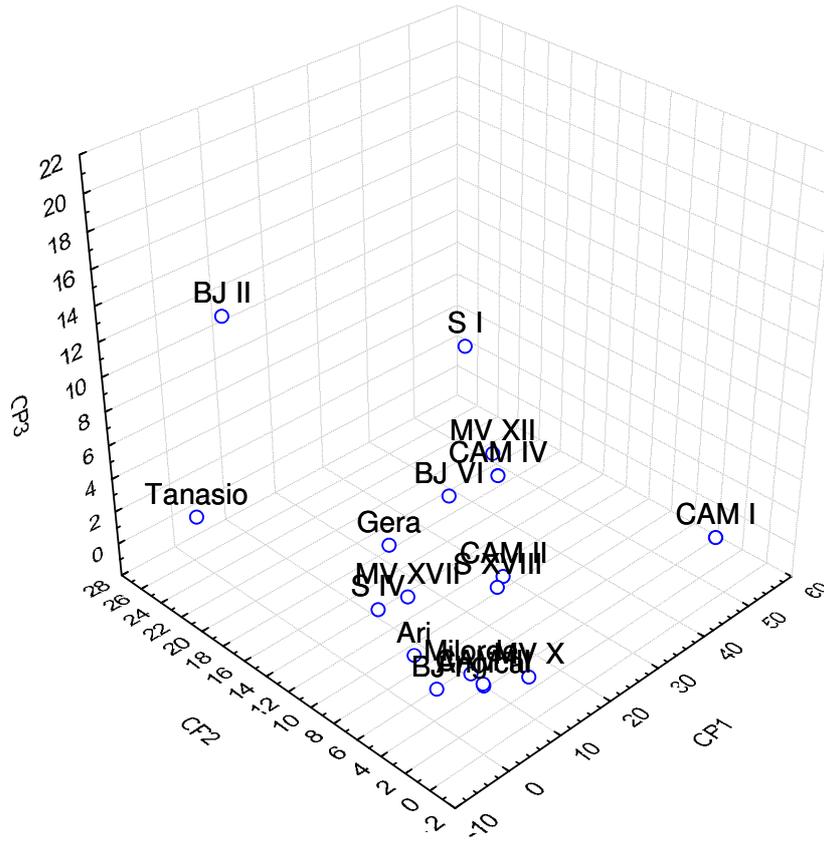


Figura 15 – Gráfico de dispersão de escores para o primeiro, segundo e terceiro componentes principais



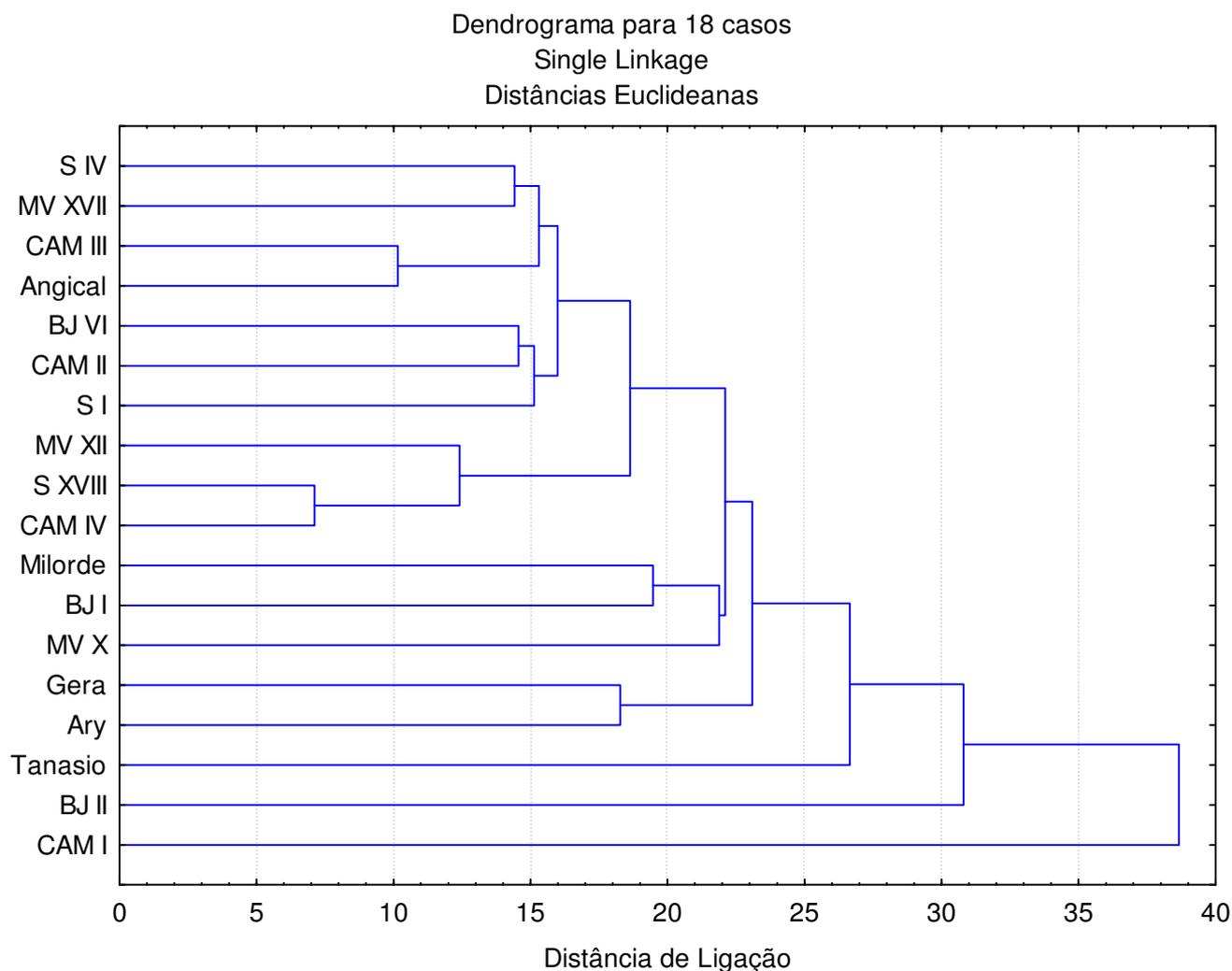
de dispersão de escores (Figuras 14 e 15). BJ II e Tanasio apresentam menor distância de ligação entre si em relação ao genótipo CAM I.

Observa-se, também, que o genótipo MV X possui tendência ao isolamento (Figura 14), porém, encontra-se mais próximo aos demais genótipos do que CAM I, BJ II e Tanasio, apresentando maior similaridade ou menor distância de ligação (Figura 17).

A tendência de isolamento apresentada pelos genótipos CAM I, MV X, BJ II e Tanasio indica que seus perfis cromatográficos de compostos voláteis apresentam características que permitem diferenciá-los dos demais genótipos estudados. Esse fato é relevante para que sejam estabelecidas estratégias de conservação genética, evitando a extinção desses indivíduos para possibilitar sua utilização como objetos de outros estudos e melhoramento genético.

De acordo com a Figura 15, é observada uma tendência à formação de grupos de alguns genótipos, como Angical, CAM III, MV XII, S XVIII, CAM IV e CAM II o que pode ser confirmado, pelo menos em parte, pelo dendrograma gerado na análise de *clusters* (Figura 17). Na análise de agrupamentos, os genótipos S IV, MV XVII, CAM III, Angical, BJ VI, CAM II, SI, MV XII, S XVIII e CAM IV formam um agrupamento de similaridade relativamente alta, semelhante ao gráfico de dispersão de escores das Figuras 14 e 15, à exceção do S I, o qual se encontra mais afastado dos demais genótipos citados (Figura 15). Gera e Ary encontram-se mais próximos na Figura 14, formando um agrupamento na análise de *clusters* que é mais distinto dos demais agrupamentos (Figura 17).

Pela análise de *clusters* (Figura 17), houve a tendência de formação de três agrupamentos principais, com o maior grupo sendo formado pelos genótipos S IV, MV XVII, CAM III, Angical, BJ VI, CAM II, S I, MV XII, S XVIII e CAM IV. Um segundo agrupamento é formado pelos genótipos Milorde e BJ I. O último grupo é formado por Gera e Ary, possuindo menor dissimilaridade entre si. Os genótipos restantes – Tanasio, BJ II, CAM I e MV X – encontram-se mais isolados, sendo o genótipo MV X mais similar ao agrupamento formado por Milorde e BJ I do que Gera e Ary (Figura 17).



**Figura 17 – Agrupamento dos genótipos de pequiheiro por níveis de distância pelo método das distâncias euclidianas.**

O gráfico de cargas ou *loadings* que estabelece a importância relativa das variáveis (compostos voláteis) está representado na Figura 18. As variáveis que tiveram maior influência nos componentes principais são: dendrolasin (T11),  $\beta$ -cis-ocimeno (T4), octanoato de etila (E15) e 2-octenoato de etila (E17), sendo tais compostos voláteis, portanto, selecionados como marcadores para a discriminação dos genótipos de pequiheiro.

Os genótipos que possuem maior abundância do composto dendrolasin (T11) são: CAM I (75,1%), MV X (37,9%), Gera (36,4%), Ary (27,9%) e Milorde (24,4%), os quais, exceto o último, encontram-se no quadrante superior direito do gráfico de dispersão de escores (Figura 14), coincidindo com a posição da variável T11 no gráfico de cargas (Figura 18).

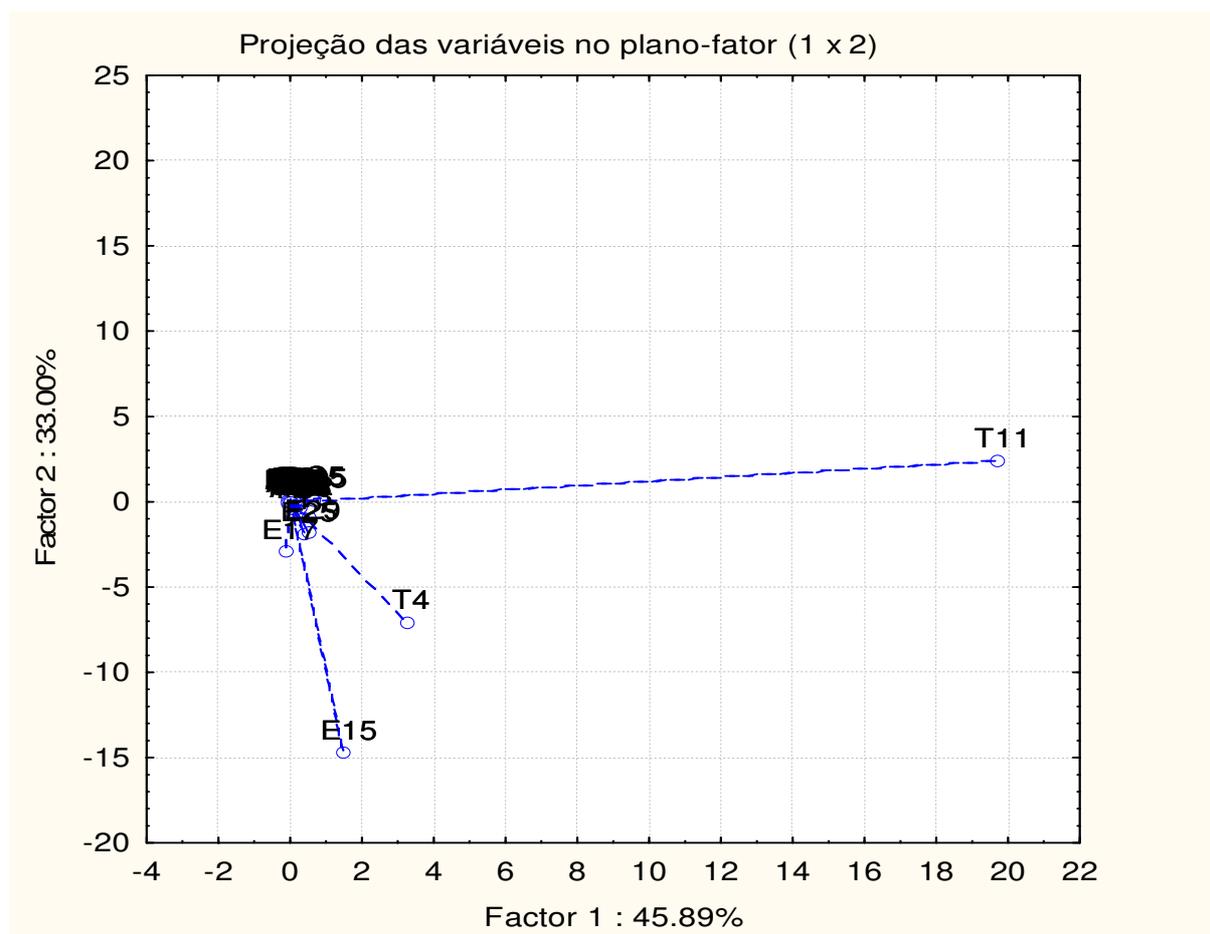
No caso do composto  $\beta$ -cis-ocimeno (T4), os genótipos que possuem maior intensidade relativa são: BJ II (53,9%), CAM IV (37,3%), MV XII (34,3%), Tanasio (32,0%) e S XVIII (30,8%), dentre os quais, MV XII, S XVIII e CAM IV possuem alta similaridade entre si, de acordo com o dendrograma da Figura 17. Esses mesmos genótipos se encontram muito próximos nos gráficos de escores das Figuras 14 e 15. Tanasio e BJ II encontram-se mais isolados (Figuras 14 e 15).

Os genótipos que possuem maior intensidade do composto octanoato de etila (E15) são: Tanasio (56,6%), BJ II (47,9%), BJ VI (43,0%), S I (41,9%) e Milorde (36,9%), os quais, com exceção de Tanasio e BJ II, encontram-se próximos nos gráficos de escores (Figuras 14 e 15). Esses genótipos estão localizados na região de valores negativos do eixo do segundo componente principal, coincidindo com a localização do composto octanoato de etila no gráfico de cargas (Figura 18). Além disso, no dendrograma dos genótipos de pequiheiro, BJ VI e S I apresentam alta similaridade (Figura 17).

Já o 2-octenoato de etila (E17) é mais abundante nos genótipos Tanasio (14,5%), BJ VI (9,0%) e S I e CAM III (8,4%), dentre os quais, BJ VI e S I apresentam alta similaridade (Figura 17) e estão próximos nos gráficos de escores (Figuras 14 e 15), apresentando tendência a se agrupar.

O genótipo Tanasio se difere dos demais por apresentar intensidades relativamente altas dos compostos T4, E15 e E17, o que pode explicar sua maior dissimilaridade em relação aos outros genótipos e a sua tendência a se isolar e não se agrupar. Em relação ao genótipo BJ II, uma situação análoga se aplica, já que o perfil de voláteis desse é abundante nos compostos T4 e E15. O genótipo CAM I, o qual se apresenta mais isolado nos gráficos de dispersão de escores (Figuras 14 e 15) e no dendrograma originado pela análise de clusters (Figura 18), possui a maior intensidade do composto T11 dentre todos os genótipos analisados, o que pode justificar essa tendência a se isolar.

MV XVII e S IV, apesar de não terem sido ainda citados nessa abordagem, apresentam perfis cromatográficos semelhantes e tendem a se agrupar, possuindo alta similaridade (Figura 17), assim como Angical e CAM II (Figura 14).



**Figura 18 – Gráfico de cargas ou *loadings*.**

Pela observação dos dendrogramas e gráficos de dispersão de escores e de cargas, provenientes das análises de PCA e de agrupamentos, pode ser inferido que, os genótipos de pequiwere foram discriminados pelos perfis cromatográficos de voláteis.

Os genótipos de pequi apresentaram diferentes intensidades relativas de compostos voláteis, o que possibilitou a caracterização dos mesmos por PCA e a visualização de agrupamentos por análise de *clusters*.

## 5 CONCLUSÃO

Os métodos de extração, separação e identificação de compostos voláteis propostos nesse trabalho permitiram a discriminação dos genótipos de pequizeiro estudados.

As fibras de microextração em fase sólida (SPME) permitiram a pré-concentração e extração de compostos voláteis presentes no *headspace* das polpas de pequi e possibilitaram a separação de tais compostos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

A fibra de PDMS/DVB foi escolhida para as análises por ter extraído maior número de compostos voláteis da polpa de pequi em relação às outras fibras testadas (PDMS e CAR/PDMS) e por apresentar polaridade intermediária e maior capacidade de retenção de compostos.

Em todos os genótipos de pequizeiro analisados, os ésteres foram a classe de compostos mais abundante do *headspace* da polpa de pequi, contribuindo com 45,5% do total de compostos voláteis.

O hexanoato de etila foi o composto mais abundante encontrado no *headspace* da polpa de pequi de todos os genótipos analisados.

Os perfis cromatográficos dos 18 genótipos de pequi foram distintos, sendo possível diferenciá-los pela observação de seus cromatogramas e pela intensidade de seus compostos mais abundantes.

Os métodos de estatística multivariada de análise de componentes principais e de agrupamentos ou *clusters* permitiram a comparação de múltiplas variáveis (78 compostos voláteis) de diversas amostras (18 genótipos) simultaneamente, com redução da informação para apenas três componentes principais, facilitando a interpretação dos dados obtidos.

A PCA dos genótipos de pequizeiro viabilizou a discriminação desses pelo teor de compostos voláteis, destacando-se a tendência a formar agrupamentos daqueles que possuíam maiores teores dos compostos dendrolasin,  $\beta$ -cis-ocimeno, octanoato de

etila e 2-octenoato de etila, sendo esses compostos selecionados como marcadores para a caracterização dos genótipos estudados.

A análise de *clusters* possibilitou a visualização da tendência de formação de três agrupamentos principais: o maior grupo formado pelos genótipos S IV, MV XVII, CAM III, Angical, BJ VI, CAM II, S I, MV XII, S XVIII e CAM IV; um segundo agrupamento formado pelos genótipos Milorde e BJ I; o último grupo formado por Gera e Ary, possuindo menor dissimilaridade entre si. Cada agrupamento pode ser atribuído a uma característica similar no perfil de compostos voláteis.

Os genótipos CAM I, BJ II, Tanasio e MV X encontraram-se mais isolados nos gráficos de dispersão de escores e no dendrograma da análise de agrupamentos, apresentando as maiores dissimilaridades em relação aos demais genótipos analisados.

Pela aplicação das técnicas de estatística multivariada observou-se que a localização geográfica dos genótipos, ou seja, o município em que foram coletados, não foi um fator determinante para a discriminação desses pelo perfil de compostos voláteis.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesse trabalho foi exposto que a análise do perfil de compostos voláteis possibilitou a discriminação dos genótipos de pequiizeiro. De modo análogo, outras características químicas, como a composição centesimal, o perfil de ácidos graxos, o teor de carotenóides e de compostos fenólicos desses dezoito genótipos de pequiizeiro podem ser analisados com o objetivo de se realizar um estudo mais completo na discriminação de tais genótipos.

Em outro estudo, o perfil de compostos voláteis pode ser comparado ao perfil sensorial dos mesmos genótipos, tendo o propósito de determinar se as características voláteis distintas de cada genótipo são perceptíveis sensorialmente.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, G. Pequizeiros enfrentam riscos de extinção. *Hoje em Dia*, Belo Horizonte, p. 07, 13 de fev. 2000.

ALMEIDA, S. P. de. Frutas nativas do cerrado: caracterização físico-química e fonte potencial de nutrientes. In: SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. de. (Ed.). *Cerrado Ambiente e Flora*. Planaltina: Embrapa-CPAC, 1998. p. 244-285.

ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. Cerrado: espécies vegetais úteis. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998. 464 p.

ANCOS, B.; IBAÑEZ, E.; REGLERO, G.; CANO, M. P. Frozen Storage Effects on Anthocyanins and Volatile Compounds of Raspberry Fruit. *J. Agric. Food Chem.*, v. 48, p. 873-879, 2000.

ANDRADE, E. H. A.; MAIA, J. G. S. Constituintes voláteis do fruto de *Caryocar brasiliensis* Camb. (Pequi). In: 30ª REUNIÃO ANUAL DA SBQ, 2007. Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos da 30ª RASBQ-PN-194, 2007.

ARAÚJO, J. M. A. Química de alimentos: teoria e prática. 3ª Ed. Viçosa: Editora UFV, 2004. 478 p.

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid-Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Anal. Chem.*, v. 62, p. 2145-2148, 1990.

AUGUSTO, F.; VALENTE, A. L. P.; TADA, E. S.; RIVELLINO, S. R. Screening of Brazilian fruit aromas using solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, v. 873, p. 117–127, 2000.

AZEVEDO-MELEIRO, C.H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Confirmation of the identity of the carotenoids of tropical fruits by HPLC-DAD and HPLC-MS. *J. Food Compos. Anal.*, v. 117, p. 385-396, 2004.

BABUSHOK, V. I.; LINSTROM, P. J.; REED, J. J.; ZENKEVICH, I. G.; BROWN, R. L.; MALLARD, W. G.; STEIN, S. E. Development of a database of gas chromatographic retention properties of organic compounds. *J. Chromatogr. A*, v. 1157, p. 414–42, 2007.

BADINGS, H. T.; JONG, C. de. Headspace analysis for the study of aroma compounds in milk and dairy products, In: SCHREIER, P. (Ed.). *Analysis of Volatiles*. Berlin, 1984. 401 p.

BARBOSA, A. S. Sistema biogeográfico do cerrado: alguns elementos para a sua caracterização. Goiânia: UCG, 1996. 44p.

BARRADAS, M. M. Informações sobre floração, frutificação e dispersão do pequi *Caryocar brasiliense* Camb (Caryocaraceae). *Cienc. cult.*, v. 24, n. 11, p. 1063-1068, 1972.

BELITZ, H. D; GROSCH, W. Food chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 774p.

BLANCH, G. P.; REGLERO, G.; HERRAIZ, M.; TABERA, J. A comparison of different extraction methods for the volatile components of grape juice. *J. Chromatogr. Sci.*, v. 29, p. 11-15, 1991.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução-RDC Anvisa nº 269, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de Proteína, Vitaminas e Minerais. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1.

CARVALHO, M. C.; BURGER, O. N. Contribuição ao estudo do pequi de Brasília. Brasília: SPS, 1960. 15p. (Coleção Estudo e Pesquisa Alimentar, 50).

CEASAMINAS. CENTRAIS DE ABASTECIMENTO DE MINAS GERAIS. Acompanhamento de Produtos do ano de 2007. Estado / País: MINAS GERAIS. 2007. Disponível em: <<http://www.ceasaminas.com.br/>>. Acesso em 21 nov. 2008.

CECCHI, H. M. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. 2ª Ed. rev. Campinas, SP: Ed. da UNICAMP, 2003. 207p.

CEVA-ANTUNES, P. M. N.; BIZZO, H. R.; SILVA, A. S.; CARVALHO, C. P. S.; ANTUNES, O. A. C. Analysis of volatile composition of siriguela (*Spondias purpurea* L.) by solid phase microextraction (SPME). *Food Sci. Tech.*, v. 39, i. 4, p. 437-443, 2006.

CHÉVEZ POZO, O. V. O pequi (*Caryocar brasiliense*): uma alternativa para o desenvolvimento sustentável do cerrado do Norte de Minas Gerais. Lavras: UFLA, 1997. 100 p. (Dissertação, Mestrado em Administração Rural).

COLLINS, H. C.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Introdução a métodos cromatográficos. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997. 279 p.

COMPANHIA DE ENTREPÓSITOS E ARMAZÉNS GERAIS – CEASA. Boletim Mensal. Belo Horizonte, 2001.

COSTA, T. A.; VIEIRA, R. F. Os alimentos naturais do Cerrado. *Economia & Desenvolvimento*. Outubro/Dezembro, p. 92-93, 2004.

DAMIANI, C. Qualidade e perfil volátil de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) minimamente processado, armazenado sob diferentes temperaturas. Lavras: UFLA, 2006. 127 p. (Dissertação, Mestrado em Ciência dos Alimentos).

EDUARDO, I.; CHIETERA, G.; BASSI, D.; ROSSINI, L.; VECCHIETTI, A. Identification of key odor volatile compounds in the essential oil of nine peach accessions. *J. Sci. Food Agric.*, v. 90, n. 7, p. 1146-1154, 2010.

EVERITT, B.; LANDAU, S.; LEESE, M. Cluster analysis. 4ª Ed. Londres: Arnold; New York: Oxford University Press, 2001. 237 p.

FERREIRA, F. R.; BIANCO, S.; DURIGAN, J. F.; BELINGIERI, P. A. Caracterização física e química de frutos maduros de pequi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 9, 1987, Campinas. Resumos... 1987. p. 643-646.

FERRI, M. G. Plantas do Brasil: espécies do cerrado. São Paulo: 1969. 239p.

FONSECA, R. B. F.; CARVALHO, L. M. J.; RANGEL, C. N.; BIZZO, H. R. Microfibers for juice analysis by solid-phase microextraction. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 28, p. 166-169, 2008.

FRANCO, G. Nutrição: texto básico e tabela de composição química de alimentos. In: Composição química dos alimentos e valor energético. 6ª Ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 1982. p.180-193.

FRANCO, G. Tabela de Composição Química dos Alimentos. 9ª Ed. São Paulo: Atheneu, 1999. 307 p.

GARCIA, C. C.; FRANCO, P. I. B. M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Thermal stability studies of some cerrado plant oils. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 87, p. 645–648, 2007.

GOFF, S. A.; KLEE, H. J. Plant Volatile Compounds: Sensory Cues for Health and Nutritional Value? *Science*, v. 311, 2006.

IBAÑEZ, E.; LÓPEZ-SEBASTIÁN, S.; RAMOS, E.; TABERA, J.; REGLERO, G. Analysis of volatile fruit components by headspace solid-phase microextraction. *Food Chem.*, v. 63, p. 281-286, 1998.

JANZANTTI, N. S.; FRANCO, M. R. B.; WOSIACKI, G. Efeito do processamento na composição de voláteis de suco clarificado de maçã Fuji. *Cienc. Tecnol. Aliment.*, v. 23, p. 523-528, 2003.

JORDAN, M. A.; TANDON, K.; SHAW, P. E.; GOODNER, K. L. Aromatic profile of aqueous banana essence and banana fruit by gas chromatography-mass spectrometry (CG-MS) and Gas Chromatography-Olfactometry (CG-O). *J. Agric. Food Chem.*, v.49, p.4813-4817, 2001.

KAFKAS, E.; KAFKAS, S.; KOCH-DEAN, M.; SCHWAB, W.; LARKOV, O.; LAVID, N.; BAR, E.; RAVID, U.; LEWINSOHN, E. Comparison of Methodologies for the Identification of Aroma Compounds in Strawberry. *Turk. J. Agric. For.*, v. 29, p. 383-390, 2005.

KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *J. Chromatogr. A*, v. 880, p. 35–62, 2000.

KERR, W. E.; SILVA, F. R.; TCHUCARRAMAE, B. Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). Informações preliminares sobre um pequi sem espinhos no caroço. *Rev. Bras. Frutic.*, v. 29, p. 169-171, 2007.

KOK, M. F.; YONG, F. M.; LIM, G. Rapid Extraction Method for Reproducible Analysis of Aroma Volatiles. *J. Agric. Food Chem.*, v. 35, p. 779-781, 1987.

KUSKOSKI, E.M.; ASUERO, G.A.; TRONCOSO, A.M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante em pulpa de frutos. *Cienc. Tecnol. Aliment.*, v.25, n.4, p.726-732, 2005.

LANDA, F.S. L.; PAIVA, R.; PAIVA, P. D. O.; FILHO, J. S. S. B. Indução in vitro de calos em explantes foliares de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). *Ciênc. agrotec.*, v. 24, p. 56-63, 2000.

LEITE, G. L. D.; VELOSO, R. V. S.; ZANUNCIO, J. C.; FERNANDES, L. A.; ALMEIDA, C. I. M. Phenology of *Caryocar brasiliense* in the Brazilian cerrado region. *For. ecol. manage.*, 2006.

LIMA, A.; SANABRIA, G. G. R.; WHARTA, E. R. da S. A.; BEHRENS, J. H.; MANCINI-FILHO, J. Avaliação da aceitação de arroz com pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). *Publ. UEPG Exact Earth Sci., Agr. Sci. Eng.*, v. 13, n. 3, p. 45-51, 2007.

MACKU, C.; JENNINGS, W. G. Production of volatiles by ripening bananas. *J. Agric. Food Chem.*, v. 35, p. 845-848, 1987.

MAIA, J. G. S.; ANDRADE, E. H. A.; SILVA, M. H. L. Aroma volatiles of pequi fruit (*Caryocar brasiliense* Camb.). *J. food compos. anal.*, v. 21, p. 574– 576, 2008.

MAJOROS, E.; CSÓKA, M.; AMTMANN, M.; KORÁNY, K. Comparison of the volatile compounds of fresh and dried apricot fruits by GC-MS measurements. *Acta Aliment. Hung.*, v. 37, n. 2, p. 271-282, 2008.

MAMEDE, M. E.O.; PASTORE, G. M. Study of methods for the extraction of volatile compounds from fermented grape must. *Food Chem.*, v. 96, p. 586–590, 2006.

MARQUES, G. C. Análise em Componentes Principais. Processamento estatístico de sinais. 1º Semestre 2005. Disponível em: <[http://www.deetc.isel.ipl.pt/comunicacoesep/disciplinas/pes/pes\\_pt.htm](http://www.deetc.isel.ipl.pt/comunicacoesep/disciplinas/pes/pes_pt.htm)>. Acesso em: 26 mar. 2008.

MATA, A. R.; NELSON, D. L.; AFONSO, R. J. C. F.; GLÓRIA, M. B. A.; JUNQUEIRA, R. G. Identificação de compostos voláteis da cúrcuma empregando microextração por fase sólida e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 24, p. 151-157, 2004.

MATTHEWS, R. F.; WEST P. F. Simultaneous distillation-solvent extraction of orange juice volatiles. *Proc. Fla. State Hort. Soc.*, v. 106, p. 258-262, 1993.

MINGOTI, S. A. Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada. 1ª Ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

MISZCZAK, A.; FORNEY, CH. F.; PRANGE, R. K. Development of aroma volatiles and color during postharvest ripening of “Kent” strawberries. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.*, v. 120, p. 650-655, 1995.

NARAIN, N.; ALMEIDA, J. N.; GALVÃO, M. S.; MADRUGA, M. S.; BRITO, E. S. Compostos voláteis dos frutos de maracujá (*Passiflora edulis* forma Flavicarpa) e de cajá (*Spondias mombin* L.) obtidos pela técnica de headspace dinâmico. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 24, p. 212-216, 2004.

NAVARRO, T.; LORENZO, C.; PÉREZ, R. A. SPME analysis of volatile compounds from unfermented olives subjected to thermal treatment. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 379, p. 812–817, 2004.

NETO, J. M. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Quim. Nova*, v. 21, 1998.

OLIVEIRA, M. N. S.; GUSMÃO, E.; LOPES, P. S. N.; SIMÕES, M. O. M.; RIBEIRO, L. M.; DIAS, B. A. S. Estádio de maturação dos frutos e fatores relacionados aos aspectos nutritivos e de textura da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). *Rev. Bras. Frutic.*, v. 28, p. 380-386, 2006.

PASSOS, X. S.; CASTRO, A. C. M.; PIRES, J. S.; GARCIA, A. C. F.; CAMPOS, F. C.; FERNANDES, O. F. L.; PAULA, J. R.; FERREIRA, H. D.; SANTOS, S. C.; FERRI, P. H.; SILVA, M. R. R. Composition and Antifungal Activity of the Essential Oils of *Caryocar brasiliensis*. *Pharm. biol.*, v. 40, 2002.

PAULA, J. R.; SALES, B. H. N. ; SANTOS, Suzana Costa ; OLIVEIRA, C. M. A. ; LIÃO, L. M. ; FERRIA, P. H. ; FERREIRA, Heleno Dias . Composição Química dos Óleos Essenciais das Folhas e Frutos de *Caryocar brasiliensis* C.A.M.B. (Pequi). In: 23<sup>a</sup>

REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2000, Poços de Caldas. *Resumos...*, 2000.

PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction: theory and practice. New York: Wiley-VCH, 1997. 247 p.

PRANCE, G. T.; SILVA, M. F. Caryocaraceae. New York: Hafner, 1973. 75p. (Flora Neotrópica, Monograph n. 12).

RAMOS, M. I. L.; UMAKI, M. C. S.; HIANE, P. A.; FILHO, M. M. R. Efeito do cozimento convencional sobre os carotenóides provitamínicos "A" da polpa do piqui (*Caryocar brasiliense* Camb). *B. Ceppa*, v. 19, p. 2332, 2001.

RAMOS FILHO, M. M. Emprego de frutos desidratados de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na obtenção de molho. São Paulo: Universidade de São Paulo. 1987. 114p. (Dissertação de Mestrado).

REIS, S. F. A. R.; ROCHA, S. M.; BARROS, A. S.; DELGADILLO, I.; COIMBRA, M. A. Establishment of the volatile profile of 'Bravo de Esmolfe' apple variety and identification of varietal markers. *Food chem.*, v. 113, p. 513–521, 2009

RIBEIRO, J. F.; WALTER, B. M. T. Fitofisionomias do bioma cerrado. In: Sano, S. M.; Almeida, S. P. (Ed.) *Cerrado: ambiente e flora*. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998. p. 89-166.

RIU-AUMATELL, M.; CASTELLARI, M.; LÓPEZ-TAMAMES, E.; GALASSI, S.; BUXADERAS, S. Characterisation of volatile compounds of fruit juices and nectars by HS/SPME and GC/MS. *Food Chem.*, v. 87, p. 627–637, 2004.

ROCHA, S. M.; COUTINHO, P.; BARROS, A.; DELGADILLO, I.; COIMBRA, M. A. Establishment of the varietal volatile profile of musts from white *Vitis vinifera* L. varieties. *J. sci. food agric.*, v. 87, n. 9, p. 1667-1676, 2007.

ROESLER, R.; MALTA, L.G; CARRASCO, L.C; HOLANDA, R.B.; SOUSA, C.A.S.; PASTORE, G.M. Atividade antioxidante de frutas do cerrado. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.27, p.53-60, 2007.

ROESLER, R.; CATHARINO, R. R.; MALTA, L. G.; EBERLIN, M. N.; PASTORE, G. Antioxidant activity of *Caryocar brasiliense* (pequi) and characterization of components by electrospray ionization mass spectrometry. *Food chem.*, v. 110, p. 711–717, 2008.

SAMPAIO, T. S.; NOGUEIRA, P. C. L. Volatile components of mangaba fruit (*Hancornia speciosa* Gomes) at three stages of maturity. *Food chem.*, v. 95, i. 4, p. 606-610, 2006.

SANTOS, B. R.; PAIVA, R.; DOMBROSKI, J. L. D.; MARTINOTTO, C.; NOGUEIRA, R. C.; SILVA, A. A. N. Pequi ( *Caryocar brasiliense* Camb.): uma espécie promissora do cerrado brasileiro. Lavras: Editora Ufla, 2004 (Boletim Técnico).

SEGALL, S. D.; ARTZ, W. E.; RASLAN, D. S.; FERRAZ, V. P.; TAKAHASHI, J. A. Triacylglycerol analysis of pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) oil by electrospray and tandem mass spectrometry. *J. Sci. Food Agric.*, v. 86, p. 445-452, 2006.

SHLENS, J. A Tutorial on Principal Component Analysis. 2005. Disponível em: <<http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/>>. Acesso em: 26 mar. 2008.

SIDES, A.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S. Developments in extraction techniques and their application to analysis of volatiles in foods. *Trends Anal. Chem.*, v. 19, 2000.

SILVA, J. A.; SILVA, D. B.; JUNQUEIRA, N. T. V.; ANDRADE, L. R. M. Coleta de sementes, produção de mudas e plantio de espécies frutíferas nativas dos cerrados. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1992. 23p. (Boletim de Pesquisa, 44).

SILVA, J. A. Frutas nativas dos cerrados. Brasília: EMBRAPA-CPAC, 1994. 166p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 490 p.

SONG, J.; GARDNER, B. D.; HOLLAND, J. F.; BEAUDRY, R. M. Rapid Analysis of Volatile Flavor Compounds in Apple Fruit Using SPME and GC/Time-of-Flight Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, v. 45, p. 1801-1807, 1997.

SONG, J.; FAN, L.; BEAUDRY, R. M. Application of Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry for Rapid Analysis of Flavor Volatiles in Tomato and Strawberry Fruits. *J. Agric. Food Chem.*, v. 46, p. 3721-3726, 1998.

SUPELCO. Solid Phase Microextraction: Solventless Sample Preparation for Monitoring Flavor Compounds by Capillary Gas Chromatography. Bulletin 869A. 1998.

Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO. Versão 2 – Segunda Edição. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – NEPA. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. 2006. Disponível em: <<http://www.unicamp.br/nepa/taco/tabela>>. Acesso em: 08/12/2008.

Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – USP. Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental FCF/USP. 2008. Disponível em: <<http://www.fcf.usp.br/tabela>>. Acesso em: 09/12/2008.

TADINI, C. C.; PARK, S. W.; DING, H. Aplicação da análise de componentes principais na elaboração de cartas de controle de curvas de calibração na determinação do teor de glicose por espectrofotometria. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 1998, Rio de Janeiro. Anais do XVI CBCTA. Rio de Janeiro: SBCTA, 1998. v. 1 p. 24-27.

TORRES, J.D.; TALENS, P.; CAROT, J.M.; CHIRALT, A.; ESCRICHE, I. Volatile profile of mango (*Mangifera indica* L.), as affected by osmotic dehydration. *Food Chem.*, v. 101, p. 219-228, 2007.

TURA, D.; PRENZLER, P. D.; BEDGOOD JR., D. R.; ANTOLOVICH, M.; ROBARDS, K. Varietal and processing effects on the volatile profile of Australian olive oils. *Food Chem.*, v. 84, p. 341–349, 2004.

TUTINEN, K.; HAKALA, M.; KALLIO, H. Headspace volatiles from frozen berries of sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) varieties. *Eur. food res. tech.*, v. 223, n. 4, p. 455-460, 2006.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. *Quim. Nova*, v. 23, 2000.

VALLILO, M. I.; MORENO, P. R. H.; DE OLIVEIRA, E.; LAMARDO, L. C. A.; GARBELOTTI, M. L. Composição química dos frutos de *Campomanesia xanthocarpa* Berg-Myrtaceae. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 28, p. 231-237, 2008.

VERA, R. Caracterização física e química de frutos do pequiheiro (*Caryocar brasiliense* Camb.) de diferentes regiões do Estado de Goiás. Goiânia: Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás. 2004. 50 p. (Dissertação de Mestrado).

VERA, R.; SOUZA, E. R. B.; FERNANDES, E. P.; NAVES, R. V.; JÚNIOR, M. S. S.; CALIARI, M.; XIMENES, P. A. Caracterização física e química de frutos do pequiheiro (*Caryocar brasiliense* Camb.) oriundos de duas regiões no estado de Goiás, Brasil. *Pesq. Agropec. Trop.*, v. 37, p. 93-99, 2007.

VIEIRA, R. F.; GRAYER, R. J.; PATON, A.; SIMON, J. E. Genetic diversity of *Ocimum gratissimum* L. based on volatile oil constituents, flavonoids and RAPD markers. *Biochem. syst. ecol.*, v. 29, p. 287-304, 2001.

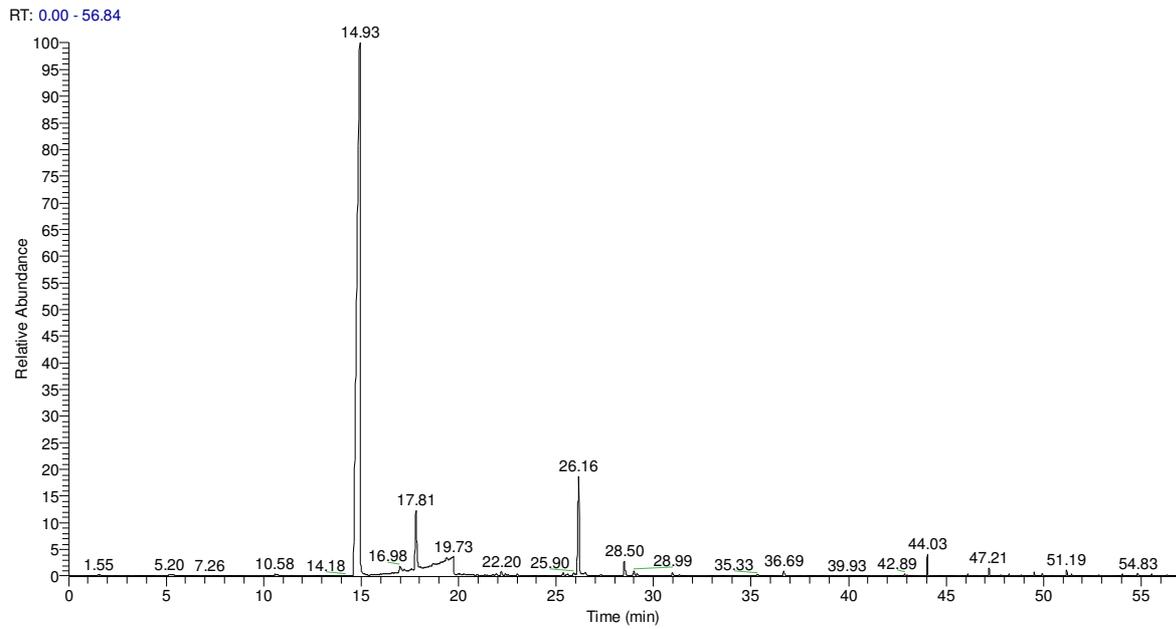
VILELA, G. F. Variações em populações naturais de *Caryocar brasiliense* Camb. (Caryocaraceae): fenológicas, genéticas e de valores nutricionais de frutos. Lavras: Universidade Federal de Lavras. 1998. 88 p. (Dissertação de Mestrado).

WAN, X. M.; STEVENSON, R. J.; CHEN, X. D.; MELTON, L. D. Application of headspace solid-phase microextraction to volatile flavour profile development during storage and ripening of kiwifruit. *Food Res. Int.*, v. 32, p. 175-183, 1999.

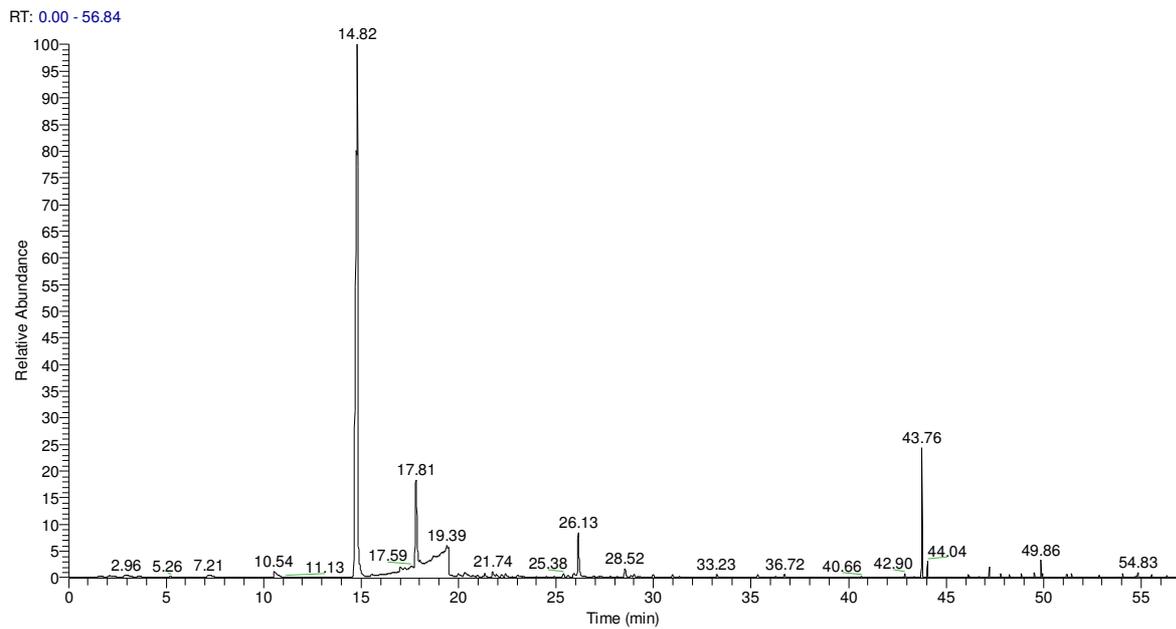
WANG, Y.; YANG, C.; LI, S.; YANG, L.; WANG, Y.; ZHAO, J.; JIANG, Q. Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS. *Food Chem.*, v. 116, p. 356-364, 2009.

YANG, X.; PEPPARD, T. Solid-Phase Microextraction for Flavor Analysis. *J. Agric. Food Chem.*, v. 42, p. 1925-1930, 1994.

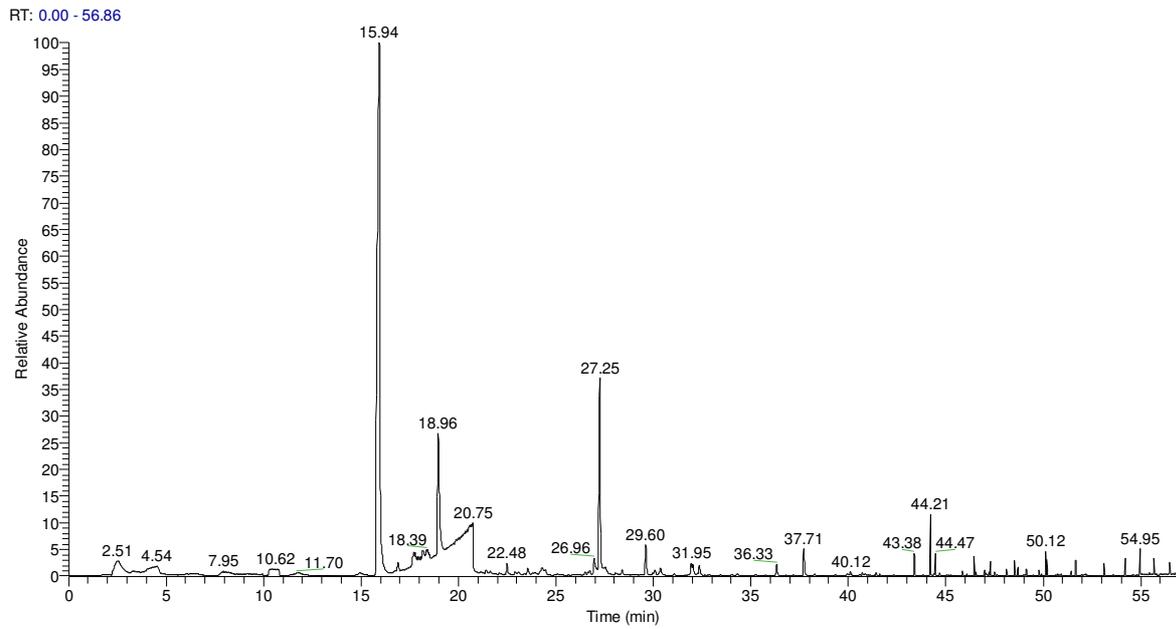
**APÊNDICE A - Cromatogramas dos compostos voláteis dos frutos dos genótipos  
de pequizeiro**



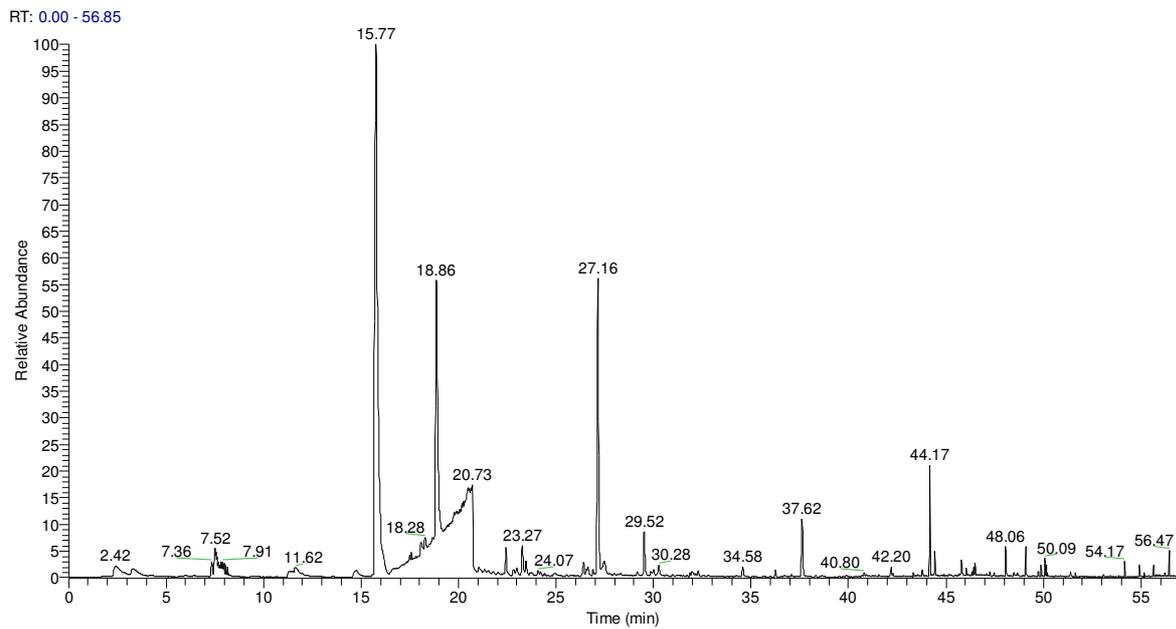
**Figura A.1 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo Angical.**



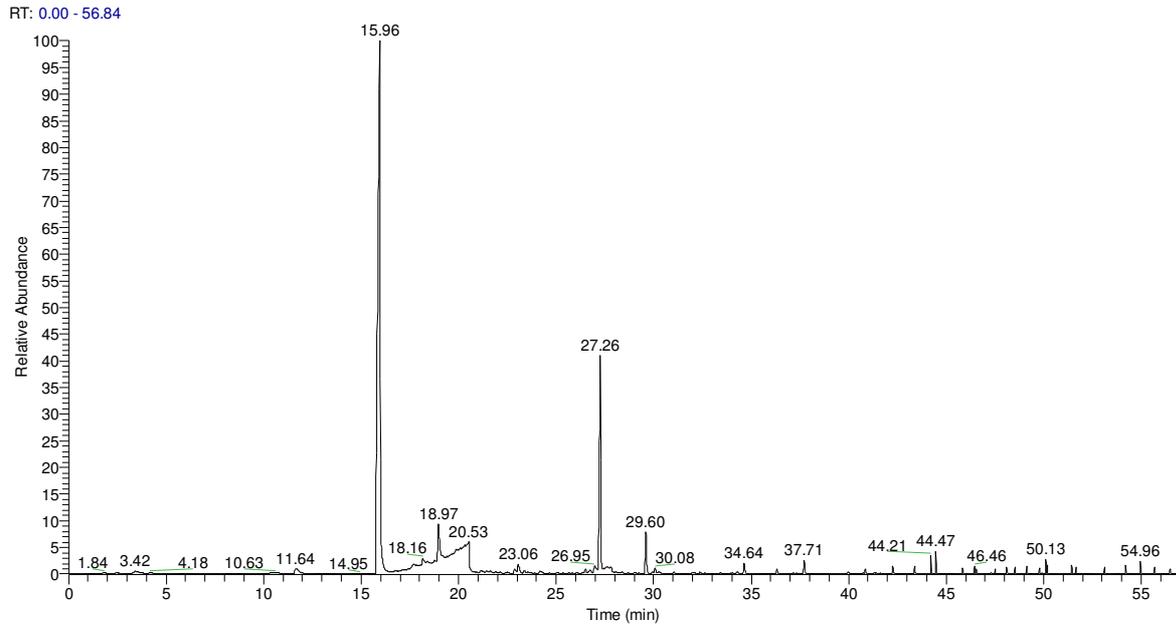
**Figura A.2 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo Ary.**



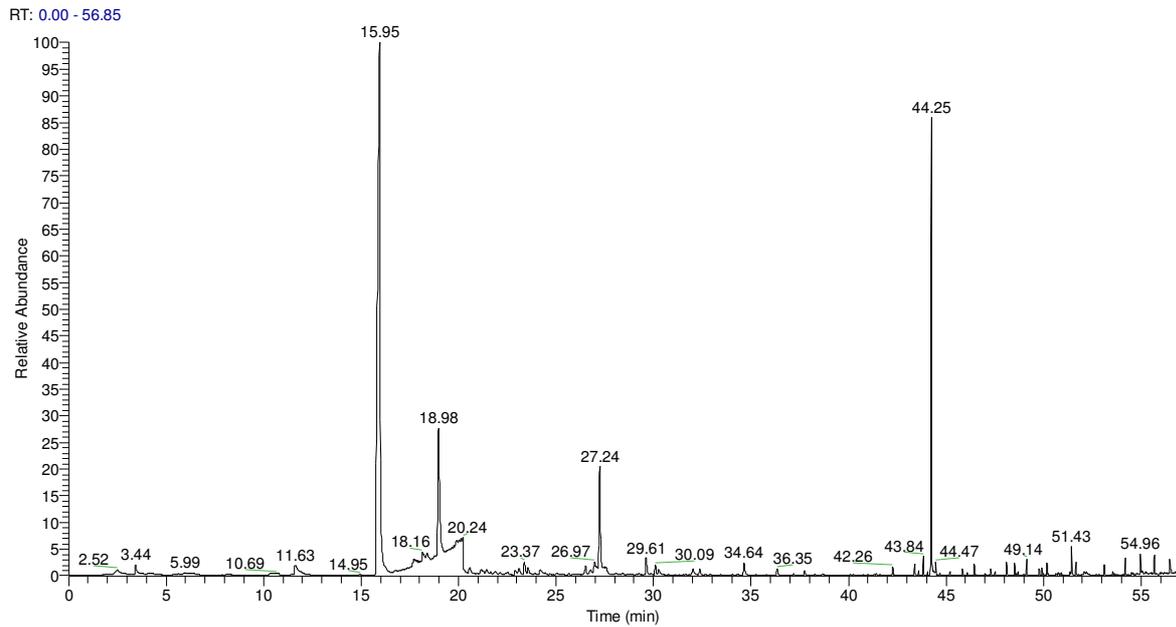
**Figura A.3 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo BJ I.**



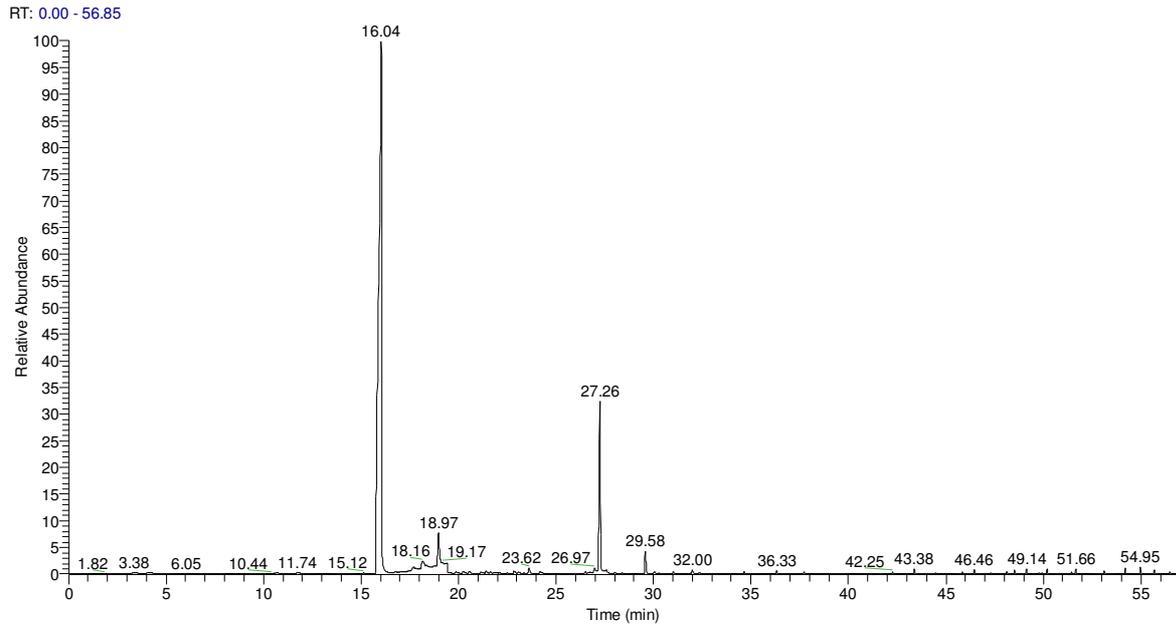
**Figura A.4 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo BJ II.**



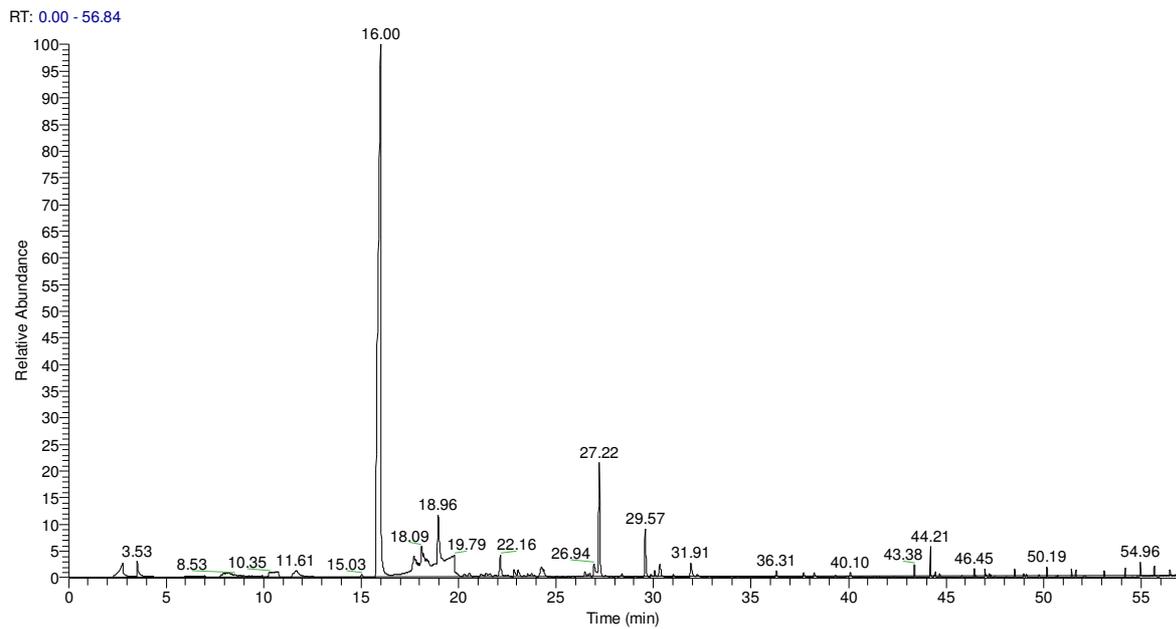
**Figura A.5 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo BJ VI.**



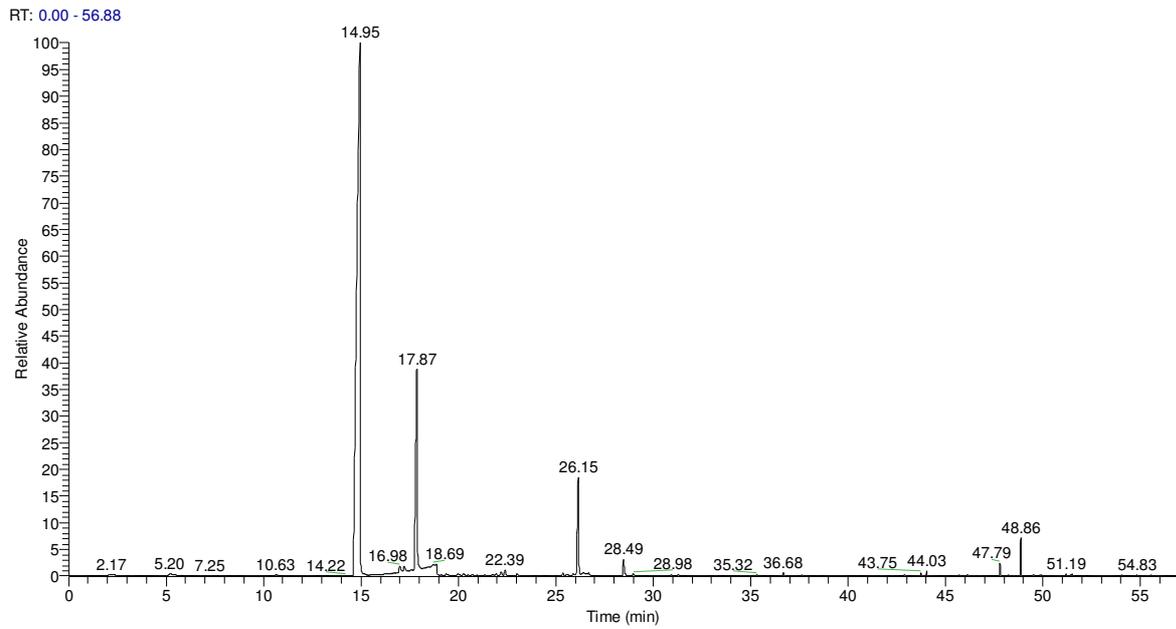
**Figura A.6 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo CAM I.**



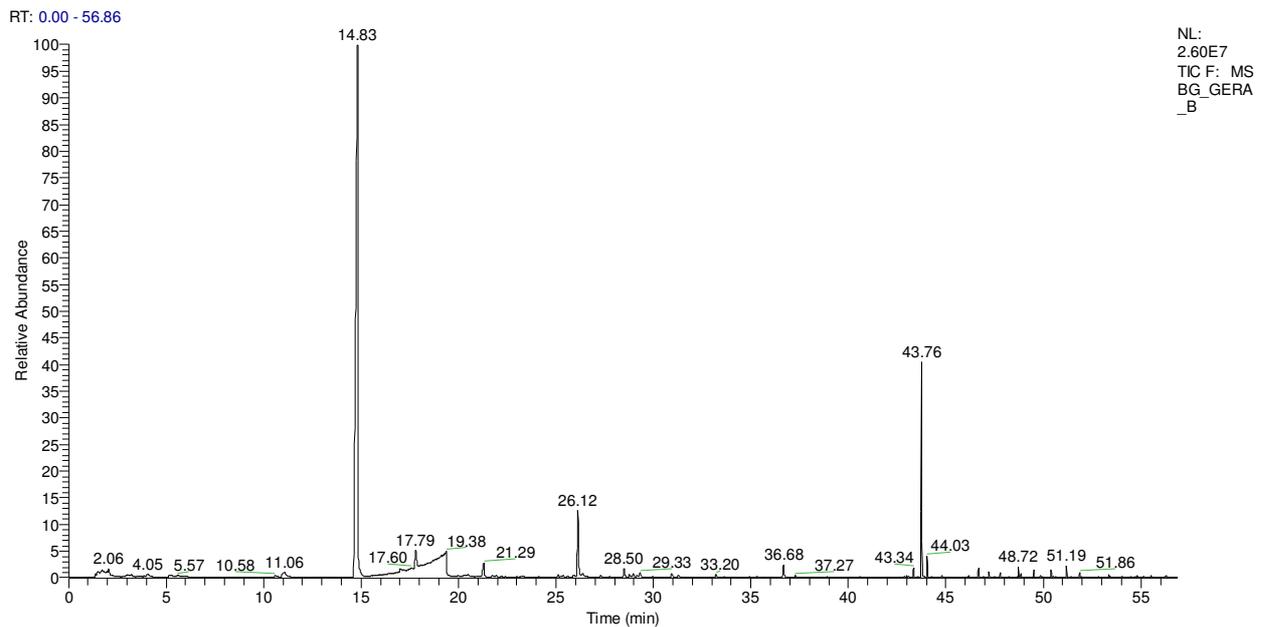
**Figura A.7 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo CAM II.**



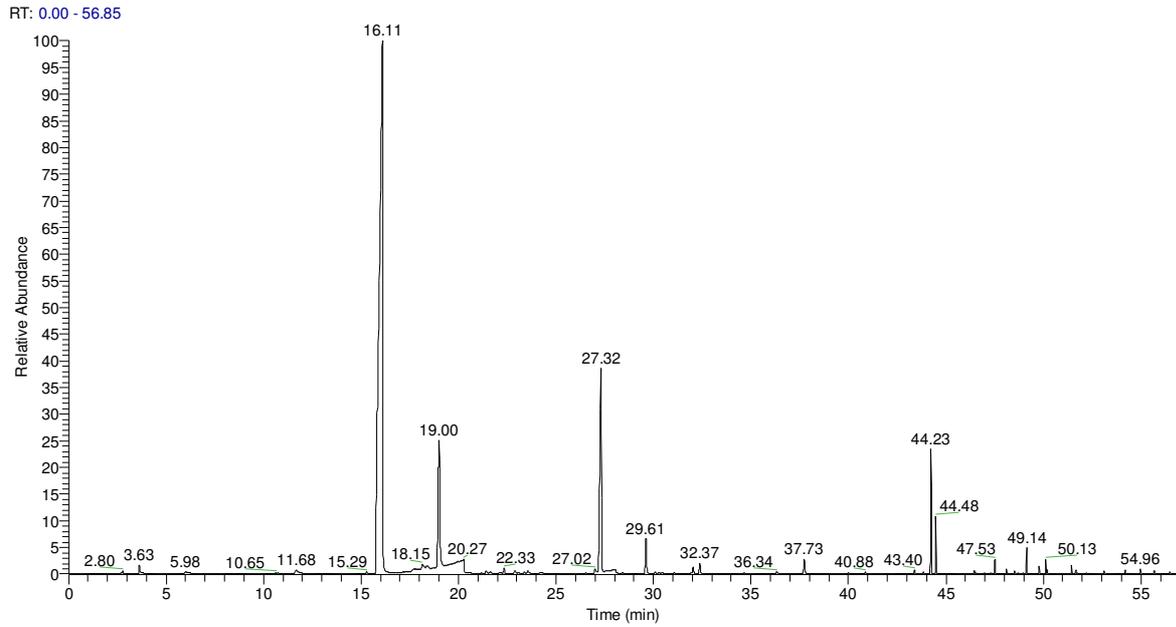
**Figura A.8 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo CAM III.**



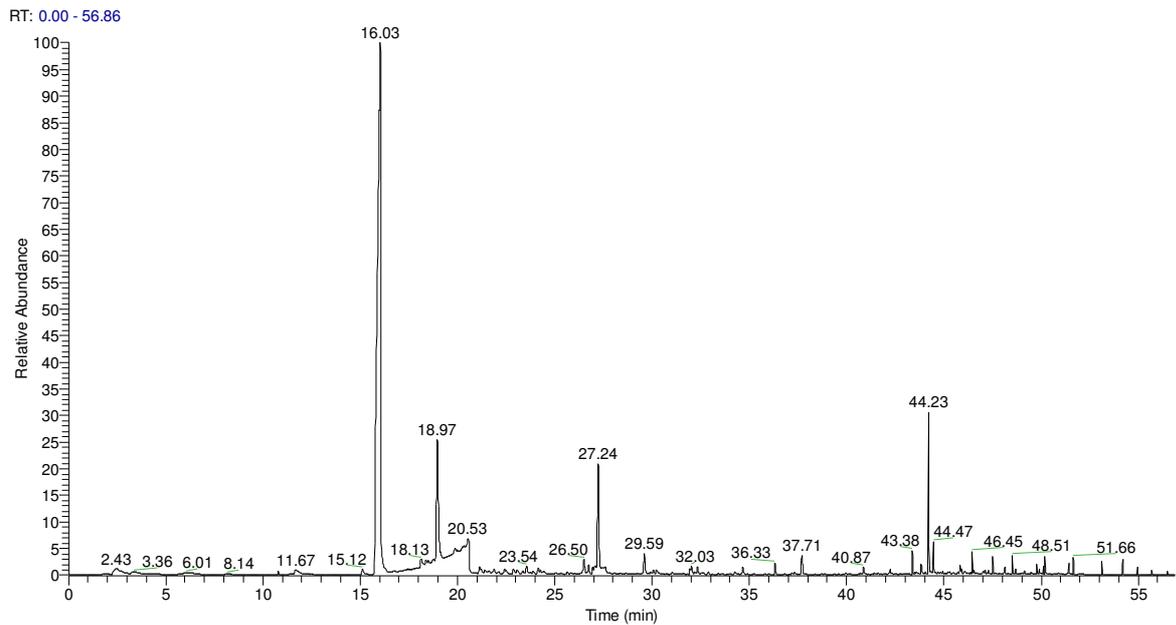
**Figura A.9 – Cromatograma dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo CAM IV.**



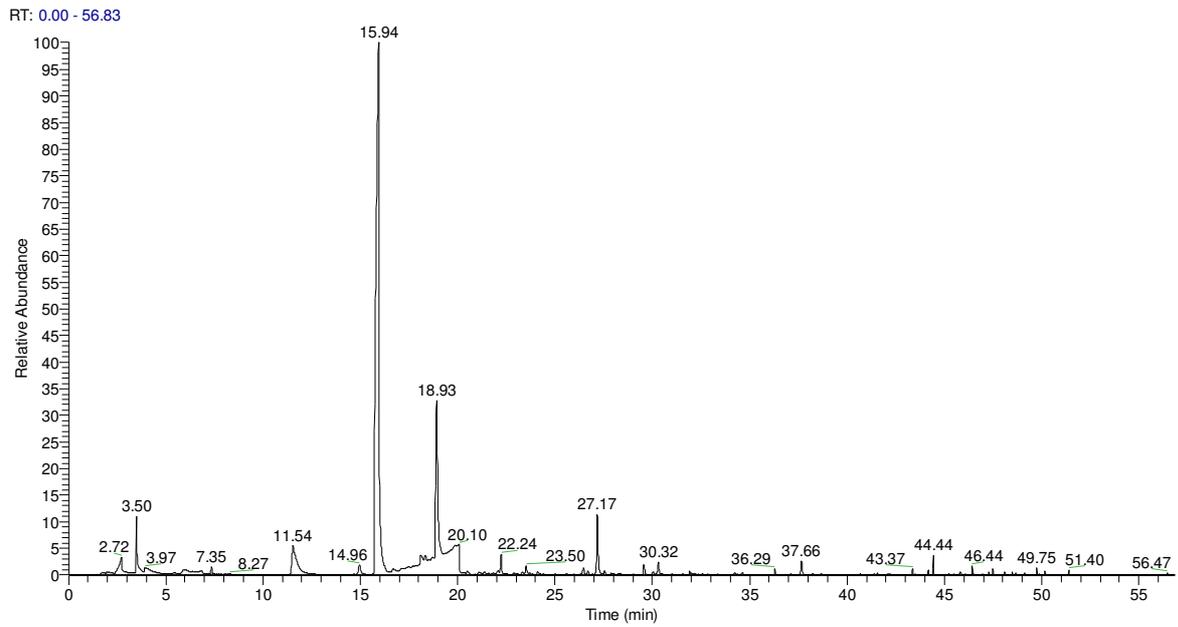
**Figura A.10 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo Gera.**



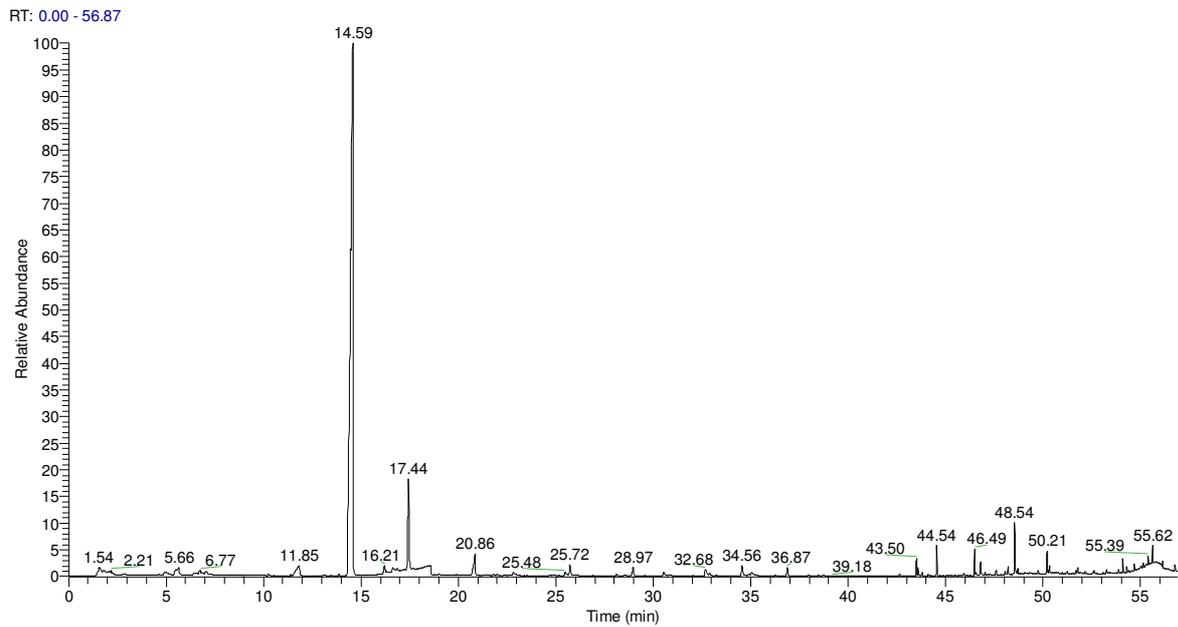
**Figura A.11 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo Milorde.**



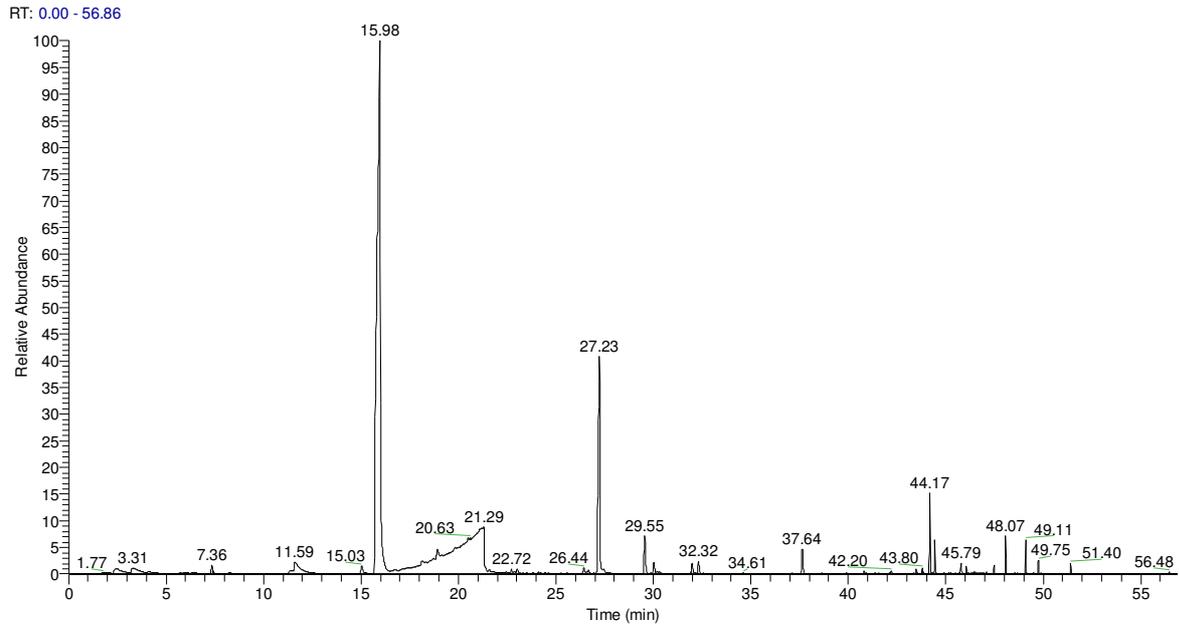
**Figura A.12 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo MV X.**



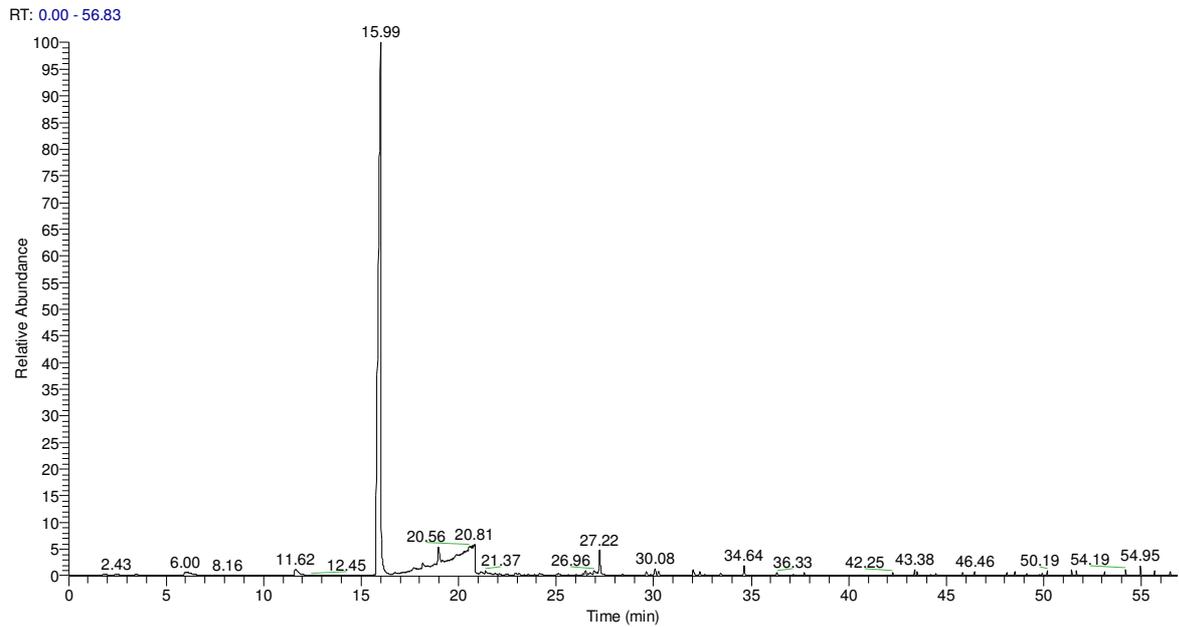
**Figura A.13 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo MV XII.**



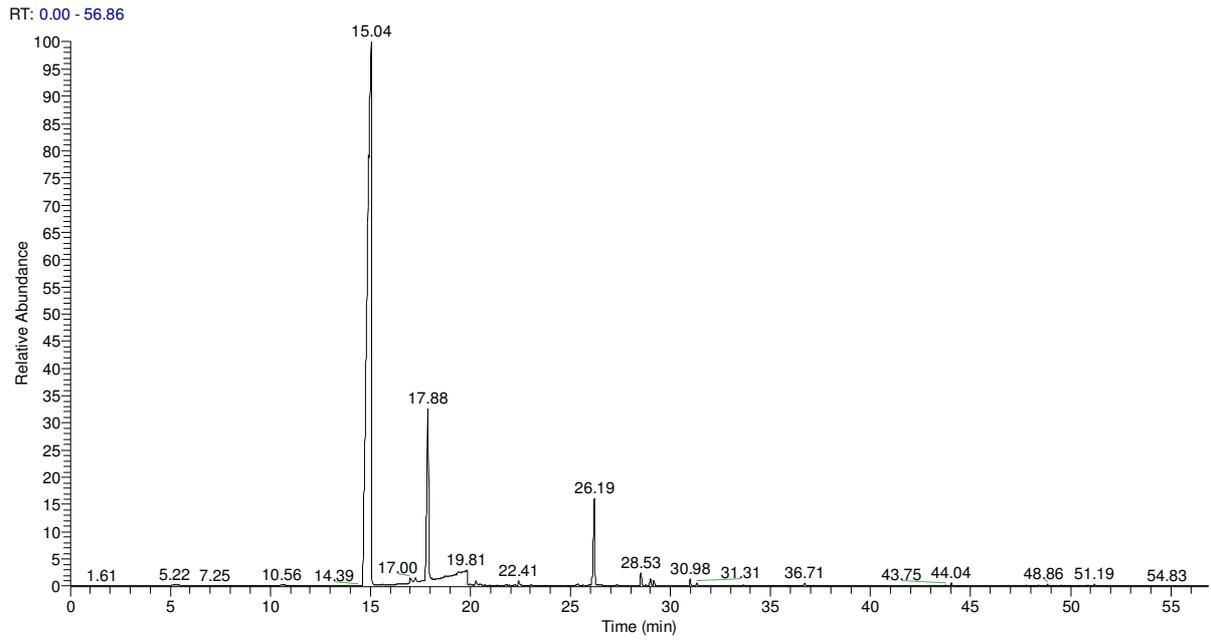
**Figura A.14 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo MV XVII.**



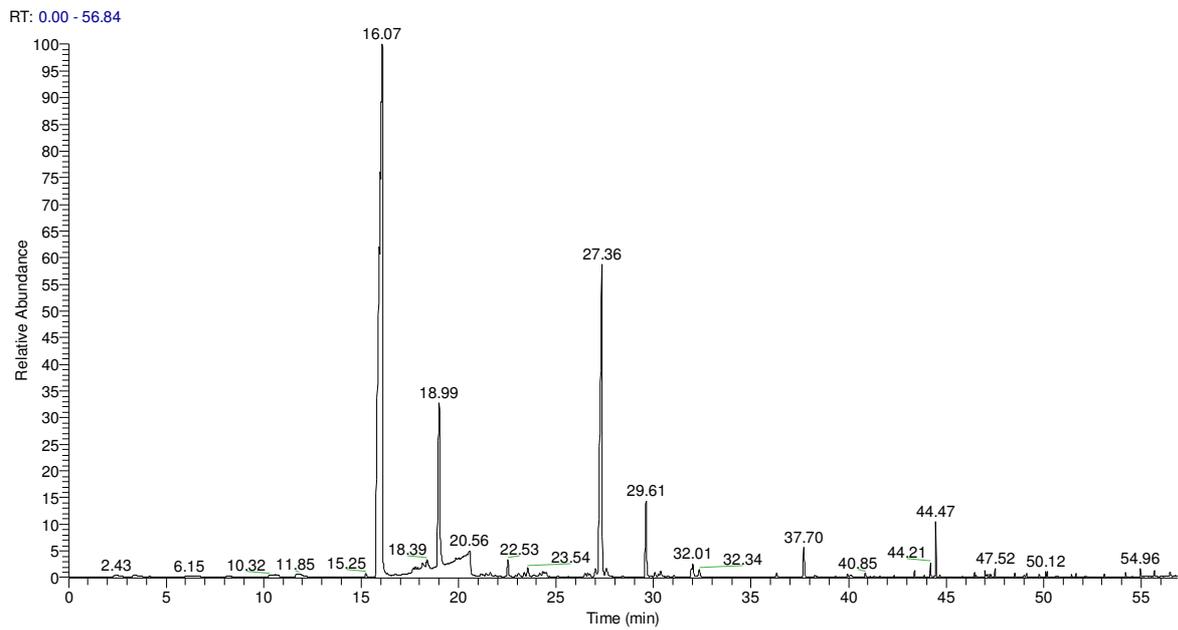
**Figura A.15 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo S I.**



**Figura A.16 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo S IV.**



**Figura A.17 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo S XVIII.**



**Figura A.18 – Perfil cromatográfico dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo Tanasio.**

**APÊNDICE B – Tabelas dos compostos voláteis identificados nas polpas dos  
frutos dos genótipos de pequi**

**Tabela B.1 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo Angical**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
3,58	81	0,19	700	(E)-3-Penten-2-ona
5,18	88	0,18	758	Butanoato de etila
7,19	55	0,14	757	2-Metilbutanoato de etila
10,56	168	0,32	769	Hexanoato de metila
14,92	50920	100,00	711	Hexanoato de etila
15,56	70	0,31	752	$\alpha$ -felandreno
16,97	628	1,85	763	(E)-2-Hexenoato de etila
17,22	218	1,28	791	Ocimeno
17,58	141	1,37	617	Hexanoato de isopropila
17,81	5641	12,07	828	$\beta$ -cis-ocimeno
20,27	173	0,53	806	Hexanoato de propila
20,49	73	0,31	701	Heptanoato de etila
20,96	80	0,24	837	3-Metilbutanoato de 3-metilbutila
21,34	107	0,33	768	Undecano
21,78	114	0,29	729	3-Hidroxihexanoato de etila
21,94	161	0,38	721	Octanoato de metila
22,19	336	0,73	873	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
22,40	203	0,47	828	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
23,01	178	0,39	810	2,5,9-Trimetildecano
25,37	344	0,69	830	2,3,5,8-Tetrametildecano
25,55	109	0,25	749	4-Octenoato de etila
26,16	9361	17,80	697	Octanoato de etila
26,50	250	0,51	821	$\beta$ -ciclocitral
28,50	1400	2,69	770	2-Octenoato de etila
28,99	521	1,03	804	Hexanoato de isopentila
29,17	191	0,43	853	Hexanoato de 2-metilbutila
30,97	306	0,64	668	Hexanoato de pentila
31,31	107	0,25	722	Hexanoato de 2-etilbutila
36,15	60	0,13	826	Hexanoato de hexila

/continua

**Tabela B.1 (final)**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
36,69	449	0,88	707	Decanoato de etila
43,01	94	0,20	871	Anidrido hexanóico
43,75	97	0,22	637	Dendrolasin
44,03	2182	4,15	710	Dodecanoato de etila
46,18	64	0,13	670	<i>Desconhecido</i>
47,21	784	1,49	696	Tetradecanoato de etila
47,50	54	0,11	777	Octadecano
48,39	60	0,13	765	δ-tetradecalactona
48,68	56	0,12	746	Nonadecano
49,51	500	0,97	724	Hexadecanoato de etila
51,11	56	0,12	721	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoato de etila
51,19	648	1,26	775	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.2 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo Ary**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
2,13	110	0,54	758	Ácido acético
3,55	61	0,32	693	(E)-3-Penten-2-ona
7,21	140	0,56	786	2-Metilbutanoato de etila
10,55	327	1,29	745	Hexanoato de metila
14,82	28405	100,00	711	Hexanoato de etila
15,55	120	0,72	749	$\alpha$ -felandreno
17,01	295	2,28	733	(E)-2-Hexenoato de etila
17,23	176	2,13	756	Ocimeno
17,59	124	2,32	612	Hexanoato de isopropila
17,81	4924	19,33	833	$\beta$ -cis-ocimeno
20,27	100	0,64	777	Hexanoato de propila
20,33	211	1,02	782	Benzenoetanol
20,96	120	0,59	683	3-Metilbutanoato de 3-metilbutila
21,74	300	1,17	799	3-Hidroxihexanoato de etila
21,95	159	0,69	717	Octanoato de metila
22,21	112	0,52	842	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
22,41	201	0,83	835	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
23,03	153	0,62	799	2,5,9-Trimetildecano
25,38	301	1,13	831	2,3,5,8-Tetrametildecano
26,12	2499	8,80	685	Octanoato de etila
27,77	72	0,31	789	Benzenoacetato de etila
28,51	488	1,80	818	2-Octenoato de etila
28,81	99	0,45	685	$\delta$ -octalactona
29,01	173	0,72	778	Hexanoato de isopentila
29,97	157	0,60	777	6-Metil-2,4-heptadienoato de etila
30,97	138	0,54	680	Hexanoato de pentila
31,32	66	0,29	668	Hexanoato de 2-etilbutila

/continua

**Tabela B.2 (final)**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
36,25	69	0,27	737	2,4,5,6,7,7a-Hexahidro-4,4,7a-trimetil-1H-inden-1-ona
36,71	193	0,70	729	Decanoato de etila
40,65	67	0,26	839	Germacrene D
43,36	101	0,36	645	(E,Z)- $\alpha$ -farnesene
43,76	7774	26,91	793	Dendrolasin
44,04	943	3,23	741	Dodecanoato de etila
46,19	144	0,50	609	<i>Desconhecido</i>
47,22	554	1,92	685	Tetradecanoato de etila
49,52	274	0,95	896	Hexadecanoato de etila
49,87	867	2,99	809	(E,E)- 3,7,11,15-Tetrametil-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol
51,20	216	0,75	754	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.3 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo BJ I**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
2,80	456	3,63	692	Ácido acético
11,71	173	1,74	617	Hexanoato de metila
15,95	14610	100,00	682	Hexanoato de metila
18,16	332	5,22	857	(E)-2-hexenoato de etila
18,37	329	5,12	669	Ocimeno
18,96	2947	27,59	840	$\beta$ -cis-ocimeno
21,41	106	0,70	853	Hexanoato de propila
21,63	84	0,62	735	Heptanoato de etila
22,91	147	0,93	803	3-Hidroxihexanoato de etila
23,08	136	1,08	759	Octanoato de metila
23,55	217	1,75	855	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
26,51	95	0,77	841	2,3,5,8-Tetrametildecano
26,66	90	0,67	713	4-Octenoato de etila
27,27	5577	36,53	760	Octanoato de etila
29,62	876	5,95	815	2-Octenoato de etila
30,10	160	1,28	801	Hexanoato de isopentila
31,08	51	0,50	787	6-Metil-2,4-heptadienoato de etila
32,06	333	2,40	742	Hexanoato de pentila
32,39	316	2,32	753	Hexanoato de 2-etilbutila
37,74	868	5,90	748	Decanoato de etila
40,73	133	0,68	804	$\delta$ -decalactona
40,91	86	0,50	816	(E,Z)-2,4-Decadienoato de etila
44,24	2212	12,39	832	Dendrolasin
44,49	927	3,91	736	Dodecanoato de etila
46,54	330	2,07	677	<i>Desconhecido</i>
47,54	219	0,74	847	Tetradecanoato de etila

/continua

**Tabela B.3 (final)**

<b>TRm</b>	<b>SNm</b>	<b>INTm</b>	<b>RSIm</b>	<b>Composto</b>
48,71	457	1,32	737	δ-tetradecalactona
49,80	320	0,94	844	Hexadecanoato de etila
50,15	1399	4,37	835	(E,E)- 3,7,11,15-Tetrametil-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol
51,45	287	0,65	788	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.4 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo BJ II**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
2,82	203	1,61	773	Ácido acético
11,67	97	0,95	724	Hexanoato de metila
15,86	16602	100,00	748	Hexanoato de etila
18,12	240	4,50	725	(E)-2-Hexenoato de etila
18,35	273	5,17	801	Ocimeno
18,73	56	4,64	628	Hexanoato de isopropila
18,94	8313	53,86	830	$\beta$ -cis-ocimeno
21,38	103	1,20	838	Hexanoato de propila
21,61	77	0,95	722	Heptanoato de etila
22,46	63	0,63	647	Undecano
22,90	125	1,06	735	3-Hidroxihexanoato de etila
23,05	155	1,26	782	Octanoato de metila
23,33	559	3,99	888	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
23,51	315	2,25	848	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
24,17	113	0,90	762	2,5,9-Trimetildecano
26,47	219	1,76	821	2,3,5,8-Tetrametildecano
26,61	130	1,11	772	4-Octenoato de etila
27,23	7777	47,87	755	Octanoato de etila
27,57	247	2,66	791	$\beta$ -ciclocitral
29,58	985	6,47	793	2-Octenoato de etila
29,92	89	0,80	805	$\delta$ -octalactona
30,06	121	1,02	845	Hexanoato de isopentila
30,26	56	0,58	867	Hexanoato de 2-metilbutila
32,09	72	0,59	785	Hexanoato de pentila
32,35	97	0,80	768	Hexanoato de 2-etilbutila
37,69	1247	7,90	753	Decanoato de etila
40,85	79	0,59	846	(E,Z)-2,4-Decadienoato de etila

/continua

**Tabela B.4 (final)**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
41,33	211	0,80	623	1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona
42,34	406	1,47	820	Hidroxitolueno butilado
44,20	3104	19,47	796	Dendrolasin
44,46	377	2,68	725	Dodecanoato de etila
46,53	610	3,35		<i>Desconhecido</i>
47,51	59	0,54	732	Tetradecanoato de etila
48,68	51	0,50	738	δ-tetradecalactona
49,77	114	0,82	713	Hexadecanoato de etila
50,11	310	2,28	791	(E,E)- 3,7,11,15-Tetrametil-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol
50,80	184	0,37	658	(E)-9-octadecanoato de metila
51,40	124	0,85	797	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.5 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo BJ VI**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
11,63	222	1,06	809	Hexanoato de metila
15,95	22814	100,00	683	Hexanoato de etila
18,14	282	3,07	620	(E)-2-Hexenoato de etila
18,37	139	2,65	663	Ocimeno
18,76	57	2,71	619	Hexanoato de isopropila
18,96	1701	10,04	829	$\beta$ -cis-ocimeno
21,41	87	0,69	761	Hexanoato de propila
21,62	76	0,62	690	Heptanoato de etila
22,87	205	1,01	803	3-Hidroxihexanoato de etila
23,05	441	2,04	793	Octanoato de metila
23,37	142	0,77	882	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
23,56	82	0,49	781	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
24,18	103	0,56	807	2,5,9-Trimetildecano
26,51	163	0,89	872	2,3,5,8-Tetrametildecano
27,26	9924	43,01	731	Octanoato de etila
29,61	2075	9,01	777	2-Octenoato de etila
29,92	108	0,59	705	$\delta$ -octalactona
30,09	249	1,19	805	Hexanoato de isopentila
30,27	119	0,65	817	Hexanoato de 2-metilbutila
31,06	74	0,40	764	6-Metil-2,4-heptadienoato de etila
32,06	76	0,41	616	Hexanoato de pentila
32,39	69	0,38	633	Hexanoato de 2-etilbutila
34,30	93	0,46	809	Decanoato de metila
37,74	797	3,49	746	Decanoato de etila
40,01	131	0,61	825	trans-2-decenoato de etila
40,76	52	0,28	734	$\delta$ -decalactona
40,90	350	1,57	841	(E,Z)-2,4-Decadienoato de etila

/continua

**Tabela B.5 (final)**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
44,26	987	4,24	736	Dendrolasin
44,53	1386	5,99	707	Dodecanoato de etila
46,65	103	0,44	607	<i>Desconhecido</i>
47,64	317	1,37	678	Tetradecanoato de etila
49,93	355	1,55	675	Hexadecanoato de etila
50,28	800	3,47	813	(E,E)- 3,7,11,15-Tetrametil-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol
51,59	499	2,17	771	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.6 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo CAM I**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
6,01	53	0,48	760	Butanoato de etila
11,62	343	2,13	769	Hexanoato de metila
15,94	19015	100,00	864	Hexanoato de etila
18,15	337	4,44	814	(E)-2-Hexenoato de etila
18,39	286	4,25	746	Ocimeno
18,76	78	3,58	810	Hexanoato de isopropila
18,97	4797	28,36	753	$\beta$ -cis-ocimeno
20,55	219	1,47	765	2-Metildecano
21,41	175	1,16	816	Hexanoato de propila
21,63	78	0,69	822	Heptanoato de etila
22,51	89	0,68	621	Undecano
22,90	154	0,96	787	3-Hidroxihexanoato de etila
23,08	238	1,40	748	Octanoato de metila
23,36	467	2,61	785	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
23,56	261	1,57	787	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
24,18	189	1,16	869	2,5,9-Trimetildecano
25,02	55	0,43	799	<i>p</i> -Menta-1,5-dien-8-ol
26,51	318	1,85	651	2,3,5,8-Tetrametildecano
27,23	4239	21,83	709	Octanoato de etila
27,54	233	1,60	757	2,6,6-Trimetil-1-ciclohexeno-1-carboxaldeído
29,59	684	3,64	849	2-Octenoato de etila
29,82	63	0,47	615	$\delta$ -octalactona
30,08	360	2,00	638	Hexanoato de isopentila
30,26	198	1,17	648	Hexanoato de 2-metilbutila
32,03	218	1,23	763	Hexanoato de pentila
32,35	206	1,21	694	Hexanoato de 2-etilbutila
37,17	61	0,37	755	Hexanoato de hexila

/continua

**Tabela B.6 (final)**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
37,72	140	0,80	744	Decanoato de etila
43,84	616	3,21	659	2,6,10-Trimetil-2,6,11-tridecatrien-2-ol
44,05	114	0,64	661	Chiloscifona
44,24	14688	75,09	887	Dendrolasin
44,47	421	2,31	789	Dodecanoato de etila
45,21	95	0,55	600	7 $\beta$ -ethyl-8 $\beta$ -hidroxi-2,6-dimetilbiciclo (4,4,0) dec-1-eno
47,52	112	0,63	618	Tetradecanoato de etila
49,77	183	0,97	734	Hexadecanoato de etila
51,43	835	4,30	784	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.7 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo CAM II**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
4,05	99	0,29	801	(E)-3-Penten-2-ona
11,73	77	0,26	803	Hexanoato de metila
16,04	40649	100,00	787	Hexanoato de etila
16,75	78	0,48	646	$\alpha$ -felandreno
18,17	608	2,60	700	(E)-2-Hexenoato de etila
18,76	117	1,80	610	Hexanoato de isopropila
18,96	2516	7,61	847	$\beta$ -cis-ocimeno
19,86	216	0,71	768	4-Metil-1-deceno
20,26	146	0,49	795	2-Etil-3,6-dimetilpirazina
20,54	302	0,87	727	2-Metildecano
21,41	239	0,72	800	Hexanoato de propila
21,62	130	0,46	716	Heptanoato de etila
22,12	101	0,36	721	3-Metilbutanoato de 3-metilbutila
22,50	124	0,39	729	Undecano
22,84	226	0,63	802	3-Hidroxihexanoato de etila
23,08	207	0,60	741	Octanoato de metila
23,37	50	0,25	863	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
23,62	475	1,26	795	Hexanoato de 1-metilpropila
24,17	230	0,64	806	2,5,9-Trimetildecano
26,50	336	0,96	823	2,3,5,8-Tetrametildecano
27,27	14102	34,22	729	Octanoato de etila
29,58	1926	4,70	767	2-Octenoato de etila
30,07	140	0,39	795	Hexanoato de isopentila
30,27	53	0,19	777	Hexanoato de 2-metilbutila
31,02	231	0,61	775	6-Metil-2,4-heptadienoato de etila
32,01	244	0,65	742	Hexanoato de pentila
32,35	96	0,30	794	Hexanoato de 2-etilbutila
37,71	189	0,47	741	Decanoato de etila
44,21	109	0,28	622	Dendrolasin

/continua

**Tabela B.7 (final)**

<b>TRm</b>	<b>SNm</b>	<b>INTm</b>	<b>RSIm</b>	<b>Composto</b>
44,47	140	0,35	606	Dodecanoato de etila
48,69	68	0,17	647	δ-tetradecalactona
49,78	146	0,36	675	Hexadecanoato de etila
51,43	280	0,69	740	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.8 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo CAM III**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
6,00	63	0,40	801	Butanoato de etila
6,86	57	0,40	706	Ácido pentanóico
11,63	222	1,08	808	Hexanoato de metila
15,99	24974	100,00	759	Hexanoato de etila
18,09	893	5,70	787	(E)-2-Hexenoato de etila
18,75	62	2,79	632	Hexanoato de isopropila
18,96	2281	11,69	847	$\beta$ -cis-ocimeno
20,29	99	0,55	792	2-Etil-3,6-dimetilpirazina
20,54	159	0,76	757	2-Metildecano
21,40	159	0,84	840	Hexanoato de propila
21,52	109	0,65	787	Benzenoetanol
21,62	115	0,67	761	Heptanoato de etila
22,50	58	0,41	700	Undecano
22,83	519	1,48	809	3-Hidroxihexanoato de etila
23,06	332	1,44	787	Octanoato de metila
23,37	63	0,41	886	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
23,55	128	0,67	903	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
26,50	223	1,04	843	2,3,5,8-Tetrametildecano
26,62	133	0,67	750	4-Octenoato de etila
27,21	5324	20,83	767	Octanoato de etila
29,56	2134	8,38	771	2-Octenoato de etila
29,84	142	0,68	756	$\delta$ -octalactona
30,06	283	1,24	821	Hexanoato de isopentila
31,03	109	0,51	777	6-Metil-2,4-heptadienoato de etila
37,70	244	1,00	755	Decanoato de etila
44,21	1304	5,04	764	Dendrolasin
44,46	278	1,10	704	Dodecanoato de etila

/continua

**Tabela B.8 (final)**

<b>TRm</b>	<b>SNm</b>	<b>INTm</b>	<b>RSIm</b>	<b>Composto</b>
49,78	126	0,51	648	Hexadecanoato de etila
51,43	433	1,70	779	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.9 – Valores de tempo de retenção, sinal ruído, intensidade relativa e RSI médios dos compostos voláteis do *headspace* do genótipo CAM IV**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
3,57	51	0,11	732	(E)-3-Penten-2-ona
5,17	193	0,36	787	Butanoato de etila
7,22	65	0,12	794	2-Metilbutanoato de etila
10,61	140	0,23	765	Hexanoato de metila
14,97	64423	100,00	738	Hexanoato de etila
15,19	96	0,41	612	3-metil-4-metileno-biciclo[3.2.1]oct-2-eno
15,58	66	0,28	689	$\alpha$ -felandreno
16,98	766	1,76	774	(E)-2-Hexenoato de etila
17,23	605	1,64	818	Ocimeno
17,58	102	1,11	600	Hexanoato de isopropila
17,87	23704	37,28	783	$\beta$ -cis-ocimeno
19,38	236	0,53	727	2-Metildecano
20,26	250	0,49	811	Hexanoato de propila
20,49	123	0,29	715	Heptanoato de etila
20,96	77	0,18	659	3-Metilbutanoato de 3-metilbutila
21,34	93	0,19	675	Undecano
21,74	167	0,31	739	3-Hidroxihexanoato de etila
21,94	221	0,40	751	Octanoato de metila
22,20	583	0,95	886	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
22,39	687	1,11	876	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
23,02	230	0,39	723	2,5,9-trimetildecano
25,37	308	0,50	815	2,3,5,8-Tetrametildecano
25,53	122	0,23	784	4-octenoato de etila
26,16	11378	17,54	709	Octanoato de etila
26,45	269	0,71	768	$\beta$ -ciclocitral
28,09	71	0,15	745	Benzenoacetato de etila
28,50	2390	3,68	757	2-Octenoato de etila

/continua

Tabela B.9 (final)

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
28,99	303	0,50	788	Hexanoato de isopentila
29,17	51	0,11	804	Hexanoato de 2-metilbutila
30,95	185	0,31	784	Hexanoato de pentila
31,30	122	0,21	662	Hexanoato de 2-etilbutila
36,69	383	0,60	741	Decanoato de etila
37,66	65	0,11	897	3-(2,2,6-Trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-il)-2-propenal
43,75	384	0,58	743	Dendrolasin
44,03	693	1,07	701	Dodecanoato de etila
46,14	180	0,28	-	<i>Desconhecido</i>
47,18	143	0,24	606	Tetradecanoato de etila
47,50	141	0,14	786	Octadecano
48,68	164	0,26	757	Nonadecano
49,51	180	0,18	670	Hexadecanoato de etila
49,75	102	0,11	730	Eicosano
49,85	341	0,34	773	(E,E)- 3,7,11,15-Tetrametil-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol
51,19	335	0,33	741	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.10 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativos médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo Gera**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
2,16	298	1,09	721	Ácido acético
5,17	181	0,55	787	(E)-3-Penten-2-ona
7,20	51	0,17	769	Butanoato de etila
10,58	151	0,41	756	Hexanoato de metila
14,89	41551	100,00	768	Hexanoato de etila
15,90	50	0,49	790	$\alpha$ -felandreno
17,00	306	1,59	760	(E)-2-Hexenoato de etila
17,58	153	1,70	783	Hexanoato de isopropila
17,80	1546	5,19	834	$\beta$ -cis-ocimeno
20,27	126	0,51	763	Hexanoato de propila
20,45	161	0,58	722	Benzoetanol
21,78	124	0,39	773	3-Hidroxihexanoato de etila
21,95	128	0,42	711	Octanoato de metila
22,21	95	0,34	859	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
22,40	140	0,40	756	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
23,02	94	0,30	795	2,5,9-Trimetildecano
25,38	187	0,54	815	2,3,5,8-Tetrametildecano
26,14	5268	12,71	729	Octanoato de etila
26,44	185	0,37	771	$\beta$ -ciclocitral
27,77	73	0,27	775	Benzoacetato de etila
28,52	687	1,73	780	2-Octenoato de etila
28,76	214	0,64	671	$\delta$ -octalactona
29,00	294	0,80	782	Hexanoato de isopentila
29,17	152	0,48	806	Hexanoato de 2-metilbutila
29,98	69	0,24	750	6-Metil-2,4-heptadienoato de etila
30,96	272	0,675	650	Hexanoato de pentila
31,29	159	0,46	638	Hexanoato de 2-etilbutila

/continua

Tabela B.10 (final)

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
34,93	69	0,22	661	Anidrido 2-metilpentanóico
36,15	62	0,18	714	Ácido decanóico
36,70	562	1,85	733	Decanoato de etila
43,01	179	0,47	605	Anidrido hexanóico
43,09	77	0,21	625	9-(1-metiletilideno)-1,5-cicoundecadieno
43,35	631	1,50	760	(E,Z)- $\alpha$ -farneseno
43,58	101	0,26	600	Chiloscifona
43,77	14960	36,44	797	Dendrolasin
44,04	1387	3,45	711	Dodecanoato de etila
44,81	156	0,41	735	1-Hidroxi-6-(3-isopropenil-cicloprop-1-enil)-6-metil-heptan-2-ona
46,18	110	0,29	-	<i>Desconhecido</i>
47,21	503	1,23	662	Tetradecanoato de etila
47,50	133	0,31	699	Octadecano
48,38	98	0,25	642	$\delta$ -tetradecalactona
49,51	679	1,81	721	Hexadecanoato de etila
49,74	115	0,35	700	Eicosano
49,85	238	0,66	763	(E,E)- 3,7,11,15-Tetrametil-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol
50,64	114	0,46	687	Heneicosano
51,19	837	2,31	766	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.11 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativos médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo Milorde**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
5,98	150	0,38	789	Butanoato de etila
11,70	192	0,49	785	Hexanoato de metila
16,11	45069	100,00	744	Hexanoato de metila
18,15	459	1,92	762	(E)-2-Hexenoato de etila
18,40	275	1,59	693	Ocimeno
19,00	9710	22,26	818	$\beta$ -cis-ocimeno
20,57	55	0,27	673	2-Metildecano
21,41	201	0,53	826	Hexanoato de propila
21,64	128	0,39	704	Heptanoato de etila
22,88	277	0,65	811	3-Hidroxihexanoato de etila
23,10	115	0,31	755	Octanoato de metila
23,38	135	0,34	875	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
23,56	272	0,65	872	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
26,53	65	0,17	820	2,3,5,8-Tetrametildecano
27,32	16912	36,90	747	Octanoato de etila
29,62	2871	6,24	752	2-Octenoato de etila
30,10	137	0,31	793	Hexanoato de isopentila
30,28	126	0,31	762	Hexanoato de 2-metilbutila
31,06	110	0,22	772	6-Metil-2,4-heptadienoato de etila
32,04	632	1,39	761	Hexanoato de pentila
32,37	996	2,20	688	Hexanoato de 2-etilbutila
37,73	1277	2,79	730	Decanoato de etila
39,99	102	0,23	803	trans-2-decenoato de etila
40,88	173	0,39	826	(E,Z)-2,4-Decadienoato de etila
43,85	191	0,43	732	(E,Z)- $\alpha$ -farneseno
43,90	51	0,12	679	3-Nonil-ciclohexeno
44,23	11333	24,41	796	Dendrolasin

/continua

**Tabela B.11 (final)**

<b>TRm</b>	<b>SNm</b>	<b>INTm</b>	<b>RSIm</b>	<b>Composto</b>
44,48	5155	11,18	694	Dodecanoato de etila
47,53	1309	2,85	714	Tetradecanoato de etila
49,78	642	1,37	711	Hexadecanoato de etila
51,43	788	1,75	791	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.12 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo MV X**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
2,47	140	1,03	720	Ácido acético
6,00	61	0,37	814	Butanoato de etila
11,65	177	1,22	832	Hexanoato de metila
16,00	17210	100,00	771	Hexanoato de etila
18,95	4857	29,98	825	$\beta$ -cis-ocimeno
21,38	90	0,75	827	Hexanoato de propila
21,60	73	0,64	735	Heptanoato de etila
22,86	146	0,92	796	3-Hidroxihexanoato de etila
23,05	113	0,74	743	Octanoato de metila
23,34	103	0,68	885	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
23,52	258	1,55	901	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
24,13	136	0,83	678	2,5,9-Trimetildecano
26,46	282	1,59	830	2,3,5,8-Tetrametildecano
26,70	178	1,09	765	4-Octenoato de etila
27,21	4374	24,41	745	Octanoato de etila
29,56	607	3,43	815	2-Octenoato de etila
29,92	61	0,44	743	$\delta$ -octalactona
30,04	136	0,94	815	Hexanoato de isopentila
30,22	146	0,94	693	Hexanoato de 2-metilbutila
31,02	60	0,44	762	6-Metil-2,4-heptadienoato de etila
32,00	246	1,43	659	Hexanoato de pentila
32,32	204	1,24	602	Hexanoato de 2-etilbutila
37,67	770	4,32	753	Decanoato de etila
40,84	209	1,19	840	(E,Z)-2,4-Decadienoato de etila
43,82	422	2,43	731	2,6,10-Trimetil-2,6,11-tridecatrien-2-ol
44,21	6865	37,93	804	Dendrolasin
44,45	987	5,45	737	Dodecanoato de etila

/continua

Tabela B.12 (final)

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
47,10	69	0,43	754	Z-9-Pentadecenol
47,50	389	2,10	733	Tetradecanoato de etila
48,67	78	0,46	766	δ-tetradecalactona
49,76	268	1,47	729	Hexadecanoato de etila
50,10	229	1,24	808	(E,E)- 3,7,11,15-Tetrametil-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol
51,41	237	1,26	773	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.13 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo MV XII**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
2,76	322	3,43	707	Ácido acético
11,65	556	5,17	759	Hexanoato de metila
15,91	11602	100,00	786	Hexanoato de etila
16,67	61	1,49	732	$\alpha$ -felandreno
18,12	247	2,63	706	(E)-2-Hexenoato de etila
18,34	195	2,70	791	Ocimeno
18,70	46	3,99	634	Hexanoato de isopropila
18,91	3654	34,34	834	$\beta$ -cis-ocimeno
20,49	88	1,17	728	2-Metildecano
23,32	72	0,80	888	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
23,50	230	2,17	920	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
24,11	105	0,97	723	2,5,9-Trimetildecano
26,45	208	2,11	837	2,3,5,8-Tetrametildecano
27,17	1323	10,68	730	Octanoato de etila
27,54	71	0,80	854	$\beta$ -ciclocitral
29,56	203	1,82	822	2-Octenoato de etila
30,03	74	0,90	829	Hexanoato de isopentila
37,66	311	2,65	763	Decanoato de etila
44,44	531	4,76	736	Dodecanoato de etila
46,52	167	1,94	-	<i>Desconhecido</i>
47,49	168	1,73	717	Tetradecanoato de etila
49,75	182	1,85	732	Hexadecanoato de etila
51,40	143	1,61	770	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.14 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo MV XVII**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
4,95	317	0,93	778	Butanoato de etila
11,48	831	2,30	775	Hexanoato de metila
14,75	40821	100,00	745	Hexanoato de etila
16,87	350	1,70	751	(E)-2-Hexenoato de etila
17,09	239	1,56	785	Ocimeno
17,48	134	1,54	600	Hexanoato de isopropila
17,68	6942	18,36	829	$\beta$ -cis-ocimeno
18,96	80	0,39	727	2-Etil-3,6-dimetilpirazina
19,19	102	0,44	763	2-Metildecano
19,97	78	0,37	803	Hexanoato de propila
21,48	87	0,35	791	3-Hidroxihexanoato de etila
21,93	98	0,40	859	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
22,14	129	0,60	840	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
25,78	1248	3,03	705	Octanoato de etila
28,14	162	0,45	806	2-Octenoato de etila
28,60	89	0,32	744	Hexanoato de isopentila
29,52	52	0,18	745	6-Metil-2,4-heptadienoato de etila
36,25	194	0,51	718	Decanoato de etila
43,79	750	1,70	722	Dodecanoato de etila
47,02	357	0,96	685	Tetradecanoato de etila
49,32	214	0,80	660	Hexadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.15 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo S I**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
2,39	90	0,87	731	Ácido acético
11,59	267	1,95	834	Hexanoato de metila
16,03	110534	100,00	819	Hexanoato de etila
18,92	519	5,16	775	$\beta$ -cis-ocimeno
21,32	56	1,11	851	Hexanoato de propila
23,03	171	1,13	776	Octanoato de metila
26,46	120	0,90	823	2,3,5,8-Tetrametildecano
26,64	88	0,71	763	4-Octenoato de etila
27,26	8685	41,89	754	Octanoato de etila
29,57	1743	8,41	793	2-octenoato de etila
30,04	541	2,76	845	Hexanoato de isopentila
30,21	108	0,70	867	Hexanoato de 2-metilbutila
32,01	332	1,89	668	Hexanoato de pentila
32,33	397	2,23	624	Hexanoato de 2-etilbutila
37,67	1434	6,98	753	Decanoato de etila
39,92	80	0,53	850	trans-2-decenoato de etila
40,18	47	0,38	752	Octanoato de isopentila
40,83	199	1,08	840	2,4-decadienoato de etila
43,48	195	1,13	773	Anidrido hexanóico
43,81	167	1,04	753	2,6,10-Trimetil-2,6,11-tridecatrien-2-ol
43,86	136	0,83	760	3-Nonil-ciclohexeno
44,19	3278	15,21	796	Dendrolasin
44,44	1803	8,79	736	Dodecanoato de etila
46,52	113	0,79	-	Desconhecido
47,10	118	0,80	744	Z-9-Pentadecenol
47,49	446	2,39	732	Tetradecanoato de etila
49,50	78	0,62	758	Ácido Z-11-hexadecenóico

/continua

**Tabela B.15 (final)**

<b>TRm</b>	<b>SNm</b>	<b>INTm</b>	<b>RSIm</b>	<b>Composto</b>
49,75	638	3,30	716	Hexadecanoato de etila
51,41	618	3,06	797	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.16 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativa médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo S IV**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
5,98	189	0,68	794	Butanoato de etila
11,63	378	1,23	803	Hexanoato de metila
16,00	128788	100,00	768	Hexanoato de etila
18,15	323	2,34	733	(E)-2-Hexenoato de etila
18,76	92	2,23	629	Hexanoato de isopropila
18,97	1012	5,25	824	$\beta$ -cis-ocimeno
21,33	204	0,93	711	2,5-Dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona
21,42	114	0,64	767	Hexanoato de propila
21,64	64	0,45	697	Heptanoato de etila
22,12	68	0,36	630	3-Metilbutanoato de 3-metilbutila
22,51	81	0,35	691	Undecano
22,91	121	0,47	789	3-Hidroxihexanoato de etila
23,09	105	0,42	696	Octanoato de metila
23,56	67	0,30	812	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
24,17	133	0,49	814	2,5,9-Trimetildecano
26,51	270	0,91	838	2,3,5,8-Tetrametildecano
27,23	1680	5,31	752	Octanoato de etila
29,63	249	0,79	804	2-Octenoato de etila
29,85	73	0,28	793	$\delta$ -octalactona
30,09	407	1,28	784	Hexanoato de isopentila
30,26	271	0,88	735	Hexanoato de 2-metilbutila
32,04	405	1,25	664	Hexanoato de pentila
32,36	235	0,76	625	Hexanoato de 2-etilbutila
37,18	92	0,29	776	Hexanoato de hexila
37,73	170	0,52	735	Decanoato de etila
43,51	318	0,97	513	Anidrido hexanóico
44,22	118	0,37	663	Dendrolasin

/continua

**Tabela B.16 (final)**

<b>TRm</b>	<b>SNm</b>	<b>INTm</b>	<b>RSIm</b>	<b>Composto</b>
44,47	119	0,37	597	Dodecanoato de etila
49,78	133	0,42	652	Hexadecanoato de etila
50,01	254	0,26	825	Eicosano
51,43	407	1,28	776	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.17 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativos médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo S XVII**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
5,19	202	0,43	795	Butanoato de etila
10,56	191	0,32	771	Hexanoato de metila
15,04	65218	100,00	732	Hexanoato de etila
15,62	114	0,36	747	$\alpha$ -felandreno
17,00	592	1,42	729	(E)-2-Hexenoato de etila
17,25	530	1,49	817	Ocimeno
17,59	91	1,00	650	Hexanoato de isopropila
17,89	20016	30,77	785	$\beta$ -cis-ocimeno
20,28	476	0,84	837	Hexanoato de propila
20,49	205	0,46	686	Heptanoato de etila
20,97	66	0,17	761	3-Metilbutanoato de 3-metilbutila
21,36	74	0,17	702	Undecano
21,78	175	0,32	771	3-Hidroxihexanoato de etila
21,95	110	0,23	697	Octanoato de metila
22,22	169	0,31	875	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
22,41	575	0,93	864	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
23,03	174	0,30	810	2,5,9-Trimetildecano
23,55	83	0,16	769	Hexanoato de isobutila
25,38	217	0,36	814	2,3,5,8-Tetrametildecano
25,55	69	0,14	738	4-Octenoato de etila
26,19	11002	16,34	732	Octanoato de etila
26,44	118	0,24	729	$\beta$ -ciclocitral
28,53	1578	2,37	771	2-Octenoato de etila
28,77	91	0,17	776	$\delta$ -octalactona
29,00	839	1,27	802	Hexanoato de isopentila
29,18	622	0,95	762	Hexanoato de 2-metilbutila
30,00	74	0,12	767	6-Metil-2,4-heptadienoato de etila

/continua

Tabela B.17 (final)

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
30,99	857	1,31	687	Hexanoato de pentila
31,32	395	0,61	701	Hexanoato de 2-etilbutila
34,17	63	0,11	735	Hexanoato de hexila
35,47	82	0,14	798	Hexanodioato de dietila
36,71	406	0,62	737	Decanoato de etila
39,94	86	0,15	791	(E,Z)-2,4-Decadienoato de etila
43,77	97	0,15	677	Dendrolasin
44,06	410	0,62	682	Dodecanoato de etila
47,22	84	0,13	619	Tetradecanoato de etila
47,50	66	0,11	723	Octadecano
48,70	69	0,12	715	Nonadecano
48,78	55	0,07	616	Hexadecanoato de metila
49,64	183	0,29	670	Hexadecanoato de etila
49,88	55	0,10	689	(E,E)- 3,7,11,15-Tetrametil-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol
50,65	80	0,09	707	Heneicosano
51,34	243	0,38	752	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio

**Tabela B.18 – Tempo de retenção, sinal ruído e intensidade relativos médios dos compostos voláteis obtidos no perfil cromatográfico do genótipo Tanasio**

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
2,63	195	0,80	700	Ácido acético
11,71	220	0,86	807	Hexanoato de metila
16,05	29758	100,00	745	Hexanoato de etila
18,15	351	2,86	719	(E)-2-Hexenoato de etila
18,37	505	3,45	608	Ocimeno
18,76	64	2,20	611	Hexanoato de 1-metilpropila
18,99	9080	32,01	809	$\beta$ -cis-ocimeno
21,40	176	0,88	836	Hexanoato de propila
21,62	177	0,81	752	Heptanoato de etila
22,13	60	0,36	632	3-Metilbutanoato de 3-metilbutila
22,93	71	0,36	741	3-Hidroxihexanoato de etila
23,08	210	0,79	778	Octanoato de metila
23,36	266	1,00	883	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrieno
23,54	540	1,90	877	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno
24,15	167	0,81	815	2,5,9-Trimetildecano
26,50	219	0,84	830	2,3,5,8-Tetrametildecano
26,63	209	0,81	772	4-Octenoato de etila
27,33	17293	56,62	759	Octanoato de etila
27,58	370	1,58	862	$\beta$ -ciclocitral
29,61	4425	14,51	719	2-Octenoato de etila
29,84	59	0,35	699	$\delta$ -octalactona
30,07	288	1,09	838	Hexanoato de isopentila
30,26	155	0,65	867	Hexanoato de 2-metilbutila
31,04	92	0,40	788	6-Metil-2,4-heptadienoato de etila
32,01	732	2,50	620	Hexanoato de pentila
32,34	439	1,59	654	Hexanoato de 2-etilbutila
37,70	1669	5,45	737	Decanoato de etila
39,96	169	0,61	823	trans-2-decenoato de etila
40,86	238	0,83	850	(E,Z)-2,4-Decadienoato de etila

/continua

Tabela B.18 (final)

TRm	SNm	INTm	RSIm	Composto
41,32	80	0,30	625	1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona
43,89	127	0,43	676	3-Nonil-ciclohexeno
44,20	820	2,69	783	Dendrolasin
44,47	3248	10,58	712	Dodecanoato de etila
46,54	280	0,95	-	<i>Desconhecido</i>
47,52	585	1,93	696	Tetradecanoato de etila
49,78	182	0,61	680	Hexadecanoato de etila
50,12	331	1,08	793	(E,E)- 3,7,11,15-Tetrametil-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol
51,43	232	0,79	761	(E)-9-octadecanoato de etila

TRm = Tempo de retenção médio; SNm = Sinal ruído médio; INTm = Intensidade relativa média; RSIm = RSI médio