



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**MESTRADO ACADÊMICO EM RECURSOS NATURAIS**

**WIVIAN DE SOUSA MESQUITA**

**PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE IMPORTÂNCIA ODORÍFERA NA**  
**PIMENTA BRS AVAÍ (*Capsicum frutescens* L.)**

**FORTALEZA**  
**2016**

**WIVIAN DE SOUSA MESQUITA**

**PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE IMPORTÂNCIA ODORÍFERA NA  
PIMENTA BRS AVAÍ (*Capsicum frutescens* L.)**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Universidade Estadual do Ceará, como requisito à obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais.

Orientador (a): Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Deborah dos Santos Garruti

**FORTALEZA  
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Estadual do Ceará

Sistema de Bibliotecas

Mesquita, Wivian de Sousa Mesquita.

Perfil de compostos voláteis de importância odorífera na pimenta BRS Avai (*Capsicum frutescens* L.) [recurso eletrônico] / Wivian de Sousa Mesquita Mesquita. - 2016.

1 CD-ROM: il.; 4 ¼ pol.

CD-ROM contendo o arquivo no formato PDF do trabalho acadêmico com 54 folhas, acondicionado em caixa de DVD Slim (19 x 14 cm x 7 mm).

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia, Mestrado Acadêmico em Recursos Naturais, Fortaleza, 2016.

Área de concentração: Ciências de Alimentos.

Orientação: Prof.<sup>ª</sup> Dra. Deborah dos Santos Garruti.

1. Osme. 2. Cromatografia. 3. Olfatometria. 4. Aroma. I. Título.

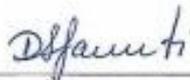
WIVIAN DE SOUSA MESQUITA

PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS E ANÁLISE DA QUALIDADE ODORÍFERA DA  
PIMENTA BRS AVAÍ (*Capsicum frutescens* L.)

Aprovada em: 02/12/2016

Conceito obtido: Satisfatório

BANCA EXAMINADORA



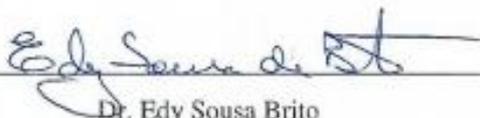
---

Prof.ª Dr.ª Deborah dos Santos Garruti  
Embrapa Agroindústria Tropical  
Orientadora



---

Prof.ª Dr.ª Jane Eire Silva Alencar de Menezes  
Universidade Estadual do Ceará – UECE



---

Dr. Edy Sousa Brito  
Embrapa Agroindústria Tropical

Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, aos meus amados pais, Vera Lúcia e Carlos Rogério, e minha querida irmã, Wiviane, que com todo amor e carinho não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por seu grandioso amor e amparo, que sempre reserva o melhor para mim.

Aos meus pais e irmã, por todo cuidado e apoio durante essa caminhada.

À minha tia Valéria por ter me mostrado tão cedo o ambiente universitário.

Aos meus avós, Maria (*in memoriam*) e Vicente, por seus ensinamentos e exemplos de vida.

À Dra Deborah dos Santos Garruti, pela paciência e dedicação da orientadora e pela competência da pesquisadora, exemplos para mim.

À Dra Ídila Maria da Silva Araújo e ao Hilton César Magalhães, por sua disponibilidade e ensinamentos durante os experimentos.

Aos meus mestres da Universidade Estadual do Ceará, por proporcionarem expandir meus conhecimentos e por me inspirarem.

À Embrapa Agroindústria Tropical pela infraestrutura oferecida.

À CAPES, pelo apoio e auxílio financeiro.

Ao Mestrado Acadêmico em Recursos Naturais, pelo apoio e por tornar possível a conclusão do mestrado.

À banca examinadora desta dissertação, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jane Eire Silva Alencar de Menezes e Dr. Edy Sousa Brito, pela disponibilidade, paciência e pelas atentas contribuições na correção deste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Tecnologia de alimentos da Embrapa Agroindústria Tropical, Alyne Barroso, Marília Oliveira, Mateus Nóbrega, Milena Bomfim e Bruno Gonçalves, pelas dicas, ensinamento e conversas durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

À Dr<sup>a</sup>. Tigressa Helena Soares Rodrigues, pela ajuda com os equipamentos e solução de dúvidas.

## RESUMO

As pimentas *Capsicum* são largamente utilizadas na culinária devido a suas características sensoriais. Dessa forma, apresentam expressiva importância socioeconômica, movimentando o agonegocio mundial. Por possuírem uma grande variabilidade genética, as pimentas *Capsicum* têm despertado o interesse da pesquisa científica no que concerne desenvolver novas cultivares com características agronômicas, sensoriais e industriais superiores, permitindo a competitividade no mercado. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi caracterizar o perfil de voláteis da pimenta BRS Avaí (*Capsicum frutescens* L), identificando os compostos mais importantes para a formação de seu aroma característico. Os componentes voláteis dessa pimenta foram extraídos a partir do *headspace* pela técnica HS-SPME. Inicialmente foi realizada uma padronização das condições de extração, com o propósito de definir, entre as condições encontradas na literatura, os parâmetros ideais de temperatura, tempo de equilíbrio e tempo de exposição da fibra. Os voláteis foram então analisados por CG-DIC, CG-EM e CG-O pela técnica *Osme*. Observou-se que para extrair os compostos voláteis da pimenta não é necessário usar tempo de equilíbrio para a formação do *headspace*, mas que a elevação da temperatura do sistema é vantajosa, reduzindo o tempo de análise. Dessa forma, os melhores resultados para extração dos voláteis foram obtidos com a amostra submetida à temperatura de 65 °C, tempo de extração de 45 min e sem tempo de equilíbrio. Na fração volátil da pimenta BRS Avaí foram identificados 34 compostos, predominantemente ésteres. Os compostos majoritários foram 2-metilbutanoato de isohexila, 3-metilbutanoato de isohexila e hexanoato de isohexila. No entanto, esses não são os compostos mais importantes para a formação do aroma característico dessa pimenta. Na análise olfatométrica foi possível determinar os compostos  $\alpha$ -pineno, butanoato de hexila e 4 compostos não detectados (pelos instrumentos) como os voláteis de maior importância odorífera. Além disso, as notas verde, doce e pimenta foram os principais odores citados pela equipe sensorial, caracterizando, assim, o aroma da pimenta BRS Avaí.

**Palavras-chave:** *Osme*, cromatografia, olfatométrica, aroma.

## ABSTRACT

Capsicum peppers are widely used in cooking because of their sensory characteristics. In this way, they present expressive socioeconomic importance, moving the world agribusiness. Because they have a great genetic variability, Capsicum peppers have aroused the interest of scientific research in developing new cultivars with agronomic, sensory and industrial superior characteristics, allowing the competitiveness in the market. In this context, the objective of this work was to characterize the volatile profile of BRS Avaí pepper (*Capsicum frutescens* L.), identifying the most important compounds for its aroma formation. The volatile components of this pepper were extracted from the headspace by HS-SPME technique. Initially a standardization of the extraction conditions was carried out to define, among the conditions found in the literature, the ideal parameters of temperature, equilibrium time and fiber exposure time. The volatiles were then analyzed by GC-FID, GC-MS and GC-O by the Osme technique. It has been observed that to extract pepper volatile compounds it is not necessary to use equilibrium time for the headspace formation, but increasing the system temperature is advantageous, reducing the analysis time. This way, the best results for pepper volatiles extraction were obtained with the sample submitted to 65 °C, extraction time of 45 min and no equilibrium time. In the volatile fraction of BRS Avaí pepper, 34 compounds were identified, predominantly esters. The major compounds were isohexyl 2-methylbutanoate, isohexyl 3-methylbutanoate and isohexyl hexanoate. However, these are not the most important compounds for the formation of the characteristic aroma of this tabasco pepper. In the olfatometric analysis it was possible to determine the compounds  $\alpha$ -pinene, hexyl butanoate and 4 undetected compounds (by the instruments) as the most odor-active volatile compounds. In addition, the green, sweet and pepper notes were the main odors cited by the judges, thus characterizing the aroma of BRS Avaí pepper.

**Keywords:** *osme*, chromatography olfactometry, aroma.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1 – Estrutura molecular dos principais capsaicinoides presentes na composição das pimentas <i>Capsicum</i>.....</b>	<b>17</b>
<b>Figura 2 – Esquema de um corte da cabeça, mostrando a cavidade oral, a cavidade nasal e a cavidade retro-nasal que faz a ligação entre elas. Ilustração esquemática dos receptores gustativos e olfativos.....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 3 – Compostos majoritários da composição volátil da pimenta CNPH 4080.....</b>	<b>22</b>
<b>Figura 4 – Captura e dessorção dos voláteis através da técnica de HS-SPME.....</b>	<b>23</b>
<b>Figura 5 – Cromatógrafo gasoso com detector DIC (a); Cromatógrafo gasoso acoplado a espectro de massas (b).....</b>	<b>24</b>
<b>Figura 6 – Esquema geral de cromatografia gasosa acoplada a espectro de massas.....</b>	<b>25</b>
<b>Figura 7 – Pimenta BRS Avaí.....</b>	<b>28</b>
<b>Figura 8 – Extração dos compostos voláteis do <i>headspace</i> por SPME.....</b>	<b>29</b>
<b>Figura 9 – Ficha para Teste Triângular.....</b>	<b>31</b>
<b>Figura 10 - Teste triangular para recrutamento da equipe sensorial.....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 11 - Teste de reconhecimento de odores.....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 12 – Ficha para Teste de Reconhecimento de Odores.....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 13 – Análise olfatométrica através da técnica <i>Osme</i>.....</b>	<b>34</b>
<b>Figura 14 – Cromatogramas obtidos através das análises cromatográficas da pimenta BRS Avaí pelas condições descritas.....</b>	<b>37 e 38</b>
<b>Figura 15 – Análise dos componentes principais das condições de extração dos compostos voláteis da pimenta BRS Avaí.....</b>	<b>39</b>
<b>Gráfico 1 – Número de compostos voláteis na pimenta BRS Avaí por classe química....</b>	<b>41</b>
<b>Gráfico 2 – Área em porcentagem dos compostos voláteis identificados na pimenta BRS Avaí.....</b>	<b>43</b>
<b>Figura 16 – Cromatograma (a) e aromagrama consensual (b) dos componentes voláteis da pimenta BRS Avaí .....</b>	<b>46</b>

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

<b>Tabela 1 – Condições de extração de compostos voláteis de pimentas <i>Capsicum</i> selecionadas da literatura.....</b>	<b>29</b>
<b>Tabela 2 – Médias do número de picos e área total de cinco condições de extração dos compostos voláteis.....</b>	<b>36</b>
<b>Tabela 3 – Principais compostos com importância odorífera presentes na fração volátil da pimenta BRS Avaí.....</b>	<b>40 e 41</b>
<b>Tabela 4 – Número de compostos e área relativa ocupada pelas classes químicas presentes na fração volátil da pimenta BRS Avaí.....</b>	<b>42</b>
<b>Quadro 1 – Principais compostos identificados no <i>headspace</i> de pimentas <i>Capsicum</i> oriundos da literatura.....</b>	<b>20 e 21</b>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	14
2.1 OBJETIVO GERAL .....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
3.1 PIMENTAS <i>CAPSICUM</i> .....	15
3.2 MERCADO PARA PIMENTAS .....	16
3.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS, NUTRICIONAIS E MEDICINAIS. ....	17
3.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS .....	18
3.5 COMPOSTOS VOLÁTEIS EM PIMENTAS .....	20
3.6 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS .....	22
3.7 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS .....	24
3.8 TÉCNICAS OLFATOMÉTRICAS (CG-O) .....	26
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	28
4.1 MATERIAL .....	28
4.2 ANÁLISE DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS .....	28
<b>4.2.1 Extração dos compostos voláteis da pimenta BRS Avaí</b> .....	28
<b>4.2.2 Análise dos compostos voláteis</b> .....	30
<b>4.2.3 Identificação dos compostos voláteis</b> .....	30
4.3 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ATIVOS PARA O AROMA .....	31
<b>4.3.1 Recrutamento da equipe sensorial</b> .....	31
<b>4.3.2 Olfatometria</b> .....	34
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	35
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	36
5.1 CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO .....	36
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DA PIMENTA BRS AVAÍ .....	40
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSTOS ODORÍFEROS DA PIMENTA BRS AVAÍ .....	44
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	49
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	50

## 1 INTRODUÇÃO

O gênero *Capsicum* (família Solanaceae) compreende 31 espécies conhecidas de pimenta (CARVALHO; BIANCHETTI, 2008), as quais são largamente cultivadas e utilizadas em todo o mundo (LEE *et al.*, 2008). Os frutos de pimenta possuem um largo espectro de compostos antioxidantes, em particular, polifenóis, vitamina C, flavonoides e carotenoides (DI CAGNO *et al.*, 2009). Além disso, os principais parâmetros de qualidade das pimentas são suas características de aroma, cor e principalmente pungência (LEE *et al.*, 2008). Dessa forma, atributos nutricionais e sensoriais e a promoção de benefícios à saúde fazem dessa hortaliça uma das mais consumidas no mundo.

Todas as regiões brasileiras são produtoras e consumidoras de pimenta (*Capsicum* spp.), sendo a produção destinada tanto para o consumo in natura como para processamento (DUTRA *et al.*, 2007). Segundo dados da Associação Brasileira do Comércio de Mudas e Sementes (ABCSEM), em 2009 foram comercializados 560,38 kg de sementes de cultivares de pimentas no Brasil, sendo a área cultivada de, aproximadamente, 1900 ha. Apesar de sua importância, grande parte da produção de pimentas é comercializada em mercados locais. Nesse sentido, as estatísticas de produção e comercialização de pimenta no Brasil são escassas e a informação disponível não reflete a realidade econômica dessa hortaliça, haja vista que o comércio regional não é incluído nas estatísticas (DOMENICO *et al.*, 2012).

A variabilidade genética das pimentas *Capsicum* desperta o interesse da pesquisa científica devido aos diferentes aspectos dessa cultura, tanto relacionado aos seus atributos sensoriais, quanto ao seu crescente consumo na contemporaneidade. Com efeito, o programa de melhoramento genético de pimentas e pimentões do gênero *Capsicum* da Embrapa Hortaliças visa a obtenção de novas populações, linhagens e híbridos de diferentes tipos de pimentas (*Capsicum* spp.) com características agrônomicas e industriais superiores, permitindo a competitividade do agronegócio e produção sustentável.

*Capsicum frutescens* é uma das pimentas mais utilizadas no agronegócio (DUARTE *et al.*, 2004; BONTEMPO, 2007). É consumida in natura, em conserva e na forma de molhos (CARVALHO *et al.*, 2006); seus frutos são pequenos, vermelhos e possuem sabor e aroma bastante fortes e picantes, sendo bastante utilizada na culinária (BONTEMPO, 2007). No entanto, o estudo do seu aroma e sabor auxiliará no desenvolvimento de novas matéria-primas e produtos com aspectos específicos desejados.

O aroma e o sabor característicos de um alimento são formados por compostos voláteis. (DA SILVA; CENDES, 2007). A percepção desses atributos sensoriais acontece quando os compostos voláteis são liberados de uma matriz alimentícia alcançando os receptores olfativos localizados na mucosa olfatória nasal (FRANCO; JANZANTTI, 2004). Portanto, esses compostos exercem grande influência sobre a qualidade sensorial dos produtos e o conhecimento de suas estruturas químicas associado à ferramentas sensoriais nos permite identificar os compostos mais importantes para a qualidade odorífera. (FERRÃO, 2012).

A análise do perfil de voláteis de um alimento envolve cinco etapas, sendo elas, extração dos compostos voláteis, identificação, análise olfatométrica, análise sensorial descritiva e análise estatística. Dentre as diversas técnicas utilizadas para a extração dos compostos voláteis, a micro-extração em fase sólida (HS-SPME – *headspace solid phase micro-extraction*) vem sendo amplamente utilizada por apresentar vantagens, como rapidez de extração, simplicidade de manuseio, possibilidade de trabalhar com pequenas quantidades da amostra, ausência de solventes orgânicos, baixo custo, transferência direta dos analitos para o injetor do cromatógrafo, dentre outras (KATAOKA *et al.*, 2000). Existem ferramentas sofisticadas que auxiliam na determinação da composição química (CG-DIC e CG-EM) e sensorial (CG-O) da fração volátil, as quais são altamente dependentes das técnicas de isolamento.

Posto isso, visto que existem poucas informações científicas disponíveis na literatura a respeito dos compostos responsáveis pelo aroma característico de várias espécies de pimenta, o objetivo deste estudo foi caracterizar o perfil de compostos voláteis da pimenta BRS Avaí (*Capsicum frutescens* L.), recentemente introduzida no Ceará, a fim de fornecer subsídios suficientes para o Banco de Germoplasma (BAG) da Embrapa realizar o melhoramento genético.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar o perfil de compostos voláteis odoríferos da pimenta BRS Avaí (*Capsicum frutescens* L.).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir a melhor condição de extração dos compostos voláteis por HS-SPME para pimenta;
- Identificar e quantificar os compostos voláteis da pimenta BRS Avaí por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-EM);
- Identificar os compostos de maior importância odorífera, para caracterizar a pimenta BRS Avaí, através da técnica *Osme* de olfatometria, utilizando cromatografia gasosa acoplada a um olfatômetro (CG-O).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PIMENTAS *CAPSICUM*

As pimentas, de um modo geral, pertencem ao gênero *Capsicum* e à família Solanaceae (LOPES *et al.*, 2007). A palavra *Capsicum* vem do grego *kapso* que significa picar ou arder, característica comum da pimenta. Espécies desse gênero não possuem nenhum parentesco com espécies do gênero *Piper*, como a pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.) (CARVALHO; BIANCHETTI, 2008). O gênero *Capsicum* é originário do continente americano, mais especificamente das regiões tropicais (REIFSCHNEIDER, 2000). O relato de dados arqueológicos sobre o uso por parte dos nativos do Novo Mundo e o desconhecimento dos europeus sobre essa especiaria até a época dos descobrimentos são provas incontestáveis da origem americana desse gênero (CARVALHO; BIANCHETTI, 2008).

Os frutos da pimenteira vêm sendo utilizados há mais de seis mil anos para fins diversos, desde seu uso como alimento e tempero até sua inclusão em medicamentos e cosméticos (PERRY, 2007). Com base na classificação taxonômica, o gênero contém 31 espécies conhecidas, das quais apenas cinco são domesticadas e as demais são consideradas semidomesticadas ou silvestres (CARVALHO; BIANCHETTI, 2008). As cinco espécies domesticadas são *C. annuum*, *C. baccatum*, *C. chinense*, *C. frutescens* e *C. pubescens* (REIFSCHNEIDER, 2000).

As espécies domesticadas de *Capsicum* são autógamas e possuem um ciclo de vida perene. A altura e a forma de crescimento das plantas variam de acordo com a espécie e as condições de cultivo. Características como tamanho, coloração, formato e pilosidade também são variáveis. As folhas podem ser ovaladas ou deltoides, o fruto se apresenta como uma baga, glabro, decíduo, pedicelos frutíferos eretos ou pendentes. Quando maduros, os frutos geralmente são vermelhos, podendo apresentar coloração amarela, alaranjada, salmão, vermelha, roxa e até preta (CARVALHO; BIANCHETTI, 2008).

Devido às suas características de pungência, aroma e cor, essas pimentas são largamente utilizadas como tempero na culinária (WHITFIELD; LAST, 1991). A pimenta *Capsicum frutescens* é uma das mais utilizadas para esse fim (DUARTE *et al.*, 2004; BONTEMPO, 2007). É consumida in natura, em conserva e na forma de molhos (CARVALHO *et al.*, 2006); seus frutos são pequenos, vermelhos e possuem sabor e aroma bastante fortes e picantes. Além disso, a pimenta *C. frutescens* possui um aroma característico e agradável, realçando o sabor de muitos alimentos (HAYMON; AURAND, 1971).

## 3.2 MERCADO PARA PIMENTAS

A comercialização das pimentas depende do mercado de destino, o qual determina sua forma de apresentação, quantidade e preço. O mercado de pimentas pode ser dividido em dois grandes grupos: o consumo in natura e os produtos processados.

### 3.2.1 Mercado in natura

O mercado de pimentas in natura é definido fortemente pelas preferências alimentares de cada região do Brasil. Os estados do Sul e Sudeste são os que menos consomem pimentas in natura no país, e nos demais estados as pimentas mais consumidas são, ‘Cambuci’, ‘Dedo-de-moça’, ‘Malagueta’, ‘Bode’, ‘Cumari vermelha’, ‘Cumari amarela’, ‘De cheiro’ e ‘Biquinho’ (RUFINO; PENTEADO, 2006).

O comércio de pimentas in natura é feito pela Central de Abastecimento de cada estado (CEASA), que reúnem e redistribuem o produto tanto para o varejo como para grandes consumidores, como por exemplo, indústrias processadoras e restaurantes. Na maioria dos mercados atacadistas as cotações de preço para pimentas não distinguem os tipos. Na CEASA de Fortaleza-CE, por exemplo, a pimenta é separada em ‘Pimenta Malagueta Vermelha’, cujo preço é R\$ 16,00/kg e ‘Pimenta de Cheiro’, a R\$ 7,00/kg (CEASA, 2016). Os produtores ainda têm como outra forma de comercialização a venda para terceiros, que compram a pimenta diretamente com o produtor e vendem para distribuidores e empacotadores (RUFINO; PENTEADO, 2006).

### 3.2.2 Produtos Processados

O mercado para pimentas em forma processada é muito diferente do mercado para pimentas in natura, pois podem ser comercializadas de diversas maneiras e também devido à variedade de produtos e subprodutos que utilizam a pimenta como matéria-prima. Essa comercialização da pimenta em forma processada é explorada principalmente por empresas familiares, de pequeno e médio porte e também por grandes empresas, geralmente especializadas em um determinado produto, visando à exportação (LOPES *et al.*, 2007).

Molhos, conservas, geleias, conservas ornamentais e outros produtos derivados da pimenta *Capsicum* são comercializados por empresas de médio porte que disponibilizam esses produtos para venda em supermercados. As empresas maiores voltam sua produção para pimenta em pasta e em pó para fabricação de páprica, produtos estes direcionados para exportação. No Ceará, uma empresa é especializada no cultivo e comercialização de pimenta

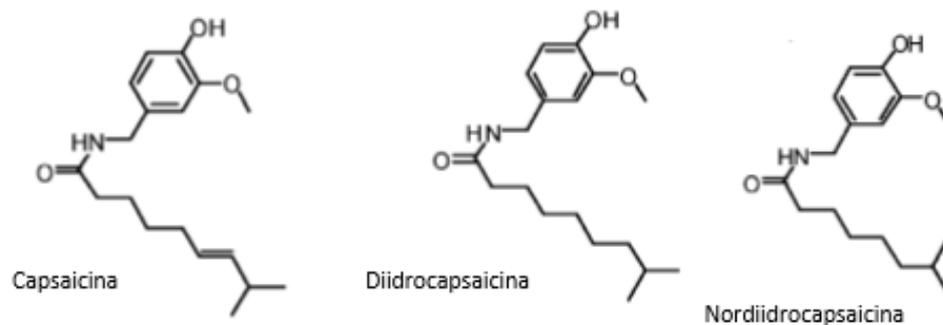
Tabasco, uma variedade da espécie *Capsicum frutescens*, para exportação em forma de pasta, sendo usada para produzir o molho Tabasco (RUFINO; PENTEADO, 2006).

No Brasil, o mercado de pimentas sempre foi considerado como secundário em comparação a outras hortaliças. No entanto, segundo Rufino e Penteado (2006), esse tipo de mercado sofre, constantemente, grandes transformações pela exploração de novos tipos de pimenta e pelo desenvolvimento de produtos com grande valor agregado. A Embrapa Hortaliças é responsável por desenvolver cultivares de pimentas *Capsicum* com características desejáveis para o mercado, fazendo com que a venda e o consumo de pimenta se popularize cada vez mais no âmbito nacional e internacional.

### 3.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS, NUTRICIONAIS E MEDICINAIS.

Componentes químicos específicos das pimentas *Capsicum* determinam seu uso como condimento, por conferir sabor característico, cor e aroma, compreendendo a capsaicina e seus análogos estruturais (Figura 1), os carotenoides, os polifenóis e vários componentes voláteis, especialmente as pirazinas e os ácidos orgânicos (PINTO *et al.*, 2013).

Figura 1 - Estrutura molecular dos principais capsaicinoides presentes na composição das pimentas *Capsicum*.



Fonte: BOGUSZ JUNIOR *et al.*, 2011.

As pimentas contêm ainda as pró-vitaminas  $\beta$ -caroteno,  $\alpha$ -caroteno,  $\gamma$ -caroteno e  $\beta$ -criptoxantina, que são transformadas no fígado em vitamina A (LUTZ; FREITAS, 2008). O ácido ascórbico (vitamina C) é um dos componentes químicos que está presente em determinadas pimentas em altas concentrações, como por exemplo, na pimenta *Capsicum chinense* (popularmente conhecida como pimenta biquinho), que contém 99 mg de ácido

ascórbico/100 g de produto fresco, quantidade superior à necessidade diária de ingestão do ácido ascórbico de um indivíduo (60 mg/dia) (LUTZ; FREITAS, 2008).

Além de seu uso na culinária, as pimentas *Capsicum* podem ser utilizadas de forma medicinal e apresentam algumas atividades farmacológicas. O alcalóide capsaicina é um metabólito secundário possivelmente liberado pela planta quando o fruto sofre algum dano físico. Essa substância possui propriedade antiinflamatória, antioxidante e analgésica (CARVALHO *et al.*, 2010), sua inalação não é tóxica, porém é bastante irritante podendo prejudicar as vias aéreas e a pele (CARREIRO, 2006). Além disso, a capsaicina e seus análogos atuam na cicatrização de feridas e dissolução de coágulos sanguíneos, prevenindo a arteriosclerose, controlando o colesterol, evitando hemorragias e aumentando a resistência física (FRAMESCHI; YAMAGUCHI; CORTEZ, 2012).

Segundo Alves (2006), pode-se verificar o efeito antidiabético e antiinflamatório do extrato de *C. baccatum* var. *pendulum* em inflamação vascular nos ratos. Kappel e colaboradores (2007) verificaram a atividade antimicrobiana em cepas de *Candida* spp e concluíram que o extrato hidroalcoólico da semente imatura da *C. baccatum* var. *pendulum* possui um baixo efeito antifúngico em comparação com os antibióticos padrões testados e comercializados. Entretanto, por se tratar de um extrato vegetal, seu poder antimicrobiano pode ser considerado de interesse científico, indicando um potencial para continuidade da pesquisa.

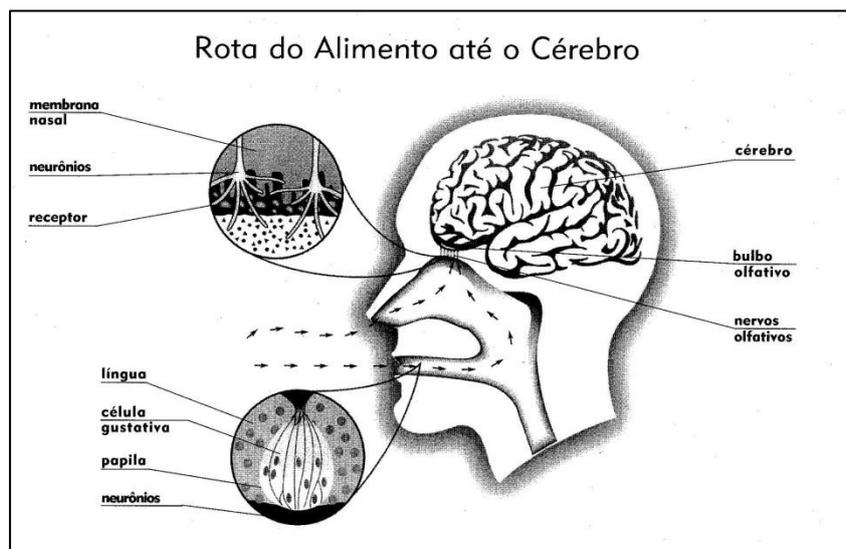
As propriedades químicas, o valor nutricional e a aplicação medicinal e farmacológica das pimentas *Capsicum* são responsáveis pela desmistificação de que essa rica hortaliça é prejudicial à saúde, aumentando assim, sua popularidade comercial e tornando cada vez mais vantajoso o cultivo, a comercialização, o estudo e a criação de novas linhagens com características de interesse para a sociedade, gerando lucros para pequenos agricultores e, conseqüentemente, para a agroindústria.

### 3.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Compostos orgânicos voláteis (COVs) são substâncias com elevada pressão de vapor, ou seja, são facilmente vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes. Os COVs abrangem hidrocarbonetos saturados e insaturados (alcanos e alcenos) e hidrocarbonetos oxigenados, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres, alcoóis, entre outras classes químicas (LIGOR *et al.*, 1998; MARTINS, 2004; SCHIRMER; LISBOA, 2008).

Ao contrário do gosto, atribuído a constituintes não voláteis presentes nos alimentos tais como açúcares, alcaloides, sais e ácidos, as substâncias odoríferas compreendem misturas complexas de dezenas ou centenas de compostos voláteis biossintetizadas, acumulados e emitidos pelos tecidos ou células de determinados alimentos (THOMPSON, 1987). Sendo assim, a sensação de aroma é gerada quando esses compostos voláteis são liberados de uma matriz alimentícia alcançando os receptores olfativos humanos localizados na mucosa olfatória nasal. O sabor, por sua vez, é uma resposta integrada aos estímulos gustativos e olfativos. Em consequência da mastigação, da temperatura da boca, da solubilização pela saliva e modificações do pH, os compostos voláteis chegam até o bulbo olfativo através da cavidade retro-nasal (Figura 2), fornecendo a percepção do sabor característico daquele alimento.

Figura 2 – Esquema de um corte da cabeça mostrando a cavidade oral, a cavidade nasal e a cavidade retro-nasal que faz a ligação entre elas. Ilustração esquemática dos receptores gustativos e olfativos.



Fonte: IFF, 1997

Assim, a composição da fração volátil de um alimento tem grande influência sobre a qualidade do aroma e sabor do produto (DA SILVA; CENDES, 2007). Por esse motivo, muitos estudos são desenvolvidos com o objetivo de identificar os compostos voláteis de alimentos e bebidas. Esses compostos pertencem a diversas classes químicas e, sendo assim, possuem distintas propriedades físico-químicas, como polaridade, solubilidade, volatilidade, entre outras. Além disso, estão presentes em concentrações muito pequenas, da ordem de ppm até ppt e variam grandemente quanto ao valor de “*threshold*” (limiar mínimo

de percepção, ou seja, a menor quantidade de um estímulo necessária para um indivíduo detectá-lo). Compostos voláteis podem ser percebidos em concentrações muito baixas porque o olfato é extremamente sensível a certas substâncias odoríferas (*thresholds* entre  $10^{-4}$  e  $10^{-12}$  g/L) (BELITZ; GROSCH; SCHIBERLE, 2009).

A percepção do aroma depende do impacto individual de cada um desses compostos, mas é o resultado do balanço global entre eles. Nenhum constituinte individual é totalmente responsável pelo aroma característico de um alimento, mas em alguns produtos existem um ou mais componentes que, sozinhos, lembram a qualidade característica de seu aroma e são chamados de compostos de impacto. Os demais componentes que são necessários para se ter o sabor pleno do alimento são chamados de compostos contribuintes (MC GORRIN, 2002).

Pesquisas mostram que diversos compostos voláteis já foram identificados nos alimentos, porém, percebeu-se que, entre os compostos identificados existem aqueles que não possuem qualquer odor e que apenas uma pequena fração apresenta, de fato, impacto significativo sobre o aroma e sabor dos produtos analisados (DA SILVA, SAMPAIO; BERTOLINI, 2004).

### 3.5 COMPOSTOS VOLÁTEIS EM PIMENTAS

Vários estudos já foram realizados a fim de identificar os compostos voláteis presentes em variedades de pimentas *Capsicum*, assim como pode ser observado no Quadro 1.

Quadro 1 – Principais compostos identificados no *headspace* de pimentas *Capsicum* oriundos da literatura.

REFERÊNCIA	TÉCNICA	ESPÉCIE	COMPOSTOS
SOUSA <i>et al.</i> (2006)	HS-SPME/CG-EM	<i>C. chinense</i> var. amarela	2-metilbutanoato de hexila; 3-metilbutanoato de hexila; 3-metilbutanoato de octila; humuleno; tetradecano; pentanoato de heptila
BOGUSZ JR <i>et al.</i> (2012)	HS-SPME/CG-EM/CG-DIC	<i>C. frutescens</i> var. malagueta	hexanoato de 2-metilpentila; 2,2-dimetilpropanoato de hexila; 3-metilbutanoato de hexila; 2-propanol; butanoato de hexila; heptadecano
BOGUSZ JR <i>et al.</i> (2012)	HS-SPME/CG-DIC/CG-EM	<i>C. baccatum</i>	3-metilbutanal; 2-metilbutanal; hexanal; 2-metilbutanoato de 2-metoxi-3-metilbutilpirazina; 3-metilbutanoato de 3-metilbutila
BOGUSZ JR <i>et al.</i> (2012)	HS-SPME/CG-DIC/CG-EM	<i>C. chinense</i>	tetradecano; 1-octanol; 3-metilbutanal; hexanal; 2-metilbutanoato de 2-metilbutila ; 3-metilbutanoato de 3-metilbutila

Continua...

RODRIGUEZ-BURRUEZO <i>et al.</i> (2010)	HS-SPME/CG-Siniffing/CG-EM	<i>C. frutescens</i>	butanoato de hexila; 2-metilpropanoato de hexila; 2-metilbutanoato de 3-metilbutila; 2-metilbutanoato de hexila; 3-hexil 2-metilbutanol; 3-metil 1-butanol
PINO <i>et al.</i> (2011)	Steam destilation continuous extraction/CG-EM	<i>C. chinense</i> var. Jacq.	3-metilbutanoato de hexila; pentanoato de hexila; 2-metilbutanoato de hexila; 3,3-dimetilciclohexanol; $\gamma$ -himacaleno 3-metilbutanoato de 3-metilbutila; 2-metilpropanoato de hexila; butanoato de (Z)-3-hexenila; 3-metilbutanoato de pentila; 2-metilbutanoato de hexila; pentanoato de hexila; $\alpha$ -humuleno 2-metilbutanoato de 3-metilbutila; 3-metilbutanoato de 3-metilbutila; 2-metilpropanoato de hexila; 2-metilbutanoato de pentila; butanoato de hexila
GARRUTI <i>et al.</i> (2013)	HS-SPME/CG-EM	<i>C. chinense</i> var. CNPH 4080	butanoato de pentila; butanoato de hexila; 2-metilbutanoato de 4-metilpentila; 3-metilbutanoato de metila; $\alpha$ -pineno; $\alpha$ humuleno
GARRUTI <i>et al.</i> (2013)	HS-SPME/CG-EM	<i>C. chinense</i> var. BRS Seriema	
KOLLMANNBERGER <i>et al.</i> (2011)	HS-SPME/CG-EM	<i>C. pubescens</i>	

Fonte: próprio autor

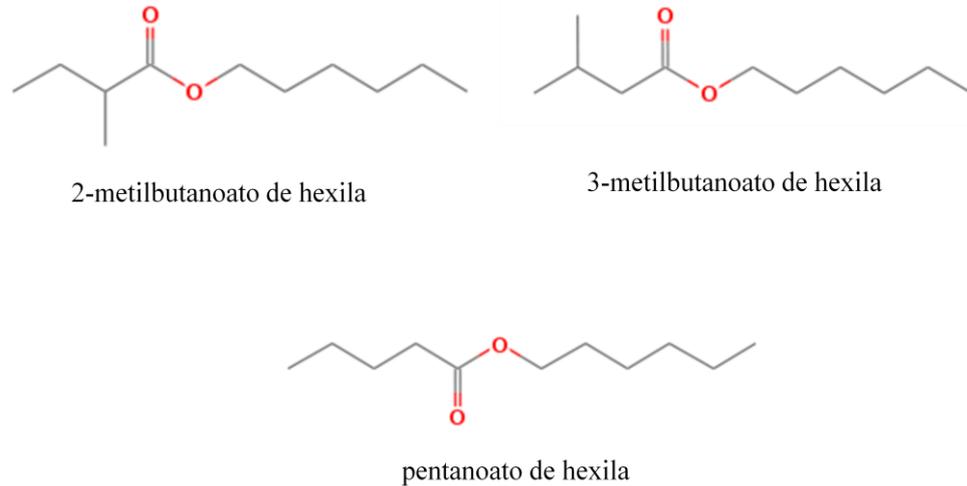
Bogusz Junior e colaboradores (2012) analisaram a fração volátil de três variedades de pimentas *Capsicum* em dois estádios de maturação usando as técnicas de HS-SPME, CG-DIC e CG-EM. Os autores identificaram 83 compostos, sendo a maioria ésteres e alcoóis na variedade Malagueta (*Capsicum frutescens*), 49 compostos, a maioria monoterpenos e aldeídos, na pimenta Dedo-de-Moça (*Capsicum baccatum* var. *Pendulum*) e 77 compostos identificados, em sua maioria ésteres e sesquiterpenos, na pimenta Muripi (*Capsicum chinense*).

A qualidade sensorial e o perfil de compostos voláteis de novas variedades de pimenta *Capsicum chinense*, CNPH 4080 e BRS Seriema (linhagens de pimentas Cumari-do-Pará e Bode, respectivamente) em comparação a uma variedade comercial (pimenta Biquinho) foi analisada por Garruti e colaboradores (2013). Utilizando as técnicas de HS-SPME e CG-EM foi possível a identificação de 62 compostos na fração volátil das pimentas estudadas, onde a principal classe química foi a dos ésteres (51%), seguida por terpenos (17%), alcanos (13%), álcoois (9%), cetonas (7%) e ácidos graxos (3%).

A variedade BRS Seriema apresentou o perfil volátil mais rico, com 55 compostos identificados, apresentando como majoritários os seguintes compostos: 2-metilbutanoato de hexila, butanoato de cis-3-hexenila, 2-metilpentanoato de etila e 2-metilpentanoato de hexila. Na variedade CNPH 4080, os compostos presentes em maior

quantidade foram: 2-metilbutanoato de hexila, 3-metilbutanoato de hexila, pentanoato de hexila, dentre outros (Figura 3) (GARRUTI *et al.*, 2013).

Figura 3 - Compostos majoritários da composição volátil da pimenta CNPH 4080.



Fonte: (NIST, 2016). Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> Acesso em: novembro de 2016.

Mazida e colaboradores (2005), utilizando a técnica de SPME com tempo de extração de 30 min e temperatura do sistema de 60°C, identificaram seis compostos principais da fração volátil da pimenta *Capsicum annuum*, sendo eles hexanal, 2-isobutil-3-metoxipirazina, 2,3-butanodiona, 3-careno, *trans*-2-hexenal e linalool.

### 3.6 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS

Compostos voláteis muitas vezes estão presentes nos alimentos em quantidades dimutas, além de serem termolábeis, altamente susceptíveis a transformações químicas, tais como rearranjos, ciclizações, hidrólises, oxidações, entre outras. Sendo assim, é necessário selecionar uma determinada programação para extração dos compostos, buscando obter um extrato com uma composição de voláteis mais semelhante possível da matriz original. (ORTEGA-HERAS; GONZÁLEZ-SANJOSÉ; BÉLTRAN, 2002).

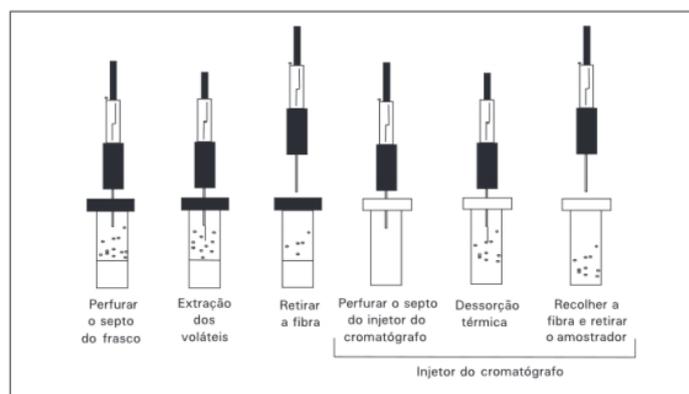
As técnicas de extração utilizadas para alimentos baseiam-se na análise total ou na análise do *headspace*. A primeira baseia-se na análise de todos os componentes voláteis do alimento e inclui as técnicas de extração líquido-líquido, extração em fase sólida - SPE, destilação por vapor e destilação seguida pela SPE. Já a segunda, analisa os compostos

voláteis da fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida ou sólida do alimento em um sistema fechado à determinada temperatura, envolvendo as análises do *headspace* “estático” ou “dinâmico”. (THOMAZINI; FRANCO, 2000; FRANCO; JANZANTTI, 2004). Técnicas de extração de voláteis em alimentos que necessitem de vácuo, aquecimento, destilação ou uso de solventes, como o caso das técnicas de análise total apresentam desvantagens, pois possibilitam a degradação dos compostos voláteis e formação de artefatos (REINECCIUS, 2006).

Dentre as diversas técnicas utilizadas para a extração dos compostos voláteis, a micro-extração em fase sólida (SPME- *solid phase micro-extraction*) vem sendo amplamente utilizada por apresentar vantagens, como rapidez de extração, simplicidade, possibilidade de trabalhar com pequenas quantidades da amostra, ausência de solventes orgânicos, baixo custo, transferência direta dos analitos no injetor do cromatógrafo, dentre outras (KATAOKA *et al.*, 2000). Essa técnica, desenvolvida em 1990 por Arthur e Pawliszyn, consiste de um bastão de fibra de sílica fundida (FS) de diâmetro muito pequeno, podendo ser revestida com diferentes fases estacionárias de variadas espessuras (polidimetilsiloxano - PDMS, poliacrilato - PA, carbowax - Cwx) ou de um sólido adsorvente, como o carvão ativado micro particulado (carboxen).

Na análise do *headspace* por SPME (HS-SPME), a fibra fica posicionada na fase gasosa em equilíbrio com o alimento (amostra). Após a extração, a fibra é recolhida e, posteriormente, os compostos voláteis são dessorvidos termicamente por exposição da fibra no injetor do cromatógrafo gasoso (Figura 4). As condições das análises, desde a escolha da fibra, tempo de agitação e temperatura, entre outras, devem ser padronizadas (VALENTE; AUGUSTO, 2000).

Figura 4 - Captura e dessorção dos voláteis através da técnica de HS-SPME



Fonte: VALENTE; AUGUSTO, 2000.

### 3.7 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS

A mistura complexa de compostos voláteis, obtida na etapa de extração, requer para a sua análise a aplicação da cromatografia gasosa. . Esse método apresenta elevada capacidade de separação e sensibilidade. A cromatografia gasosa (CG) é um método físico de separação que segue o princípio da diferença de migração das substâncias voláteis entre uma fase gasosa móvel e uma fase estacionária, sólida ou líquida (GARRUTI, 2001).

Dentre os instrumentos mais requeridos para realização de análise de Cromatografia Gasosa de Alta Resolução que possibilite obter informações quantitativas e qualitativas dos compostos voláteis, têm-se o cromatógrafo a gás com colunas capilares de sílica fundida, acoplado a detectores de ionização em chamas (CG-DIC) ou a espectro de massas (CG-EM) (Figura 5) (GROB; ROMANN, 2002; GROB, 1994; FRANCO; JANZANTTI, 2004).

Figura 5 - Cromatógrafo gasoso com detector DIC (a); Cromatógrafo gasoso acoplado a espectro de massas (b).



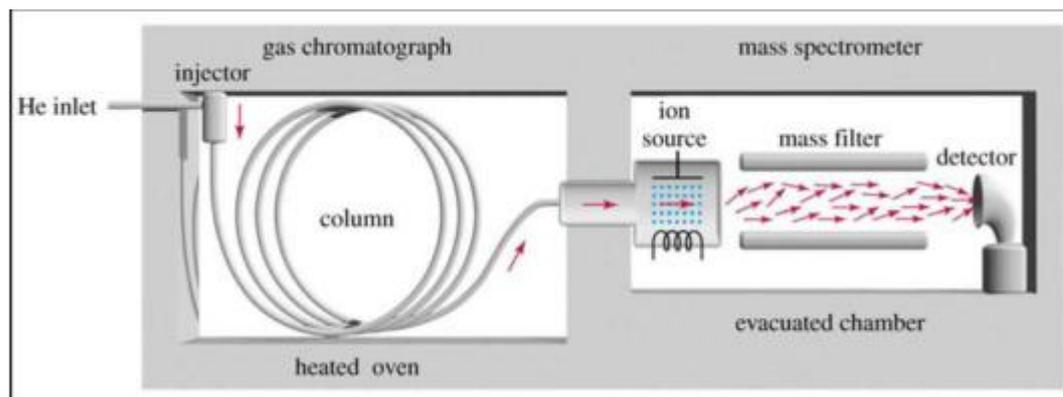
Fonte: próprio autor.

Nessa análise, a amostra é introduzida, através de um sistema de injeção, em uma coluna capilar contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas adequadas no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização dessas substâncias que, de acordo com suas propriedades e da fase estacionária, são eluídos por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção dessas substâncias (NETO, 2003). A cromatografia gasosa é uma técnica com alto poder de resolução, tornando possível, muitas vezes, a análise de centenas de substâncias de uma mesma amostra. Um dos principais motivos de sua larga utilização é a sua

sensibilidade, requerendo apenas quantidades pequenas de amostra, o que em certos casos, é um fator crítico e limita a utilização de outras técnicas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas é o instrumento mais utilizado na identificação dos compostos voláteis presentes nos alimentos. Após a separação na coluna cromatográfica, o composto volátil é enviado à fonte de íons, onde é bombardeado por elétrons de alta energia (normalmente 70 eV) e são gerados íons positivos, que são acelerados em direção ao analisador de massas (Figura 6), cuja função é separar os íons, resultando no espectro de massas típico do composto. Espectro de massas é o nome dado ao gráfico em que se mostram as intensidades relativas dos sinais correspondentes aos valores de  $m/z$  (massa/carga), o qual é uma característica altamente individualizada dos compostos (MORRINSON, 1995).

Figura 6 - Esquema geral de cromatografia gasosa acoplada a espectro de massas



Fonte: MORRINSON (1995).

As características dos espectros de massas são usadas na identificação de uma grande variedade de compostos orgânicos, nas quais as relações massa/carga obtidas podem ser transformadas em informação estrutural a partir de estudos sobre mecanismos de fragmentação dos compostos (LANÇAS, 1993) e também podem ser comparados a espectros padrões, armazenados na memória do computador na forma de um banco de dados ou biblioteca (FRANCO; JANZANTTI, 2004).

Além da comparação dos espectros obtidos, é importante a utilização dos índices de retenção cromatográficos como ferramenta auxiliar, já que é possível a existência de compostos com espectros semelhantes, podendo gerar erros de identificação. O índice de retenção mais conhecido é o Índice de Kovats, proposto para determinar a relação entre os

tempos de retenção das amostras e de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia linear, em uma determinada fase estacionária. (Equação 1)

$$IK_x = 100(N_A) + \frac{100 (NP - N_A)((\log(T'_x) - \log(T'_A)))}{\log(T'_P) - \log(T'_A)} \quad (1)$$

Onde:

$IK_x$  = Índice de Kovats do composto x;

$N_A$  = Número de carbonos do hidrocarboneto anterior (que elui antes de x);

$NP$  = Número de carbonos do hidrocarboneto posterior (que elui depois de x);

$T'_x$  = Tempo de retenção ajustado do composto x;

$T'_A$  = Tempo de retenção ajustado do hidrocarboneto anterior;

$T'_P$  = Tempo de retenção ajustado do hidrocarboneto posterior.

### 3.8 TÉCNICAS OLFATOMÉTRICAS (CG-O)

O aroma dos alimentos é constituído, normalmente, por um grande número de compostos voláteis, no entanto, nem todos contribuem para a formação do aroma global. Nesse sentido, a cromatografia gasosa acoplada a olfatometria (CG-O) tem sido empregada como uma ferramenta muito valiosa e extremamente sensível para determinar a atividade odorífera dos compostos voláteis que possuem baixo limiar de detecção (GROSCH, 1993; VAN RUTH; ROOZEN, 1994; MARSILLI; MILLER, 2000; GARRUTI, 2001; ALVES, 2004; MISTRY, *et al.*, 1997).

As principais técnicas olfatométricas são divididas, basicamente, em três categorias, sendo elas as técnicas de diluições sucessivas CHARM e AEDA, desenvolvidas por Acree e colaboradores (2003) e Ullrich e Grosch (1987), respectivamente; de frequência de detecção, NIF/SNIF e OGA, desenvolvidas por Pollien e colaboradores (1997) e Linssen e colaboradores (1993), respectivamente e as de tempo-intensidade.

As técnicas de tempo-intensidade compreendem as técnicas FSCM (*Finger Span Cross-modality Method*) e *Osme* (que significa “cheiro”, em grego, ou ainda a abreviação de *Oregon State Method*), desenvolvidas respectivamente, por Etiévant e colaboradores (1999) e

por McDaniel e colaboradores (1992). A técnica denominada *Osme* permite aos provadores uma avaliação direta da qualidade e da intensidade dos compostos odoríferos eluídos da coluna cromatográfica, diferentemente de outras técnicas, como AEDA e CHARM, que necessitam de várias diluições do efluente, fornecendo um aromagrama de fácil interpretação quando comparado ao correspondente cromatograma, obtido por CG (DA SILVA; SAMPAIO; BERTOLLINI, 2004).

Em *Osme*, a altura de cada pico mostrado no aromagrama, corresponde à intensidade máxima do odor do respectivo volátil, conforme percebida pela equipe sensorial: quanto mais alto o pico, maior a importância odorífera do volátil. Segundo Le Guen e colaboradores (2000), quando a precisão dos resultados for um fator importante, a técnica *Osme* é recomendada. Tradicionalmente, em *Osme* três a cinco julgadores treinados avaliam cada isolado odorífero em três a quatro repetições para que um aromagrama consensual da equipe seja gerado.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL

A cultivar de pimenta BRS Avaí utilizada no presente trabalho (Figura 7), originou-se da seleção recorrente fenotípica, da população original Tabasco MacIlhenny (TM) pertencente a espécie *Capsicum frutescens*, introduzida e cultivada no Ceará nos anos 2000 pela Embrapa Agroindústria Tropical. As amostras foram colhidas no Horto da Embrapa, lavadas em água corrente, moídas até a forma de pasta, pesadas (2 g), acondicionadas em *vials* de 10 mL e mantidas congeladas (-18 °C) até a realização das análises.

Figura 7 - Pimenta BRS Avaí



Fonte: Próprio autor

### 4.2 ANÁLISE DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS

#### 4.2.1 Extração dos compostos voláteis da pimenta BRS Avaí

A extração dos compostos voláteis da pimenta BRS Avaí foi realizada pelo método de concentração de vapores em espaço confinado (*headspace* - HS) por meio da técnica de microextração em fase sólida (SPME), representada pela Figura 8. A fibra de SPME utilizada foi a de revestimento misto DVB/CAR/PDEM (divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano) da Supelco (Sigma-Aldrich, Bellefonte, PA, USA), com espessura de 30 µm de filme e 10 mm de comprimento.

A condição de extração dos voláteis foi selecionada a partir de cinco condições de extração de voláteis de pimentas descritas na literatura, sendo três referentes a trabalhos de

otimização das condições de extração (BOGUSZ JUNIOR *et al.*, 2011; MAZIDA *et al.*, 2005; SOUSA *et al.*, 2006) e duas que realizaram adaptações (GARRUTI *et al.*, 2013; ALVES *et al.*, 2010).

Figura 8 - Extração dos compostos voláteis do *headspace* por SPME



Fonte: próprio autor.

Foram pesados 2 gramas da pimenta BRS Avaí para realização da padronização da condição de extração ideal de seus voláteis. Os cinco tratamentos foram realizados em duplicata, sendo as variáveis-respostas número de picos e área total utilizadas como critérios para escolha da melhor condição de extração dos voláteis. Na Tabela 1 encontram-se descritas as condições de extração utilizadas no presente trabalho para tempo de equilíbrio, tempo de exposição da fibra e temperatura de extração, com seus respectivos autores.

Tabela 1 – Condições de extração de compostos voláteis de pimentas *Capsicum* selecionadas da literatura.

Condições	Referências Bibliográficas	Tempo de equilíbrio (min)	Tempo de exposição (min)	Temperatura (°C)
1	Mazida <i>et al.</i> (2005)	0	30	60
2	Sousa <i>et al.</i> (2006)	0	45	65
3	Alves <i>et al.</i> (2010)	15	45	65
4	Bogusz <i>et al.</i> (2011)	15	80	40
5	Garruti <i>et al.</i> (2013)	0	60	45

Fonte: próprio autor.

#### 4.2.2 Análise dos compostos voláteis

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás, marca Varian 3800 CG, com detector DIC. A coluna utilizada foi a RTX-5, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, com espessura do filme de 0,25  $\mu\text{m}$ , de polaridade intermediária, composta de 95% de dimetil polisiloxano e 5% de difenil.. O pré-condicionamento da fibra de SPME foi realizado a 240 °C por 15 minutos no injetor do cromatógrafo, em modo *splitless*. Utilizou-se hidrogênio como gás de arraste a uma velocidade linear de 1,5 mL/min. A programação de temperatura iniciou com 50 °C, alcançando 180 °C com taxa de 5 °C/min, com um *hold* de 5 min, permanecendo até o final da corrida, cuja duração total foi de 31 min.

#### 4.2.3 Identificação dos compostos voláteis

Os componentes voláteis foram identificados em um cromatógrafo gasoso da marca SHIMADZU (CG2010) acoplado ao espectrômetro de massas (QP2010). A dessorção térmica dos compostos adsorvidos na fibra de SPME foi realizada diretamente no injetor, no modo split 1:50 a 240 °C. Os espectros de massas foram adquiridos no modo de impacto de elétrons (EI) com energia de ionização de 70 eV.

A coluna utilizada para separação dos compostos foi a DB-5 com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25  $\mu\text{m}$ , composta de 95% de dimetil polisiloxano e 5% de difenil. Utilizou-se hélio como gás de arraste a uma velocidade linear de 1,5 mL/min com pressão da coluna de 13 psi e detector quadrupolo. A programação de temperatura foi a mesma utilizada no CG-DIC.

A identificação dos compostos foi baseada na forma de fragmentação através da comparação do espectro de massas do composto desconhecido com os espectros de massas da biblioteca da *National Institute of Standards and Technology* (NIST, Gaithersburg, MD, USA). Para auxiliar na identificação foram calculados os Índices de Kovats, como descrito no subitem 3.7, os quais foram comparados àqueles descritos na literatura. Foi necessária a injeção de 1,0  $\mu\text{L}$  de uma série de n-alcenos (C8 a C20) no cromatógrafo gasoso, na mesma programação de temperatura utilizada na análise dos compostos voláteis para uma identificação mais precisa, haja vista que os espectros dos compostos podem ser semelhantes.

### 4.3 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ATIVOS PARA O AROMA

#### 4.3.1 Recrutamento da equipe sensorial

Inicialmente foram pré-selecionados 17 julgadores levando-se em consideração o interesse em participar do teste e a disponibilidade de tempo. Os julgadores foram submetidos a um Teste Triângular (ABNT, 1993) dividido em 5 sessões, em duplicata. A Figura 9 mostra a ficha utilizada para realização do Teste Triângular no recrutamento da equipe sensorial.

Figura 9 – Ficha para Teste Triângular

<b>TESTE TRIANGULAR</b>		Provador: _____
NOME: _____	DATA _____	SESSÃO: _____ Rep: _____
<p>Você está recebendo três amostras codificadas, onde duas são iguais e uma é diferente. Analisando as amostras da esquerda para a direita, por favor, com a taça ainda tampada, faça movimentos circulares, destampe-a e sinta o aroma das amostras. Faça um círculo no código da amostra diferente.</p> <p style="text-align: center;">_____      _____      _____</p>		

Fonte: próprio autor.

Em cada sessão utilizou-se uma concentração diferente do padrão butanoato de etila (amostra A) sempre comparado com água (amostra B). As concentrações do padrão variaram em ordem decrescente, a saber: 0,05 M; 0,025 M; 0,0125 M; 0,00625 M; 0,003125 M. O teste consistiu na apresentação simultânea de três amostras codificadas com números aleatórios de três dígitos, em seis possíveis combinações (AAB, ABA, BAA, BBA, BAB, ABB).

A tarefa de cada julgador, em cada sessão era identificar a amostra diferente (Figura 10). Foi utilizada uma taça contendo pó de café entre as amostras para evitar a fadiga dos receptores olfativos. Os candidatos que conseguiram acertar 70% dos testes foram pré-selecionados.

Figura 10 - Teste triangular para recrutamento da equipe sensorial.



Fonte: próprio autor

Os indivíduos pré-selecionados foram ainda submetidos ao Teste de Reconhecimento de Odores (Figura 11), que teve como objetivo avaliar a memória olfativa dos candidatos (GARRUTI, 2001).

Figura 11 - Teste de reconhecimento de odores



Fonte: próprio autor.



### 4.3.2 Olfatometria

Os efluentes cromatográficos da pimenta BRS Avaí, foram submetidos à análise sensorial através da técnica *Osme* (MCDANIEL *et al.*, 1992), a qual permitiu determinar os compostos odoríferos importantes para o aroma do produto por meio de um olfatômetro acoplado ao cromatógrafo a gás (CG), revelando as características de cada estímulo odorífero de uma mistura complexa de voláteis (MIRANDA-LOPEZ *et al.*, 1992).

Nos testes de olfatometria, seis julgadores previamente selecionados avaliaram o aroma dos efluentes do CG em quadruplicata, descrevendo a qualidade do odor percebido (Figura 13) e utilizando uma escala tempo-intensidade não estruturada de 9 cm para registrar a intensidade de cada aroma percebido por meio de um software chamado Sistema de Coleta de Dados Tempo-Intensidade SCDTI (CARDELLO *et al.*, 2003). O sistema registra diretamente no computador o tempo de duração e a intensidade de cada odor, originando uma representação gráfica chamada aromagrama. Os dados fornecidos pelo programa SCDTI compreendem: pico do odor, tempo de duração do odor percebido (tempo inicial e final), intensidade máxima do odor, tempo correspondente à intensidade máxima e área sob o pico. Ao mesmo tempo em que o julgador utilizava a escala, descrevia verbalmente a qualidade dos odores percebidos e o pesquisador anotava os termos verbalizados e também o tempo no qual o aroma era percebido.

Figura 13 - Análise olfatométrica através da técnica *Osme*.



Fonte: próprio autor.

Para a realização do experimento, um detector olfativo da marca Gerstel ODP (GERSTEL Olfactory Detector Porto ODP), com sistema de divisão de fluxo e equipado com sistema de aquecimento e umidificação foi acoplado ao CG Varian CP-3800. Assim, ao mesmo tempo em que o olfatômetro arrastava os efluentes da coluna até o nariz do provador o detector DIC registrava o cromatograma. As condições cromatográficas utilizadas e a duração da análise foram as mesmas aplicadas na etapa de identificação dos compostos voláteis.

Foi construído um aromagrama médio da equipe sensorial (aromagrama consensual) com as médias ponderadas das 24 análises (6 julgadores x 4 repetições) as quais foram transformadas em um índice de importância odorífera chamado de frequência média (FM%), utilizando a fórmula proposta por Dravnieks (1992), assim como pode ser observado pela Equação 1:

$$FM (\%) = \sqrt{F (\%) \times I (\%)} \quad (1)$$

Onde F (%) é a frequência de detecção de um atributo aromático expresso em porcentagem e I(%) é a intensidade média expressa em porcentagem do máximo da escala.

#### 4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

No estudo para seleção da condição de extração dos compostos voláteis, os dados para número de picos e área total do cromatograma foram submetidos à análise estatística descritiva com cálculo de média e desvio padrão, além de Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) para determinar a diferença entre as médias, utilizando o programa estatístico Statistical Analytical System (SAS) Versão 6.11 (SAS, 1996). Uma análise multivariada de Componentes Principais (ACP) também foi aplicada à tabela das médias para melhor visualização da variabilidade entre os tratamentos, utilizando o programa XLSTAT®, versão 6.11.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

Na Tabela 2 são apresentadas as médias do número de picos e da área total obtidas para cada uma das cinco condições testadas quanto à capacidade de captura da fração volátil da pimenta BRS Avaí.

Tabela 2 - Médias do número de picos e área total de cinco condições de extração dos voláteis

Condição	Número de Picos	Área Total (10 <sup>6</sup> )
1	106 ± 4 b	14,3 ± 0,1 b
2	126 ± 6 a	22,4 ± 5,2 a
3	128 ± 8 a	17,8 ± 0,8 ab
4	118 ± 8 ab	18,4 ± 2,4 ab
5	120 ± 18 ab	19,9 ± 2,9 a

**Condição 1:** teq.: 0/texp.: 30 min/Temperatura: 60°C; **Condição 2:** teq: 0/ texp: 45 min/Temperatura: 65°C; **Condição 3:** teq: 15 min/texp: 45 min/Temperatura: 65°C; **Condição 4:** teq: 15 min/texp: 80 min/Temperatura: 40°C; **Condição 5:** teq: 0/texp: 60 min/Temperatura: 45°C

Fonte: próprio autor.

A condição 1 apresentou baixos resultados para as variáveis número de picos e área total do cromatograma, porém sem diferir significativamente de algumas das condições testadas. Essa condição, elaborada por Mazida e colaboradores (2005), de apenas 30 min de exposição da fibra (captura) a 60 °C, sem tempo de equilíbrio, não foi suficiente para que os voláteis se desprendessem completamente da amostra, preenchessem o *headspace* e fossem adsorvidos pela fibra. Todas as demais condições obtiveram resultados semelhantes entre si, porém foi possível fazer algumas observações a respeito dos parâmetros testados.

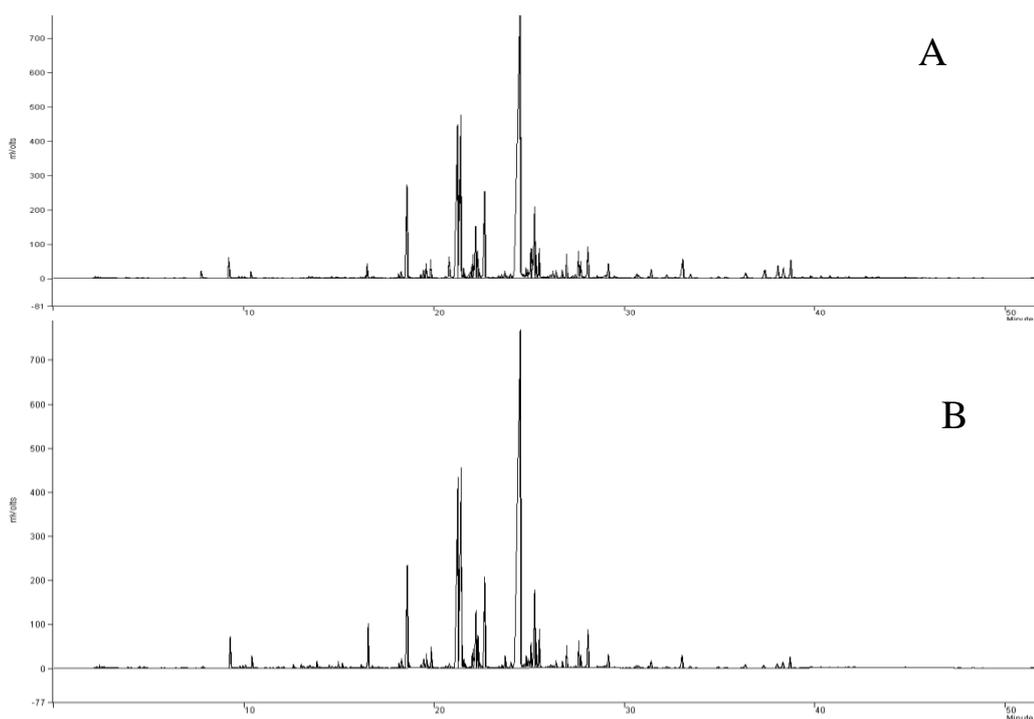
A condição 2, descrita na literatura por Sousa e colaboradores (2006), apresentou melhores resultados em relação à condição 1 devido ao tempo e temperatura para extração mais elevados. Comparando seus resultados com o desempenho da condição 3, elaborada por Alves e colaboradores (2010), observa-se ainda que o aumento do tempo para formação do *headspace* não aumentou significativamente a área total e o número de picos, mostrando que não é necessário se fazer um tempo de equilíbrio antes da extração dos voláteis.

Bogusz Junior e colaboradores (2011) realizaram uma extensa otimização dos parâmetros de extração dos voláteis para diversas pimentas, resultando em um método com

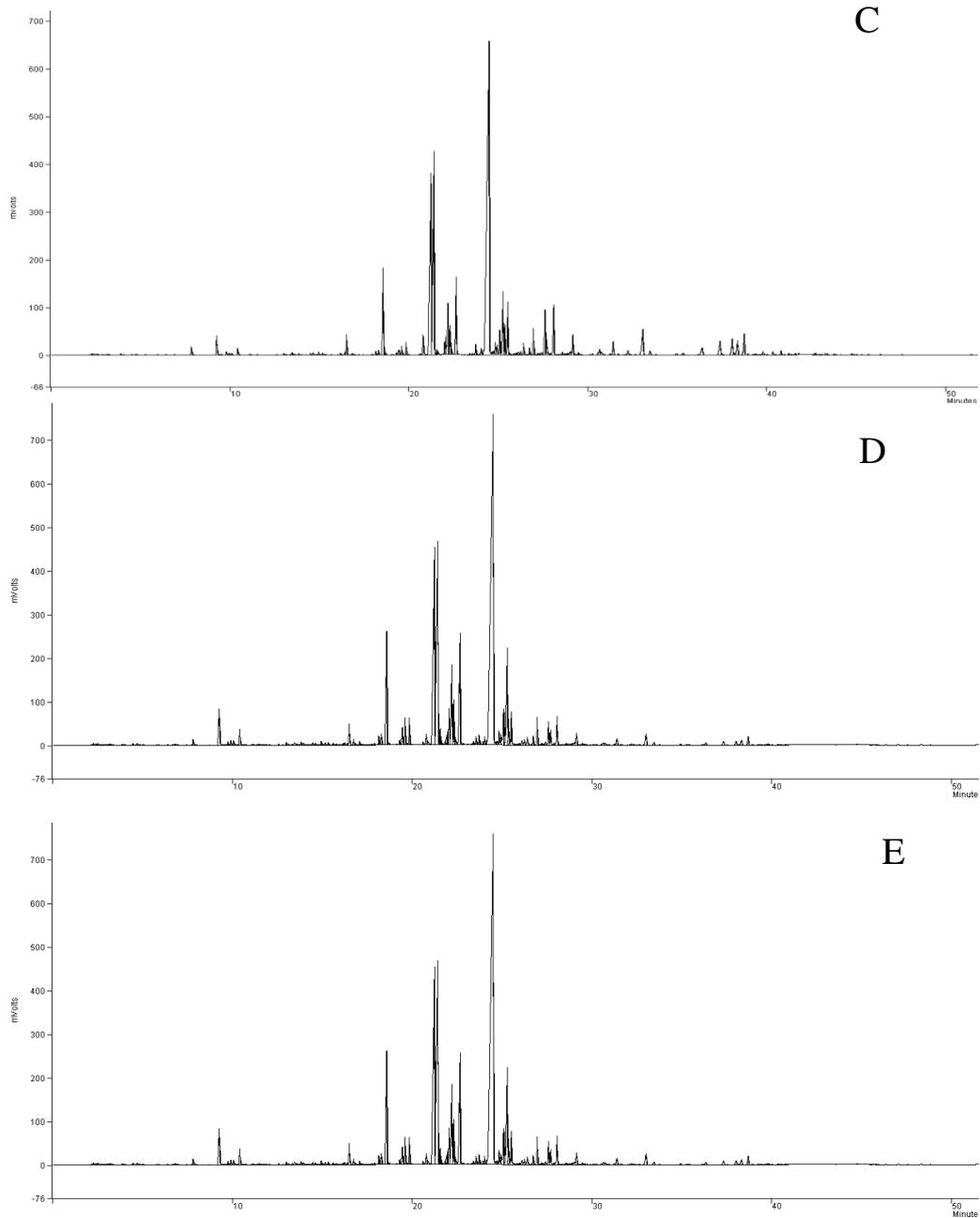
baixa temperatura, tempo de equilíbrio de 15 min e longo tempo de captura (80 min). No entanto, as variáveis-respostas número de picos e área total, para a pimenta BRS Avaí analisada pela condição 4, não diferiram das demais, demonstrando que essa estratégia não foi eficaz para se obter a máxima extração de voláteis.

Da mesma forma, a condição 5, elaborada por Garruti e colaboradores (2013), emprega um maior tempo de extração com uma temperatura mais baixa, em relação a condição 2, obtendo resultados satisfatórios, mas não superiores aos obtidos com a condição elaborada por Sousa e colaboradores (2006), que utiliza menor tempo de extração e temperatura mais alta. Segundo Valente e Augusto (2000), altas temperaturas do sistema aumentam a volatilização dos compostos, facilitando sua saída da matriz e reduzindo o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Apesar disso, altas temperaturas podem causar ciclizações, hidrólise ou oxidação de voláteis termosensíveis. No entanto, como o tempo de captura da condição 2 é menor, a matriz não é exposta por um longo período de tempo à altas temperaturas evitando a formação de artefatos e/ou degradação de voláteis termolábeis (FRANCO, 2003). Portanto, pode-se inferir que a temperatura mais alta favorece a liberação dos voláteis da pimenta que ficam presos à fase oleosa da matriz. A Figura 14 apresenta os cromatogramas das análises da pimenta BRS Avaí por cada uma das condições descritas.

Figura 14 - Cromatogramas obtidos através das análises cromatográficas da pimenta BRS Avaí pelas condições descritas.



Continua...



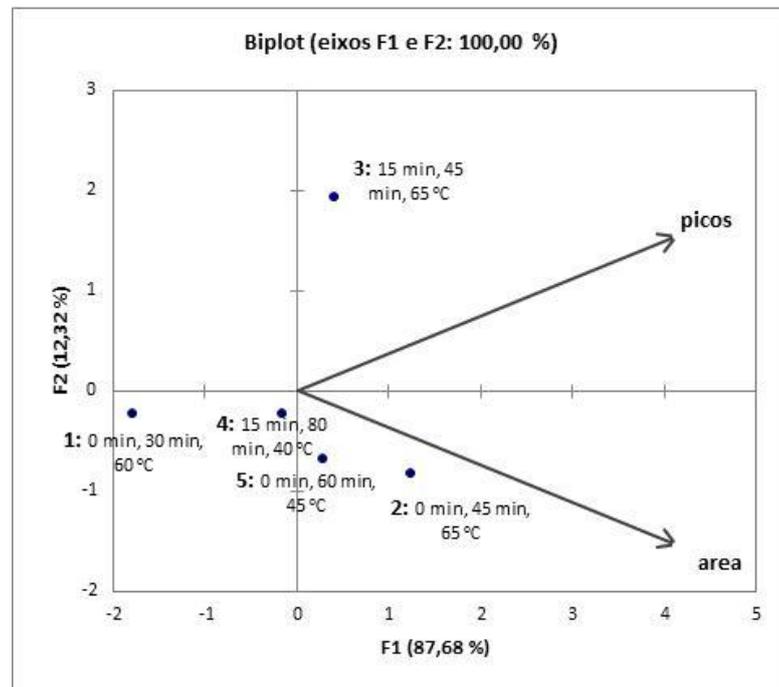
**A - Condição 1:** teq.: 0/texp.: 30 min/Temperatura: 60°C; **B - Condição 2:** teq: 0/ texp: 45 min/Temperatura: 65°C; **C - Condição 3:** teq: 15 min/texp: 45 min/Temperatura: 65°C; **D - Condição 4:** teq: 15 min/texp: 80 min/Temperatura: 40°C; **E - Condição 5:** teq: 0/texp: 60 min/Temperatura: 45°C

Fonte: próprio autor.

A Figura 15 apresenta a representação *biplot* dos tratamentos e das variáveis nas duas primeiras componentes principais (número de picos e área total), as quais responderam por 100% da variância. Observa-se que os resultados da estatística multivariada foram confirmados, com as condições 2, 3 e 5 localizadas no lado positivo da F1, onde estão os

vetores apontando para a região de aumento das variáveis número picos e área total, haja vista que essas condições apresentaram as maiores médias para essas variáveis.

Figura 15 - Análise de componentes principais das condições de extração dos compostos voláteis da pimenta BRS Avaí.



**Condição 1:** teq.: 0/texp.: 30 min/Temperatura: 60°C; **Condição 2:** teq: 0/ texp: 45 min/Temperatura: 65°C; **Condição 3:** teq: 15 min/texp: 45 min/Temperatura: 65°C; **Condição 4:** teq: 15 min/texp: 80 min/Temperatura: 40°C; **Condição 5:** teq: 0/texp: 60 min/Temperatura: 45°C

Fonte: próprio autor

A condição 1, por ter apresentado as menores médias para ambas as variáveis, ficou localizada no lado oposto. Nesse tipo de análise, as diferenças entre os tratamentos são maximizadas, o que explica o deslocamento da condição 3 para o quadrante superior direito, mais próximo ao número de picos e mais afastada da área total. Assim, com base nos resultados obtidos, a condição sugerida para extrair os compostos voláteis do *headspace* da pimenta analisada foi temperatura de 65 °C, 45 min de extração (exposição da fibra) e sem tempo de equilíbrio, sendo esta escolhida para a caracterização dos compostos voláteis da pimenta BRS Avaí.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DA PIMENTA BRS AVAÍ

Com a cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas foi possível a detecção de um total de 44 compostos na fração volátil da pimenta analisada (Tabela 3), dentre os quais 34 compostos (77%) foram identificados, pertencentes a cinco classes químicas, sendo os ésteres a classe química predominante.

Tabela 3 - Caracterização do perfil de compostos voláteis da pimenta BRS Avai por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectro de massas.

PICO	IK (DB5)	COMPOSTO	CLASSE QUÍMICA	ÁREA (10 <sup>6</sup> )	% ÁREA
1	938	$\alpha$ -pineno	Terpeno	0,96	0.06
2	1102	2-metilbutanoato de 3-metilbutila	Éster	1,57	0.09
3	1105	3,5-dimetil-2-octanona	Cetona	3,36	0.20
4	1110	3-metilbutanoato de 3-metilbutila	Éster	2,43	0.15
5	1115	2-metilpropanoato de 2-metilpentila	Éster	75,80	4.52
6	1153	2-metilpropanoato de hexila	Éster	2,79	0.17
7	1162	butanoato de hexila	Éster	4,35	0.26
8	1201	2-metilbutanoato de isohexila	Éster	234,52	13.97
9	1208	3-metilbutanoato de isohexila	Éster	249,92	14.89
10	1220	hexanoato de 3 metilbutila	Éster	3,94	0.23
11	1232	3 metilbutanoato de cis-3-hexenila	Éster	5,51	0.33
12	1235	pentanoato de cis-3-hexenila	Éster	9,21	0.55
13	1240	2-metilbutanoato de hexila	Éster	43,94	2.62
14	1247	3-metilbutanoato de hexila	Éster	13,86	0.83
15	1254	2-metilpropanoato de heptila	Éster	3,73	0.22
16	1258	pentanoato de hexila	Éster	50,49	3.01
17	1297	n.i.	n.i.	3,14	0.19
18	1307	2,2-dimetilpropanoato de heptila	Éster	3,50	0.21
19	1314	n.i.	n.i.	5,93	0.35
20	1318	hexanoato de isohexila	Éster	651,64	38.81
21	1338	2-metilbutanoato de heptila	Éster	3,72	0.22
22	1347	hexanoato de (E)-3-hexenila	Éster	10,62	0.63
23	1350	hexanoato de (Z)-3-hexenila	Éster	7,70	0.46
24	1355	hexanoato de hexila	Éster	51,73	3.08
25	1367	2-metil tridecano	Hidrocarboneto	14,65	0.87
26	1401	tetradecano	Hidrocarboneto	1,64	0.10
27	1413	isooctanol	Álcool	3,60	0.21
28	1422	n.i.	n.i.	15,80	0.94
29	1448	n.i.	n.i.	20,97	1.25
30	1453	hexanoato de heptila	Éster	6,47	0.39
31	1466	2-metil tetradecano	Hidrocarboneto	22,62	1.35
32	1501	pentadecano	Hidrocarboneto	9,30	0.55

Continua...

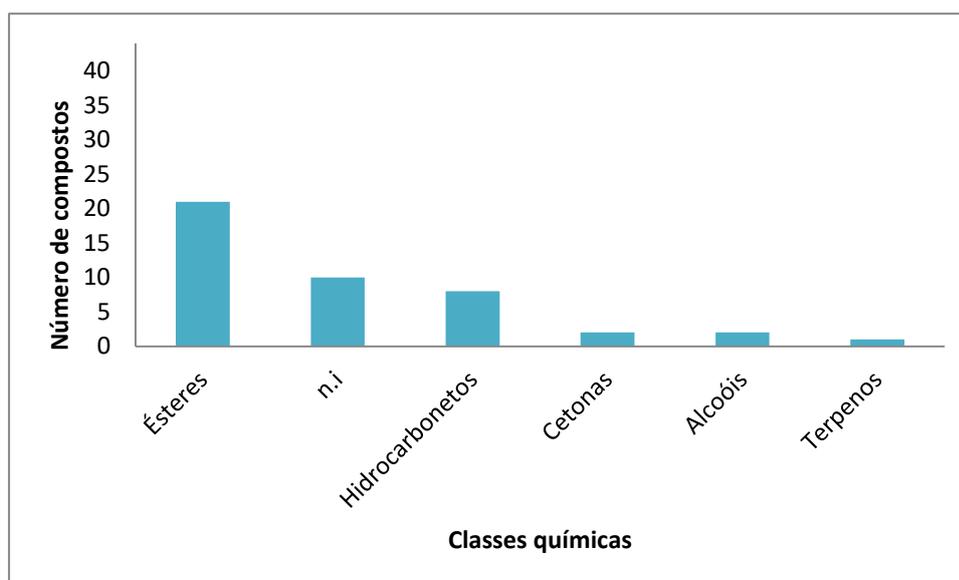
33	1541	n.i.	n.i.	4,70	0.28
34	1566	2-metil pentadecano	Hidrocarboneto	9,51	0.57
35	1584	tridecanol	Álcool	3,04	0.18
36	1600	hexadecano	Hidrocarboneto	29,41	1.75
37	1609	n.i.	n.i.	3,29	0.20
38	1632	oxaciclotetradecanona	Cetona	2,41	0.14
39	1647	n.i.	n.i.	2,63	0.16
40	1665	2-metil hexadecano	Hidrocarboneto	10,29	0.61
41	1681	n.i.	n.i.	17,40	1.04
42	1690	n.i.	n.i.	28,71	1.71
43	1700	heptadecano	Hidrocarboneto	15,87	0.95
44	1707	n.i.	n.i.	12,24	0.73

n.i. – não identificado; IK – Índice de Kovats;

Fonte: próprio autor

A classe majoritária dos ésteres, com 21 compostos identificados, foi seguida dos hidrocarbonetos (8), cetonas (2), alcoóis (2) e terpenos (1), assim como pode ser observado no Gráfico 1. Rodríguez-Burruezo et al. (2010), analisando o perfil volátil da pimenta Tabasco, encontraram as mesmas classes químicas, sendo a classe éster a mais abundante com 61 compostos identificados, terpeno (27), álcool (12), cetona (5) e hidrocarboneto (3).

Gráfico 1 - Número de compostos voláteis na pimenta BRS Avai  
por classe química



Fonte: Próprio autor.

Rodriguez-Burruezo e colaboradores (2010), analisando o perfil volátil da pimenta Tabasco (*Capsicum frutescens* L.), encontraram as mesmas classes químicas, sendo a classe dos ésteres a mais abundante, com 61 compostos identificados, seguida da classe dos terpenos (27), álcoois (12), cetonas (5) e hidrocarbonetos (3).

No presente estudo, o maior número de ésteres no perfil de voláteis da pimenta analisada caracterizou essa classe como majoritária, semelhante ao estudo de Rodriguez-Burruezo e colaboradores (2010), representando 85,54% da área total do cromatograma. Outros estudo presentes na literatura (KOLLMANNSBERGER *et al.*, 2011; FORERO; QUIJANO; PINO, 2008) também identificaram os ésteres como a classe predominante na fração volátil de variedades diversas de pimenta *Capsicum*. Alcoóis e cetonas juntos representaram 0,73% da área do cromatograma. Cerca de 23% dos compostos detectados (10 compostos) não foram identificados, correspondendo a 6,85% da área total do cromatograma (Tabela 4).

Tabela 4 - Número de compostos e área relativa das classes químicas presentes na fração volátil da pimenta BRS Avaí.

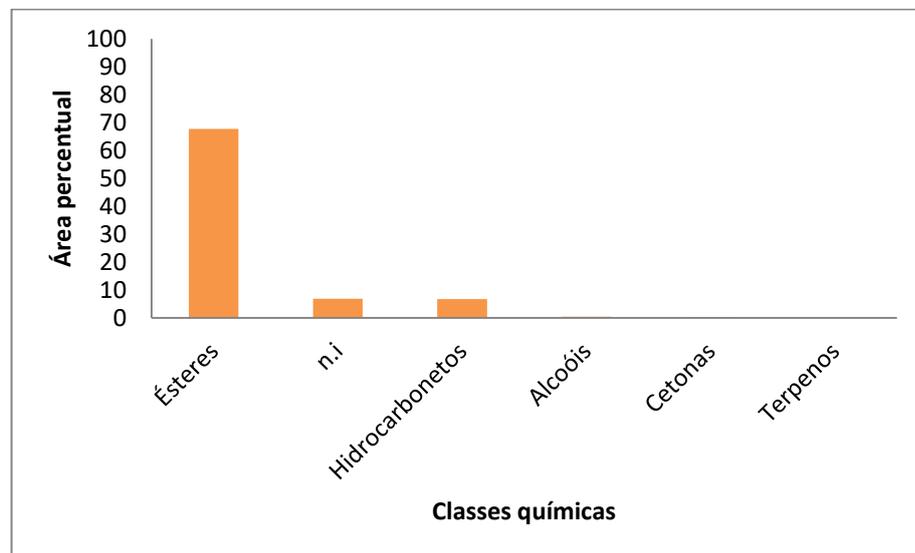
<b>CLASSE QUÍMICA</b>	<b>N</b>	<b>N%</b>	<b>A<sub>R</sub> (u.a)</b>	<b>A<sub>R</sub> %</b>
Álcool	2	4,55	663.612	0,39
Cetona	2	4,55	576.894	0,34
Éster	21	47,73	143.744.811	85,64
Hidrocarboneto	8	18,18	11.329.878	6,75
Terpeno	1	2,27	96.195	0,06
n.i	10	22,73	11.478.998	6,84
<b>TOTAL</b>	<b>44</b>	<b>100</b>	<b>167.890.388</b>	<b>100</b>

N – Número de compostos; A<sub>R</sub> – Área relativa; u.a – unidades de área; n.i – não identificado.

Fonte: próprio autor

Os hidrocarbonetos somaram 6,75% enquanto os alcoóis 0,39%, as cetonas 0,34% e os terpenos 0,06% da área do cromatograma, assim como pode ser observado no Gráfico 2. A classe química dos ésteres foi predominante devido à presença dos compostos 2-metilbutanoato de isohexila, 3-metilbutanoato de isohexila e hexanoato de isohexila, que ocuparam 67,67% da área total do cromatograma, sendo considerados os compostos majoritários da pimenta BRS Avaí. A classe química dos hidrocarbonetos também representou uma parcela importante da área relativa do cromatograma da pimenta estudada, principalmente devido à presença dos compostos hexadecano (pico 36), 2-metil tetradecano (pico 31) e heptadecano (pico 43).

Gráfico 2 - Área dos compostos voláteis em porcentagem identificados na pimenta BRS Avaí



Fonte: próprio autor

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSTOS ODORÍFEROS DA PIMENTA BRS AVAÍ

A avaliação dos componentes voláteis pela CG-O, através da técnica *Osme*, permitiu a detecção de 45 compostos odoríferos presentes no *headspace* da pimenta BRS Avaí, dos quais 25 foram detectados apenas pelo teste olfatométrico, sendo nomeados por letras minúsculas (Tabela 5). Isso demonstra que esses compostos estão presentes em baixas quantidades na composição volátil da pimenta, mas possuem um elevado poder odorífero, ou seja, baixo *thresholds*.

Tabela 5 – Principais compostos com importância odorífera presentes na fração volátil da pimenta BRS Avaí

PICO	IK (DB-5)	T <sub>R</sub> (min)	COMPOSTO	DESCRIÇÃO DO AROMA	FM
a	nd	1,96	Nd	enxofre	35,01
b	nd	2,36	Nd	morango; doce; pimenta; solvente; plástico	37,31
c	nd	2,49	Nd	morango; doce; pimenta	33,60
d	nd	2,52	Nd	borracha; plástico	44,06
e	nd	3,04	nd	plantas; pimenta; doce	31,09
f	nd	3,29	nd	borracha; plástico; solvente	28,23
g	nd	3,64	nd	folha; capim	16,86
h	nd	3,87	nd	verde; mato; folha	45,18
i	nd	4,53	nd	capim; morango	33,55
j	nd	4,73	nd	folha; frutal; doce	20,77
l	nd	5,36	nd	doce; floral	34,79
k	nd	5,57	nd	doce; verde	50,74
l	938	6,85	$\alpha$ -pineno	doce; floral	71,15
m	nd	7,07	nd	plástico; terra; pimenta; solvente	44,43
m	nd	7,36	nd	solvente; plástico	53,60
o	nd	7,65	nd	solvente	42,49
p	nd	7,87	nd	pimenta malagueta	21,56
q	nd	8,06	nd	plástico; solvente; pimenta	70,40
r	nd	8,77	nd	floral; doce; mato	52,82
s	nd	8,97	nd	folha; mato; pimenta de cheiro; tempero	35,44
t	nd	9,23	nd	percevejo	63,26
u	nd	9,99	nd	pimenta; terra; mato	80,97
v	nd	10,14	nd	folha; pimenta	48,34
2	1102	10,25	2-metilbutanoato de 3-metilbutila	pimenta	52,07
3	1105	10,39	3,5-dimetil-2-octanona	np	-
4	1110	10,48	3-metilbutanoato de 3-metilbutila	pimenta; solvente	37,79
5	1115	11	2-metilpropanoato de 2-metilpentila	solvente; plástico	41,95

Continua...

6	1153	11,41	2-metilpropanoato de hexila	floral; mato; percevejo	36,93
7	1162	11,75	butanoato de hexila	folha; terra; frutal; herbal	62,70
w	n.d	12,55	n.d	mato; folha	85,70
8	1201	12,88	2-metilbutanoato de isohexila	naftalina; plástico	57,35
9	1208	13,05	3-metilbutanoato de isohexila	pimenta	19,94
10	1220	13,2	hexanoato de 3 metilbutila	menta; solventes	40,43
11	1232	13,62	3 metilbutanoato de cis-3-hexenila	herbal; mato	30,45
12	1235	13,67	pentanoato de cis-3-hexenila	np	-
13	1240	13,79	2-metilbutanoato de hexila	np	-
14	1247	14,09	3-metilbutanoato de hexila	borracha	15,99
15	1254	14,22	2-metilpropanoato de heptila	np	-
16	1258	14,23	pentanoato de hexila	np	-
17	1297	15,13	n.i.	manteiga	17,65
18	1307	15,34	2,2-dimetilpropanoato de heptila	np	-
19	1314	15,82	n.i.	np	-
20	1318	15,97	hexanoato de isohexila	np	-
21	1338	16,21	2-metilbutanoato de heptila	np	-
22	1347	16,40	hexanoato de (E)-3-hexenila	np	-
23	1350	16,51	hexanoato de (Z)-3-hexenila	np	-
24	1355	16,75	hexanoato de hexila	np	-
25	1367	17,61	2-metil tridecano	chá; doce; manteiga; solvente	39,85
26	1401	17,98	tetradecano	np	-
27	1413	18,43	isooctanol	produto de dentista	15,56
28	1422	18,65	n.i.	np	-
29	1448	19,03	n.i.	floral	21,10
30	1453	19,12	hexanoato de heptila	np	-
31	1466	20,29	2-metil tetradecano	amadeirado; floral; doce	37,13
32	1501	20,47	pentadecano	plástico	39,67
33	1541	20,88	n.i.	np	-
34	1566	21,35	2-metil pentadecano	np	-
35	1584	22,18	tridecanol	plástico; fósforo queimado	17,97
36	1600	22,59	hexadecano	np	-
37	1609	23,01	n.i.	np	-
38	1632	23,45	oxacicotetradecanona	doce; frutal	15,36
39	1647	23,67	n.i.	np	-
40	1665	23,95	2-metil hexadecano	np	-
41	1681	24,08	n.i.	np	-
42	1690	24,36	n.i.	np	-
43	1700	24,75	heptadecano	np	-
44	1707	25,11	n.i.	doce	22,34
x	nd	28,78	n.i.	n.i	18,22
y	nd	29,67	n.i.	borracha; plástico	32,99

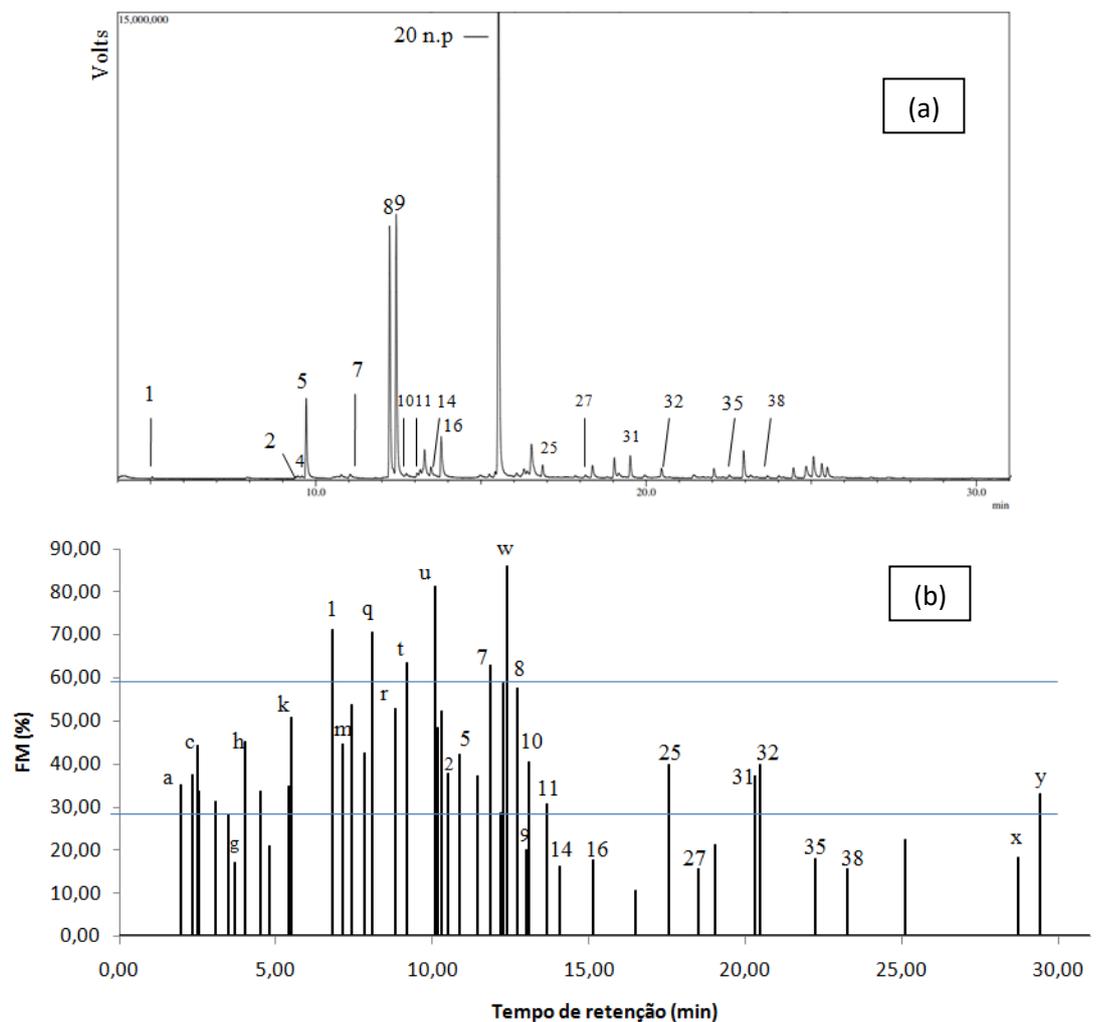
n.i. – não identificado; n.d – não detectado; n.p.- não percebido; IK – Índice de Kovats;  $t_R$  – tempo de retenção;  $A_R$  – área relativa; FM – frequência média.

Fonte: próprio autor

Dentre os 34 compostos identificados pela cromatografia gasosa, 17 apresentaram importância odorífera e dos 10 compostos não identificados, três revelaram poder odorífero. Dentre os compostos detectados, 24 não foram percebidos pela equipe sensorial, sendo 17 compostos identificados e sete não identificados.

A Figura 16 apresenta o cromatograma dos compostos voláteis do *headspace* da pimenta BRS Avaí (a) e o aromagrama consensual da equipe sensorial (b) dividido em três regiões de intensidade de odor: i) compostos de baixa intensidade de odor, com FM variando de 0 a 30%; ii) compostos de média intensidade de odor, com FM variando de 30 a 60%; e iii) compostos com elevada intensidade de odor, com FM variando de 60 a 90%.

Figura 16 - Cromatograma (a) e aromagrama consensual (b) dos compostos voláteis da pimenta BRS Avaí.



Fonte: próprio autor

Observou-se que compostos presentes na composição volátil da pimenta em baixa porcentagem de área apresentaram expressiva importância odorífera, como pode ser observado pela análise dos picos “w”, “u”, “q”, “t”, “m”, “r” e “k”, que não foram, inclusive, detectados na análise cromatográfica. Já os picos 1, 2, 7, 10, 25, 31 e 32 também apresentaram uma expressiva importância odorífera e foram detectados e identificados por cromatografia.

Segundo Garruti (2004), muitas vezes o aroma e o sabor característicos de um alimento ou bebida não decorrem de seus compostos majoritários, mas sim, de voláteis presentes em baixas concentrações, possuindo alto poder odorífero, enquanto compostos em altas concentrações, mas de baixo poder odorífero, podem apresentar baixa intensidade de odor ou ainda não serem percebidos. Isso explica, por exemplo, a não percepção do pico majoritário 20, pelos julgadores durante o teste olfatométrico, e a baixa intensidade do pico 9, assim como ilustrado pela Figura 16 (b).

No aromagrama, 6 compostos (“w”, “u”, “q”, “t”, 1, e 7) ficaram localizados na região de elevada intensidade de odor (de 60% a 90% de FM), ou seja, com alta importância odorífera na fração volátil da pimenta estudada. Dentre eles, quatro não foram detectados (compostos identificados por letras minúsculas), pois estavam em concentração abaixo do limiar de detecção dos equipamentos, sendo apenas percebidos pelos candidatos no teste de olfatometria. Apenas dois compostos com elevado poder odorífero foram detectados e identificados dentre os mais intensos, sendo eles:  $\alpha$ -pineno (pico 1), descrito pelos julgadores com aroma “doce” e “floral” e butanoato de hexila (pico 7), descrito com notas de “frutal” e “herbal”.

Na região de média intensidade no aromagrama (de 30% a 60% de FM) foram detectados 25 compostos odoríferos, destacando-se, sobretudo, os compostos: 2-metilbutanoato de 3-metilbutila (pico 2), descrito com notas de “pimenta”; 2-metilbutanoato de isohexila (pico 8) e pentadecano (pico 32), o primeiro com notas de “plástico” e “naftalina” e o segundo com descrição de “plástico” na avaliação do seu aroma; hexanoato de 3-metilbutila (pico 10), descrito com aroma referente a “menta”; 2-metil tridecano (pico 25), com notas de “chá”, “doce” e “manteiga”; 2-metil tetradecano (pico 31), escrito como aroma “floral”, “amadeirado” e “doce”.

Estudando a fração volátil de três variedades de pimenta *Capsicum chinense* (Biquinho, BRS Seriema e CNPH 4080), Garruti e colaboradores (2013) encontraram os compostos 2-metilbutanoato de 3-metilbutila e 3-metilbutanoato de 3-metilbutila na fração

volátil das pimentas, ambos descritos com notas “frutal” no teste de olfatometria. No presente trabalho esses dois compostos citados também foram identificados no *headspace* da pimenta BRS Avaí (picos 2 e 4, respectivamente), no entanto, ambos foram descritos com aroma característico de “pimenta” pela equipe sensorial. Na composição volátil da pimenta BRS Seriema foi ainda identificado o composto butanoato de hexila, descrito com aroma característico “frutal” (GARRUTI *et al.*, 2013). O mesmo composto também foi detectado e identificado na composição da pimenta estudada nesse trabalho, descrito com notas de aroma “frutal”, “herbal” e “terra”, referente ao pico 7.

Já na região de baixa intensidade de odor no aromagrama, 15 compostos foram detectados, destacando-se, o composto 3-metilbutanoato de isohexila (pico 9) com descrição de aroma referente a “pimenta”. Vale ressaltar que o pico 9 é um dos picos majoritários presente na fração volátil da pimenta BRS Avaí, ocupando 14,89% da área total do cromatograma, assim como pode ser visto na Figura 16 (a). Outros compostos de destaque são: pico 11, 3-metilbutanoato de cis-3-hexenila, com descrição de aroma de “herbal” e “mato”; pico 14, 3-metilbutanoato de hexila, com nota de aroma “borracha”, dentre outros. Notas de aroma “doce” e “floral” foram atribuídas aos compostos,  $\alpha$ -pineno, 2-metil tridecano, 2-metil tetradecano e oxaciclotetradecanona, assim como pode ser observado na Tabela 1.

## 6 CONCLUSÕES

O estudo de comparação de diferentes condições de extração de compostos voláteis de pimentas pela técnica de microextração em fase sólida do *headspace* (HS-SPME) utilizadas da literatura permitiu observar que não é necessário fazer um tempo de equilíbrio antes da extração dos voláteis da pimenta BRS Avaí, mas que a elevação da temperatura do sistema é vantajosa, reduzindo o tempo de análise.

Na fração volátil da pimenta estudada, foi possível a identificação de 34 compostos, predominantemente pertencentes a classe química dos ésteres, sendo os compostos majoritários: 2-metilbutanoato de isohexila, 3-metilbutanoato de isohexila e hexanoato de isohexila. No entanto esses não foram os compostos mais importantes para a formação do aroma característico da pimenta BRS Avaí.

Na análise olfatométrica, os voláteis de maior importância odorífera foram  $\alpha$ -pineno, butanoato de hexila e 4 compostos não detectados, caracterizando, assim, o aroma da pimenta BRS Avaí. Portanto, diante das considerações, vê-se que a combinação dos dados instrumentais e sensoriais revelou substâncias odoríferas intensas e responsáveis pelo aroma global da pimenta analisada.

## REFERÊNCIAS

- ABCSEM - Associação Brasileira do Comércio de Mudanças e Sementes. **Pesquisa de mercado de sementes de hortaliças**, 2009. Disponível em: <http://www.abcsem.com.br/dadosdosegmento.php> Acesso em: dezembro de 2016.
- ACREE, T. E.; BARNARD, J.; CUNNINGHAM, D. G. A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. **Food Chem.**, v. 14, p. 273-286, outubro, 2003
- ALVES, G.L. **Compostos voláteis importantes para o aroma de jenipapo (*Genipa americana* L.) e murici (*Byrsonima crassifolia* L. Rich)**. 13 de dezembro de 2004. 136 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- ALVES, M. K. **Avaliação da ação antiinflamatória e antidiaplícêmica de *Capsicum baccatum* var. *pendulum* L (solanaceae) – pimenta dedo-de-moça**. 2006. 30 p. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Molecular). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – Faculdade de Biociências, Porto Alegre, 2006.
- ALVES, V. C. C., PINTO, N. O. F., PENHA, M. F. A., GARRUTI, D. S. Perfil e impacto odorífero de compostos voláteis da pimenta BRS Seriema: uma nova varietal de C. Chinense. In: **9º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, n. 9, 2011, Campinas: FEA-UNICAMP, novembro, 2011.
- ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**. v. 62., n. 19, p. 2145-2148, outubro, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR12995**: Teste triangular em análise sensorial de alimentos e bebidas. Rio de Janeiro, 1993.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIENERLE, P. **Food chemistry**. 4ª ed. Berlin: Springer. P.340-402, 2009.
- BOGUSZ JUNIOR, S., DE MELO, A.M.T., ZINI, C.A., GODOY, H.T. Optimization of the extraction conditions of the volatile compounds from chili peppers by headspace solid phase micro-extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 21, p. 3345-3350, 21 de dezembro de 2011.
- BOGUSZ JUNIOR, S.; TAVARES, A. M.; TEIXEIRA FILHO, J.; ZINI, C. A.; GODOY, H. T. Analysis of the volatile compounds of Brazilian chilli peppers (*Capsicum* spp.) at two stages of maturity by solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Food Research International**. v. 48, n. 1, p. 98-107, agosto, 2012.
- BONTEMPO, M. **Pimenta e seus benefícios à saúde**. São Paulo: Alaúde, 2007.
- CANUTO, K. M.; GARRUTI, D. S; MAGALHÃES, H.C.R. **Microextração em fase sólida: método analítico prático para extração de compostos voláteis de frutas**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, p. 2-5, 2011. (Embrapa Agroindústria Tropical. Comunicado técnico).
- CARDELLO, H. M. A., DA SILVA, M. A. A. P., DAMÁSIO, M. H., LOBÃO, F. Programa de sistema de coleta de dados tempo-intensidade – SCDTI. **Biol Cienc Tecnol Aliment**, v. 37, n. 1, p. 54-60, 2003.

- CARREIRO, D. M. **Entendendo a importância do processo alimentar**. São Paulo: Referencia LTDA, 2006.
- CARVALHO, S. I. C.; BIACHETTI, L. B. Atividade antibacteriana *in vitro* de pimentas e pimentões (*Capsicum* spp.) sobre quatro bactérias toxigenas alimentares. **Rev. Bras. Plantas. Med.** v. 12, n. 1, p. 8-12, na-mar, 2010.
- CARVALHO, S. I. C.; BIANCHETTI, L. Botânica e recursos genéticos. In:\_\_\_\_\_ RIBEIRO, C. S. C., *et al.* **Pimentas capsicum**. Brasília: Embrapa Hortaliças, p. 39-54, 2008.
- CARVALHO, S. I.; BIANCHETTI, L. B.; RIBEIRO, C. S. C.; LOPES, C. A. **Pimentas de gênero Capsicum no Brasil**. Brasília: Embrapa Hortaliças, série Documentos, n. 94, 27 p., 2006.
- CENTRAL DE ABASTECIMENTO DO CEARÁ S/A- CEASA, **Boletim diário**. Disponível em: < <http://www.ceasa-ce.com.br/index.php/boletim-diario>> Acesso em: 09 set. 2016.
- DA SILVA, M. A. A. P.; CENDES, F. Sensory: Human Biology and Physiology. In: NOLLET, L. BOYLSTON, T.; CHEN, F.; COGGINS, P. C.; GLORIA, M. B.; HYLDIG, G.; KERTH, C. R.; HUI, Y. H. (Orgs). **Handbook...** Oxford: Blackwell Publishing, p. 15, 2007.
- DA SILVA, M. A. A. P.; SAMPAIO, K. L.; BERTOLINI, A. C. **CG-Olfatometria (CG-O): uma revisão**. In: FRANCO, M. R. B. Aroma e sabor de alimentos: temas atuais. São Paulo: Varela, p.29-46, 2004.
- DI CAGNO, R.; SURICO, R. F.; MINERVINI, G.; DE ANGELIS, M.; RIZZELLO, C. G.; GOBBETTI, M. Use of autochthonous starters to ferment red and yellow peppers (*Capsicum annuum* L.) to be stored at room temperature. **Int. J. Food Microbiol.**, v.130, n. 2 p.108-116, março, 2009.
- DOMENICO C.I.; COUTINHO J.P.; GODOY H.T.; MELO A.M.T. Caracterização agrônômica e pungência em pimenta de cheiro. **Horticultura Brasileira**. v. 30, n. 3, p. 466-472, jul-set, 2012.
- DUARTE, C., MOLDÃO-MARTINS, M., GOUVEIA, A. F., DA COSTA, S. B., LEITÃO, A. E., BERNARDO-GIL, M. G. Supercritical fluid extraction of red pepper (*Capsicum frutescens* L.). **J. Of. Supercritical Fluids**, v. 30, n. 2, p. 155-161, julho, 2004.
- DUTRA, A. S.; FURTADO, A. A. L.; DELIZA, R.; FERREIRA, J. C. S. Cinética da degradação da textura de pimentas em conserva. **B. CEPPA**, Curitiba, v. 25, n. 2, p. 267-274, jul-dez. 2007.
- ETTIÉVANT, P. X.; CALLEMENT, G.; LANGLOIS, D.; ISSANCHOU, S. COQUIBUS, N. Odor intensity evaluation in gas chromatography-olfactometry by Finger Span method. **J. Agric. Food Chem.**, v. 47, n. 4, p. 1673-1680, março, 1999.
- FERRÃO, T. S.; **Compostos voláteis e parâmetros de qualidade de diferentes genótipos de frutos de *Butia odorata***. 27 de fevereiro de 2012. 92 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2012.

FORERO, M. D., QUIJANO, C. E., PINO, J. A. Volatile compounds of chile pepper (*Capsicum annuum* L. var. *Glabriusculum*) at two ripening stages. **Flavour Fragr J**, v. 24, n. 1, p. 25–30, dezembro, 2008.

FRAMESCHI, R. T.; YAMAGUCHI, M. U.; CORTEZA, L. E. R.; Eficácia da adubação vegetal na atividade antimicrobiana da pimenta Dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*). In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA CESUMAR, n. 8, 2013, Maringá – PR. **Anais...** Paraná: CESUMAR, outubro, 2012.

FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos**: temas atuais. São Paulo: Varela, 2003.

FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Aroma de frutas tropicais: Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: FRANCO, M. R. B. (Orgs). **Aroma e sabor de alimentos**: Temas atuais. São Paulo: Varela, 2004.

GARRUTI, D. dos S. **Composição de voláteis e qualidade de aroma do vinho de caju**. 29 de março de 2001. 218 p. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, - SP, 2001.

GARRUTI, D. dos S. Identificação de compostos voláteis importantes ao aroma de suco de frutas tropicais por CG-EM e CG-Olfatometria. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor dos alimentos**: temas atuais. São Paulo: Livraria Varela, 2004, p. 101-112.

GARRUTI, D.S., PINTO, N.O.F, ALVES, V.C.C, PENHA, M.F.A., TOBARUELA, E.C., ARAÚJO, I.M.S. Volatile profile and sensory quality of new varieties of *Capsicum chinense* pepper. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 33, n. 1, p. 102-108, fevereiro, 2013.

GROB, K. Injection techniques in capillary GC. **Anal. Chem.** v. 66, n. 20, p. 1009-1019, outubro, 1994.

GROB, K.; ROMANN, A. Sample transfer in splitless injections in capillary gas chromatographic. **Journal Chromatography**. v. 214, n. 1, p. 118-121, janeiro, 2002.

GROSCHE, W. Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis. **Trends Food Sci. Tech.**, v. 4, n. 3, p. 68–73, março, 1993.

HAYMON, L.W., AURAND, L.W. Volatile constituents of Tabasco Peppers. **J. Agr. Food Chem.** v. 19, n. 6, p. 1131-1134, novembro, 1971.

INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC. **Aromas**. Santana do Parnaíba: IFF Essências e fragrâncias LTDA, 1996.

KAPPEL, V. D. **Avaliação das propriedades antioxidante e antimicrobiana de extratos de *Capsicum baccatum* L. var. *pendulum***. 2007. 74 p. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ciências biológicas/Bioquímica) - Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2007.

KATAOKA, H., LORD, H.L., PAWLISZYN, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **Journal of Chromatography A**. v. 880, n. 1-2, p. 35-62, junho, 2000.

KOLLMANNSBERGER, H. *et al.* Volatile and capsaicinoid composition of ají (*Capsicum baccatum*) and rocoto (*Capsicum pubescens*), two Andean species of chile peppers. **J Sci Food Agric**. V. 91, n. 9, p. 1598–1611, março, 2011.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em Fase Gasosa**. São Carlos: Acta Eventos, v. 1, 240 p, 1993.

LE GUEN, S.; PROST, C.; DEMAÏMAY, M. Critical comparison of three olfactometric methods for the identification of the most potent odorants in cooked mussels (*Mytilus edulis*). **J. Agric. Food Chem.**, v. 48, n. 4, p. 1307-1314, abril, 2000.

LEE, S. M.; KIM, S. Y.; LEE, J.; YU, K.W.; CHANG, I.; SUH, H.J. Nonpungent *Capsicum* fermentation by *Bacillus subtilis* and the addition of rapidase. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 81, n. 2, p.257-262, novembro, 2008.

LIGOR, T. GÓRECKA H., BUSZEWSKI B. Sorbents Trapping Organic Pollutants From Air. **Int. J Occup. Saf. Ergon.** v.4, n.2, p. 153 – 167, 1998.

LINSSEN, J. P. H.; JANSSENS, G. M.; ROOZEN, J. P.; POSTHUMUS, M. A. Combined gas chromatography and sniffing port analysis of volatile compounds of mineral water packed in polyethylene laminated packages. **Food Chem.**, v. 46, n. 4, p 367-371, outubro, 1993.

LOPES, C. A.; RIBEIRO, C. S. DA C.; CRUZ, D. M. R.; FRANÇA, F. H.; REIFSHNEIDER, F. J. B.; HENZ, G. P.; SILVA, H. R.; PESSOA, H. S.; BIANCHETTI, L. B.; JUNQUEIRA, N. V.; MAKISHIMA, N.; FONTES, R. R.; CARVALHO, S. I. C.; MAROUELLI, W. A.; PEREIRA, W. **Pimenta (*Capsicum spp.*)**. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2007, 22 p. (Embrapa Hortaliças. Sistema de produção 2. Nov. 2007. Disponível em:[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pimenta/Pimenta\\_capsicum\\_spp/comercializacao.html](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pimenta/Pimenta_capsicum_spp/comercializacao.html) Acesso em: set. 2016.

LUTZ, D. L.; FREITAS, S. C. Valor nutricional. In: RIBEIRO, C. S. C. *et al.* **Pimentas *Capsicum***. Brasília: Embrapa Hortaliças, p. 31-37, 2008.

MARSILLI, R. T.; MILLER, N. Detection of major impact compounds in fermented cucumbers by soli-phase microextraction-gas chromatography-olfactometry detection. **J. Chrom. Sci.**, v. 38, n. 7, p. 307-314, julho, 2000.

MARTINS, D.O. **Estudo do controle de emissões de compostos orgânicos voláteis em tanques de armazenamento de produtos químicos**. 31 de agosto de 2004. 179 p. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processamento Industrial) – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2004.

MAZIDA, M.M., SALLEH, M.M., OSMAN, H. Analysis of volatiles aroma compounds of fresh chilli (*Capsicum annum*) during stages of maturity using solid phase microextraction (SPME). **J Food Comp Anal**, v. 18, n. 5, p. 427-437, agosto, 2005.

MC GORRIN, R. J. Character impact compounds: flavors and off-flavors in foods. In: MARSILLI, R. **Flavor, Fragrance and Odor Analysis**. New York: Marcell Dekker. p. 375-413, 2002.

McDANIEL, M. R.; MIRANDA-LOPES, B. T.; WATSON, M.; LIBBEY, L. M. Pinot Noir aroma: a sensory/gas chromatographic approach. In: Charalambous, G. **Flavors and off-flavours**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, v. 28, n. 1, p. 23-36, 1992.

MIRANDA-LOPEZ, R.; LIBBEY, L.M.; WATSON, B.T.; MACDANIEL, M.R. Odor analysis of Pinot Noir wines from grapes of different maturities by gas chromatography-olfatometry technique (Osme). **Journal Food Science**, v.57, n.4, p.985-993, julho, 1992.

MISTRY, B. S.; REINECCIUS, T.; OLSON, L. K. Gas chromatography-olfactometry for the determination of odorants in foods. In. **Techniques for Analyzing Food Aroma**, MARSILI, R. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, p.265-292, novembro, 1997.

MORRINSON, R. T., BOYD, R.N., **Química Orgânica**, 13 edição, p. 673-677, Fundação Calouste Gulbenkian, 1995 .

National Institute of Standards and Technology. **Base de dados de referência padrão do Nist**. Fortaleza: NIST, n. 69, junho 2005. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> Acesso em: setembro 2016.

NETO, F. R. A.; NUNES, D. S. S.; **Cromatografia – princípios básicos e técnicas afins**, Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

ORTEGA-HERAS, M.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M. L.; BELTRÁN, S. Aroma composition of wines studied by diferente extraction methods. **Analytica Chimica Acta**, v.458, p. 85-93, agosto, 2002.

PERRY, L.; DICKAU, R.; ZARRILLO S.; HOLST, I.; PEARSALL, D. M.; PIPERNO, D. R.; BERMAN, M. J.; COOKE, R. G.; RADEMARKER, K.; RANERE, A. J.; RAYMOND, S.; SANWEISS, D. H.; SCARAMELLI, K. T.; ZEIDLER, J. A. Starch fossils and the domestication and dispersal of chili peppers (*Capsicum* spp. L.) in the Americas. **Science**. v. 315, n. 5814, p. 986-988, fevereiro, 2007.

PINTO, C. M. F. *et al.* Pimenta *Capsicum*: Propriedades químicas, nutricionais, farmacológicas e medicinais e seu potencial para o agronegócio. **Rvst. Bra. de Agrop. Sust.**, v. 3, n. 2, p 108-120, dezembro, 2013.

POLLIEN, P.; OTT, A.; MONTIGON, F.; BAUMGARTNER, M.; MUÑOZ-BOX, R.; CHAINTREAU, A. Hyphenated headspace-gas chromatography-sniffing technique: screening of impact odorants and quantitative aromagram comparisons. **J. Agric. Food Chem.**, v. 45, n. 7, p. 2630-2637, julho, 1997.

REIFSCHNEIDER, F. J. B. (Org). **Capsicum**: pimentas e pimentões no Brasil. Brasília – DF: Embrapa Comunicação para transferência de tecnologia: Embrapa Hortaliças, p. 113, 2000.

REINECCIUS, G. Choosing the correct analytical technique in aroma analysis. In: **Flavour in food**. VOILLEY, A.; ETIÉVANT, P., Boca Raton: CRC Press, p.81-95, 2006.

RODRIGUEZ -BURRUEZO, A. R.; KOLLMANNBERGER, H.; GONZÁLEZ-MAS, M. C.; NITZ, S.; NUEZ, F. HS-SPME Comparative analysis of genotypic diversity in the volatile fraction and aroma-contributing compounds of *Capsicum* fruits from the *annuum-chinense-frutescens* complex. **J. Agric. Food Chem.** V. 58, p. 4388-4400, 2010.

RUFINO, J. L. dos S.; PENTEADO, D. C. S. Importância econômica, perspectivas e potencialidades do mercado para pimenta. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 27, n. 235, p 07-15, nov-dez, 2006.

SCHIRMER, W.N.; LISBOA, H.M. Química da Troposfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações. **TECNO-LÓGICA**. v. 12 n. 2, p. 37-46, outubro, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**, 5ª edição, Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUSA, E.T., RODRIGUES, F.M., MARTINS, C. C., OLIVEIRA, F. S., PEREIRA, P.A.P., ANDRADE, J.B. Multivariate optimization and HS-SOME/GC-EM analysis of VOCs in red, yellow and purple varieties of Capsicum chinense sp. Peppers. **Microchemical Journal**. V. 82, p. 142-149, janeiro, 2006.

THOMAZINI, M.; FRANCO, M.R.B. Metodologia para análise dos constituintes voláteis do sabor. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.34, n.1, p.52-59, dezembro, 2000.

THOMPSON, D. M. H. The meaning of flavour. In: **Developments in food flavours**. BIRCHA, G. C.; LINDLEY, N. G.; eds. AEMsterdam: Elsevier, 1987.

ULLRICH, F.; GROSCHE, W. Identification of the most intense volatile flavor compounds formed during autoxidation of linoleic acid. **Z. Lebensm. Unters. Forsch.**, v. 184, n. 4, p. 277-282, abril, 1987.

VALENTE, A.L.P., AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**. v. 23, n. 4, p. 523-530, outubro, 2000.

VAN RUTH, S. M.; ROOZEN, J. P. Gas chromatography/sniffing port analysis and sensory evaluation of commercially dried bell peppers (*Capsicum annum*) after rehydration. **Food Chem.**, v. 51, n. 2, p. 165-170, outubro, 1994.

WAGNER, R. **Composição de voláteis e aroma de salames nacionais tipos Italiano e Milano**. 2008. 277 p. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

WHITFIELD, F. B., LAST, J. H.. VEGETABLE. In: H. Maarse *et al.* (Eds), **Volatile Compounds in food and Beverages**, Dekker, New York, v. 64, p. 203-281, março, 1991.