



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

COMPOSTOS VOLÁTEIS, PODER ODORÍFERO E PERFIL DE AROMA DE ÓLEO
EXTRAÍDO DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE GRAVIOLA (*Annona
muricata* L.)

JULIETE PEDREIRA NOGUEIRA

São Cristóvão - SE
2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

COMPOSTOS VOLÁTEIS, PODER ODORÍFERO E PERFIL DE AROMA DE ÓLEO
EXTRAÍDO DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE GRAVIOLA (*Annona
muricata* L.)

JULIETE PEDREIRA NOGUEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva
Agência financiadora: CAPES, CNPq.

São Cristóvão - SE
2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

N778c Nogueira, Juliete Pedreira
Compostos voláteis, poder odorífero e perfil de aroma de óleo extraído de resíduos do processamento de graviola (*Annona muricata* L.) / Juliete Pedreira Nogueira ; orientadora Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva. – São Cristóvão, 2015.
111 f. : il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)
– Universidade Federal de Sergipe, 2015.

1. Tecnologia de alimentos. 2. Graviola. 3. Aromas. 4. Cromatografia a gás. 5. Espectrometria de massas. I. Silva, Maria Aparecida Azevedo Pereira da, orient. II. Título.

CDU 664:634.41



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMPOSTOS VOLÁTEIS, PODER ODORÍFERO E PERFIL DE AROMA DE
ÓLEO EXTRAÍDO DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE GRAVIOLA
(*Annona muricata* L.)

Autora: Juliete Pedreira Nogueira

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva

Banca examinadora

Prof^a. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos-UFS.

Prof. Dr. Narendra Narain

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos-UFS.

Dra. Aline Telles Biasoto Marques

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-Embrapa Semiárido.

São Cristóvão - SE

2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família que a todo momento esteve presente com apoio incondicional.

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: Juliete Pedreira Nogueira

Nome em citações bibliográficas: NOGUEIRA, J. P.

Gênero: Feminino

E-mail: juliete_nogueira@yahoo.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA/ TITULAÇÃO

2013 - Atual

Mestrado em andamento em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Universidade Federal de Sergipe - UFS

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva.

2012 - 2014

MBA Gestão da Qualidade e Engenharia da Produção

Instituto de Pós-Graduação - IPOG

2007 - 2012

Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Universidade Estadual de Feira de Santana – UEFS

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

1. Bioóleo Industrial e Comercial S/A

2011 - 2012

Vínculo: Estagiária, Enquadramento Funcional: Estagiária do Controle de Qualidade, Carga horária: 30

2. ENGETEC Engenharia Jr. UEFS

2011 - 2011

Vínculo: Colaborador, Enquadramento Funcional: Diretora de Projetos, Carga horária: 8

2010 - 2010

Vínculo: Colaborador, Enquadramento Funcional: Assessora de Projetos em Engenharia de Alimentos, Carga horária: 8

3. Universidade Estadual de Feira de Santana-UEFS

2010 - 2011

Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Bolsista Iniciação Científica, Carga horária: 20

2008 - 2009

Vínculo: Bolsista Monitoria, Enquadramento Funcional: Bolsista Monitoria, Carga horária: 12

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Apresentações de Trabalho

NOGUEIRA, J. P.; DA SILVA, M. A. A. P.; CARNEIRO, T. S. Otimização dos parâmetros de extração por HS-SPME de compostos voláteis em óleo de sementes de graviola (*Annona muricata* L.). In: X BMCFB Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages e V National Conference of National Institute of Science & Technology for Tropical Fruits. **Anais...** Aracaju-SE, dez. 2014.

NOGUEIRA, J. P.; DA SILVA, M. A. A. P. Perfil de compostos voláteis em óleo extraído de resíduos agroindustriais da graviola (*Annona muricata* L.) e em polpa processada. In: XXIV CBCTA Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos e IV Congresso do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Frutos Tropicais. **Anais...** Aracaju-SE, set. 2014.

NOGUEIRA, J. P.; DA SILVA, M. A. A. P. Perfil de compostos voláteis de polpas de graviola (*Annona muricata* L.) *in natura* e industrializada. In: XXIV CBCTA Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos e IV Congresso do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Frutos Tropicais. **Anais...** Aracaju-SE, set. 2014.

“O começo da sabedoria é encontrado na dúvida; duvidando começamos a questionar, e procurando podemos achar a verdade.”

(Pierre Abelard)

AGRADECIMENTOS

A Deus por Sua presença constante em minha vida, principalmente nos momentos de dúvidas e dificuldades.

À minha orientadora Prof^a. Cida, pela confiança, orientação e paciência ao decorrer da realização deste trabalho.

Aos meus pais, Antonio e Ana, pelo carinho, amor e pelo apoio incondicional às minhas decisões, dedicando suas vidas para possibilitar minha felicidade e minha formação.

Ao meu irmão, Junior, pelas conversas e conselhos.

Aos meus familiares, tio, tias, primos e primas, em especial minha madrinha Beatriz e meu primo Ualisson, por me acolherem em seu lar.

Ao meu noivo, futuro esposo, Cesar, por seu amor, que me deu força e confiança para prosseguir a jornada, compreendendo os momentos que não pude estar ao seu lado.

Às amigas conquistadas ao longo do curso de mestrado, Gabriela, Katiúscia, Taís, Viviane e Yara, pela amizade, pelo companheirismo e pela troca de conhecimento.

Aos colegas de laboratório, Hanna, Mônica, Terezinha, pelo auxílio durante a execução do trabalho.

Às técnicas de laboratório, Aline, Cristina, Mércia e Patrícia, pela paciência, pelas experiências trocadas e apoio à realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Narendra, pela disponibilização da estrutura de seu laboratório.

Ao Prof. Gabriel, por disponibilizar o uso da prensa hidráulica, e ao Prof. João, pelo auxílio na utilização da mesma.

À bolsista de iniciação científica, Tuânia, pela prestatividade ao auxiliar na execução do trabalho.

À CAPES e à CNPq pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

NOGUEIRA, Juliete Pedreira. **Compostos voláteis, poder odorífero e perfil de aroma de óleo extraído de resíduos do processamento de graviola (*Annona muricata* L.)**. 2015. 124p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2015.

RESUMO

A industrialização da graviola (*Annona muricata* L.) é importante para a economia das regiões Norte e Nordeste, uma vez que gera renda, empregos e fortalece a economia nacional. Entretanto, ela também gera resíduos potencialmente danosos ao meio ambiente, caso estes não tenham um tratamento ou destino adequados. Assim, o presente trabalho teve por objetivo estudar o aproveitamento de resíduos do processamento da polpa de graviola para a produção de óleo aromático. As sementes foram submetidas à secagem sob fluxo constante de ar a 45°C, em secador Pardal PE 100, até umidade inferior a 10%. O material desidratado foi moído e submetido à prensagem a frio em prensa hidráulica (TECNAL, modelo TE-098) a uma força de 14 toneladas. O óleo obtido foi caracterizado físico e quimicamente quanto à densidade relativa, índice de refração, teor de umidade e índices de acidez, de saponificação, de iodo e de peróxidos. Os compostos voláteis do óleo foram identificados comparativamente à polpa processada de graviola. Os voláteis foram isolados por HS-SPME utilizando a fibra CAR/PDMS, separados em dois tipos de coluna capilar, HP5-MS (30m x 0,25mm, 0,25 µm) e DB-Wax (30m x 0,25mm, 0,25 µm), e identificados por GC/MS (Agilent, modelo GC 7890A/5975C). As condições de isolamento dos voláteis do óleo pela fibra foram otimizadas variando-se a temperatura de adsorção (30 a 60°C) e o tempo de extração (15 a 60 minutos), utilizando-se um delineamento fatorial 2², com 4 pontos axiais e 3 repetições do ponto central (DCCR), totalizando 11 ensaios. A condição otimizada foi determinada pela função *Desirability* disponível no software Statistica 12.0. A identificação dos voláteis foi realizada por meio dos espectros de massas disponíveis na biblioteca NIST/EPA/NIH (versão 2.0, 2008) e dos índices de retenção obtidos experimentalmente e na literatura científica. Uma equipe treinada determinou o perfil sensorial do óleo de forma comparativa à polpa de graviola e a óleos comestíveis comerciais de abóbora e de damasco, utilizando a Análise Descritiva Quantitativa. O óleo extraído das sementes de graviola apresentou umidade igual a 0,15%, densidade de 0,9479 g.cm⁻³, índice de refração de 1,4665; índice de acidez igual a 1,11 mg KOH.g⁻¹, índice de iodo de 87,98 cgI₂.g⁻¹, índice de saponificação de 192,89 mg KOH.g⁻¹ e índice de peróxidos de 6,45 meq O₂.kg⁻¹. Um total de 58 compostos foram identificados no óleo, dos quais 16 eram ésteres (67% da área total do cromatograma), 12 aldeídos (8,0%), 10 ácidos (~ 8,0%), 10 terpenos (9,7%), 7 hidrocarbonetos (1,2%), 2 cetonas (1,7%) e 1 álcool (~0,2%), entre outros. Os ésteres hex-2-enoato de metila, but-2-enoato de etila, but-2-enoato de metila e hexanoato de metila foram majoritários no óleo e na polpa. A solução de 1,4 mL óleo/100 mL de solução de propilenoglicol apresentou as mesmas notas de aroma de graviola, doce, cítrico, frutal e refrescante presentes na polpa de graviola, porém em intensidades inferiores. Na solução contendo o óleo, predominou um aroma de “óleo” e não de graviola. Mas quando comparado a óleos comerciais de sementes de abóbora e damasco, todos diluídos em soluções de propilenoglicol, o óleo de semente de graviola apresentou maior intensidade de aroma cítrico, frutal e graviola, notas que geralmente agradam aos consumidores, e menor intensidade de aromas indesejáveis, como ranço e óleo aquecido. O aproveitamento das sementes oriundas do processamento da graviola para a extração

do óleo aromático por prensagem a frio mostrou-se viável, apresentando rendimento compatível com métodos mecânicos de extração.

Palavras-chaves: aromatizante, análise sensorial, cromatografia a gás, espectrometria de massas.

NOGUEIRA, Juliete Pedreira. **Volatile compounds, odor power and flavor profile of oil extracted of waste processing soursop (*Annona muricata* L.)**. 2015. 124p. Dissertation (MSc in Food Science and Technology) - Federal University of Sergipe, São Cristóvão. 2015.

ABSTRACT

The industrialization of soursop (*Annona muricata* L.) is important for the economy of the North and Northeast regions of Brasil, since it generates income, jobs and strengthens the national economy. However, it also generates waste potentially harmful to the environment, if they do not have appropriate treatment or destination. Thus, the objective of the present research was to explore the use of the processing waste of soursop pulp for the production of aromatic oil. The seeds were dried under a constant flow of air at 45 °C until humidity below 10% in a Pardal PE 100 dryer. The dehydrated material was ground and subjected to cold pressing in an hydraulic press (TECNAL, TE-098 model) under a force of 14 tons. The oil obtained was characterized physical and chemically in relation to its density, refractive index, moisture content, and acid, saponification, iodine and peroxides values. The volatile compounds present in the oil were identified comparatively to the soursop pulp. Volatiles were isolated by HS-SPME using the CAR / PDMS fiber; they were separated into two types of capillary column - HP5-MS (0.25 mm x 30m, 0.25 µm) and DB-Wax (30 m x 0.25 mm, 0.25 µm)-, and identified by GC / MS (Agilent, model 7890A GC / 5975C). The isolation conditions of the oil volatiles were optimized by varying the temperature (30 to 60 °C) and the time (15 to 60 minutes) the fiber was exposed to the sample headspace, using a 2² factorial design with four axial points and 3 repetitions of the central point (DCCR), totalizing 11 assays. The optimized condition was determined using the Desirability function available in the Statistica 12.0 software. The identification of volatiles was performed using the mass spectra available in the library NIST / EPA / NIH (version 2.0, 2008) and the retention indexes obtained experimentally and in the scientific literature. Trained panelists determined the sensory profile of the oil comparatively to the pulp and commercial edible oils of pumpkin and apricot kernels, using the Quantitative Descriptive Analysis. The oil extracted from the seeds of soursop presented moisture equal to 0.15%, density of 0.9479 g.cm⁻³, 1.4665 refractive index; acid value of 1.11 mg KOH.g⁻¹, iodine value of 87.98 cgI₂.g⁻¹, saponification value of 192.89 mg KOH.g⁻¹ and peroxide value of 6.45 meq O₂.kg⁻¹. A total of 58 compounds were identified in oil, of which 16 were esters (representing 67% of the total area in the chromatogram), 12 aldehydes (~8.0%) 10 acids (~ 8.0%), 10 terpenes (~9.7%), 7 hydrocarbons (1.2%), 2 ketones (~ 1.7%) and 1 alcohol (~ 0.2%), among others. The esters methyl hex-2-enoate, ethyl but-2-enoate, methyl but-2-enoate and methyl hexanoate represented major volatiles both in the oil and in the pulp. The oil odor power proved to be more than 35 times superior than that of soursop pulp. The odor power of oil was more than 35 times higher than the pulp of soursop; so, dilution of 1.4 ml oil / 100 ml of propylene glycol solution had the same aroma intensity as a solution of 50 mL fresh pulp / 100 ml of an aqueous solution. The solution of 1.4 ml oil / 100 ml of propylene glycol showed the same soursop, sweet, citrus, fruity and refreshing aroma notes present in soursop pulp, although at lower intensities. In the solution containing the oil, prevailed an aroma of "oil" and not soursop. But when compared to commercial oils of pumpkin and apricot seeds, all diluted in propylene glycol, the soursop seed oil showed greater intensity of citrus, fruity and soursop aroma, that generally appeal to consumers.

The soursop oil presented lower intensity of undesirable aromas like rancid and heated oil than the other oils. The use of seeds from the soursop processing for the extraction of aromatic oil by cold pressing proved viable, with yield compatible with those of mechanical extraction methods.

Keywords: flavoring, sensory analysis, gas chromatography, mass spectrometry.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo Geral	15
2.2. Objetivos específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. Panorama da Fruticultura no Brasil e no Mundo	16
3.2. Graviola.....	18
3.2.1. Origem e dados botânicos.....	18
3.2.2. Características do fruto	18
3.2.3. Produção e comercialização da graviola e seus derivados	19
3.2.4. O aroma da graviola.....	20
3.3. Métodos de isolamento de compostos voláteis	23
3.4. Geração e aproveitamento de resíduos agroindustriais	29
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1. Matérias Primas.....	33
4.2. Composição centesimal das sementes da graviola.....	34
4.2.1. Umidade.....	34
4.2.2. Lipídeos	34
4.2.3. Proteínas.....	35
4.2.4. Cinzas.....	35
4.2.5. Fibra bruta.....	35
4.2.6. Carboidratos totais	36
4.3. Extração do óleo das sementes de graviola.....	36
4.4. Caracterização físico-química do óleo de graviola	37
4.4.1. Densidade relativa.....	37
4.4.2. Índice de refração.....	37
4.4.3. Umidade.....	38
4.4.4. Índice de acidez	38
4.4.5. Índice de Saponificação	38
4.4.6. Índice do Iodo	39
4.4.7. Índice de peróxido	39

4.5.	Perfil de compostos voláteis do óleo extraído das sementes de graviola.....	40
4.5.1.	Otimização das condições de isolamento dos compostos voláteis do óleo de graviola.....	40
4.5.2.	Separação e identificação dos compostos voláteis do óleo de graviola....	43
4.6.	Perfil dos compostos voláteis da polpa de graviola	45
4.6.1.	Isolamento dos compostos voláteis da polpa de graviola.....	45
4.6.2.	Separação e identificação dos compostos voláteis da polpa de graviola..	45
4.7.	Caracterização sensorial.....	45
4.7.1.	Perfil de aroma do óleo extraído das sementes da graviola.....	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1.	Composição centesimal das sementes de graviola oriundas dos resíduos agroindustriais	52
5.2.	Óleo das sementes oriundas do processamento da graviola.....	54
5.2.1.	Rendimento.....	54
5.2.2.	Caracterização físico-química do óleo de graviola.....	55
5.3.	Perfil de compostos voláteis do óleo extraído das sementes de graviola.....	59
5.3.1.	Condições ótimas de isolamento dos compostos voláteis do óleo de graviola	59
5.3.2.	Compostos voláteis do óleo de sementes e da polpa industrializada de graviola	68
5.4.	Caracterização sensorial.....	84
5.4.1.	Perfil de aroma do óleo extraído das sementes de graviola.....	84
6.	Conclusões	90
7.	Referências Bibliográficas	91
	APÊNDICE.....	109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Produção mundial de frutas entre 2009 e 2010.....	16
Tabela 2 – Compostos voláteis identificados em graviola (<i>Annona muricata</i> L.) por diversos autores.....	22
Tabela 3 - Tipos de fibras de SPME disponíveis comercialmente.	26
Tabela 4 – Valores codificados e reais utilizados no DCCR para a otimização das condições de isolamento de compostos voláteis do óleo de sementes de graviola.....	41
Tabela 5– Níveis codificados e reais de cada ensaio do DCCR utilizado para a otimização das condições de isolamento de compostos voláteis de óleo de sementes de graviola.	42
Tabela 6 – Composição centesimal das sementes desidratadas e moídas oriundas do processamento de graviola.....	52
Tabela 7 – Composição centesimal das sementes desidratadas e moídas de graviola segundo estudos anteriores.	53
Tabela 8 – Valores dos parâmetros físico-químicos do óleo extraído das sementes de graviola.	55
Tabela 9 – Efeito do tempo e exposição da fibra SPME sobre a abundância total dos grupos e classes químicas de compostos voláteis de interesse.	59
Tabela 10 – Probabilidades de significância (p) dos valores de F obtidos pela ANOVA dos dados de abundância total de cada grupo de voláteis estudado, para os efeitos lineares e quadráticos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao <i>headspace</i> do óleo de semente de graviola.	62
Tabela 11– Modelos preditivos e respectivas estatísticas associando os efeitos de tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao <i>headspace</i> do óleo de semente de graviola, sobre a abundância total de cada grupo de voláteis estudados.	62
Tabela 12– Abundâncias previstas e obtidas experimentalmente nas condições ótimas de tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao <i>headspace</i> do óleo de semente de graviola determinadas Metodologia de Superfície de Resposta associada à função <i>Desirability</i>	68
Tabela 13 - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e Abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.	70
Tabela 14 - Compostos voláteis identificados em polpa industrializada de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.	79
Tabela 15 – Intensidades médias de notas aromáticas percebidas por equipe sensorial treinada em óleo de sementes de graviola diluído em propilenoglicol (diluição 1,39 mL óleo/100 mL de solução de propilenoglicol) e em polpa industrializada de graviola diluída em água (50 mL polpa/100 mL de solução), ambas em mesma intensidade global de aroma (n = 8 julgadores).	85

Tabela 16 – Intensidades médias de notas aromáticas percebidas por equipe sensorial treinada em soluções de propilenoglicol formuladas com óleo de sementes de graviola (diluição 1,39 mL óleo/100 mL de solução de propilenoglicol), óleo de sementes de abóbora (0,98 mL /100mL) e óleo de sementes de damasco (2,03 mL /100 mLde solução de propilenoglicol) em mesma intensidade global de aroma (n = 8 julgadores).
..... 88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Produção brasileira de frutas frescas por Estado em 2010.....	17
Figura 2 - Fruto da gravioleira.....	19
Figura 3 - Aparato de Likens-Nickerson.	25
Figura 4 - Dispositivo utilizado para microextração em fase sólida por meio de fibra SPME: (A) Posição com a fibra retraída na agulha, (B) posição com a fibra exposta. Fonte: Valente e Augusto (2000).....	26
Figura 5 - Sistemas utilizados para extração dos compostos voláteis pela técnica de <i>headspace</i> dinâmico: (A) armadilha empacotada com PorapakQ [®] ; (B) condicionamento da armadilha em estufa a 170°C sob fluxo de 40mL.min ⁻¹ de N ₂ ; e (C) sistema de captura dos voláteis. Fonte: BIASOTO (2013).	28
Figura 6 – Sementes de graviola <i>in natura</i> (a), desidratadas (b); e desidratadas e moídas(c).	33
Figura 7 – Prensa hidráulica utilizada para a extração do óleo de sementes desidratadas de graviola por prensagem a frio.	37
Figura 8 – Sistema de isolamento dos compostos voláteis do óleo extraído de sementes de graviola, utilizando-se a técnica HS-SPME. Fonte: Autoria própria.	41
Figura 9 – Sistema de cromatógrafo a gás e espectrômetro de massas (Agilent, 7890A/5975C GC/MS). Fonte: Autoria própria.	43
Figura 10 – Escala estruturada de nove pontos utilizada no treinamento.....	47
Figura 11 – Ficha de avaliação de intensidade de aroma utilizada no treinamento dos julgadores.....	47
Figura 12– Apresentação das amostras aos julgadores em copos de vidro tipo tulipa. ..	48
Figura 14 - Ficha sensorial para descrição das similaridades e diferenças entre as amostras analisadas.....	50
Figura 15 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME sobre a abundância total de todos os compostos voláteis, exceto aqueles oriundos da oxidação lipídica.	60
Figura 16 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME sobre a abundância total da classe química dos ésteres.....	61
Figura 17 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME sobre a abundância total da classe química dos terpenos.	61
Figura 18 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME sobre a abundância total dos compostos oriundos da oxidação lipídica.....	61
Figura 19 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos dos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME sobre a somatória da abundância dos picos de todos os compostos voláteis, exceto os oriundos da oxidação (A e B).	63
Figura 20 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos dos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME sobre a somatória da abundância dos picos dos ésteres (A e B).	64
Figura 21 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos dos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME sobre a somatória da abundância dos picos dos terpenos (A e B).	65

Figura 22 - Função <i>desirability</i> global proposta por Derringer & Suich (1980), para a abundância dos compostos voláteis estudados, em função da temperatura e tempo de exposição da fibra SPME ao <i>headspace</i> do óleo de semente de graviola (E) e valores preditos de abundância para: todos os voláteis, exceto os oriundos da oxidação lipídica (A), grupo dos ésteres (B), grupo de terpenos (C) e grupo dos voláteis oriundos da oxidação lipídica (D).	66
Figura 23 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a função <i>Desirability</i> em função da temperatura e tempo de exposição da fibra SPME ao headspace do óleo de semente de graviola.....	67
Figura 24 - Perfil sensorial de aroma de óleo de sementes de graviola diluído em propilenoglicol (diluição 1,39 mL óleo/100 mL de solução de propilenoglicol) e de polpa industrializada de graviola diluída em água (50 mL polpa/100 mL de solução)..	85
Figura 25 – Perfil sensorial de aroma de soluções de propilenoglicol contendo óleo de sementes de graviola (diluição 1,39 mL óleo/100 mL de solução de propilenoglicol), óleo de sementes de abóbora (0,98 mL /100mL) e óleo de sementes de damasco (2,03 mL /100 mLde solução de propilenoglicol).....	87

1. INTRODUÇÃO

A fruticultura é uma atividade econômica presente em todo o território brasileiro, que apresenta excelente perspectiva de crescimento, tanto no mercado interno como no externo (ANUÁRIO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 2013). No mercado mundial de frutas processadas, por exemplo, as exportações aumentaram de US\$ 13 bilhões, em 2002, para US\$ 36,2 bilhões, em 2012, revelando um crescimento de 178% no período. As importações, por sua vez, tiveram um acréscimo de aproximadamente 164%. Neste mercado, o Brasil destaca-se como o maior exportador mundial de sucos de frutas, atingindo em 2012, uma expressiva participação de 14,6% das exportações mundiais do segmento (COMTRADE, 2014).

Mas se por um lado, a expansão da agroindústria brasileira é importante e desejável para o país, uma vez que este setor gera renda, empregos e fortalece a economia nacional; por outro lado, esse crescimento contribui para a geração de grande quantidade de resíduos agroindustriais resultantes do processamento da matéria prima. Quando estes resíduos são depositados de forma incorreta, ocorrem danos ao meio ambiente. Muitas empresas, tentam transformar o material em adubo, mas por falta de conhecimento técnico, causam problemas de natureza estética (emanação de odores, produção de chorume, proliferação de vetores etc), produzem fertilizante de baixa qualidade e poluem o meio ambiente. Isso porque a compostagem realizada incorretamente afeta de forma indesejável, a atividade microbiológica, a oxigenação, temperatura, concentração dos nutrientes e pH do solo. Outras empresas colocam seus resíduos para recolhimento pelo sistema de limpeza pública, que os encaminha a aterros sanitários, causando inconveniência ao sistema sanitário dos municípios e custos adicionais para a empresa (JERÔNIMO, 2012).

Para reduzir os impactos ambientais e contribuir para o desenvolvimento sustentável, parte da agroindústria brasileira destina comumente os resíduos do processamento de frutas para a elaboração de ração animal (KOBORI & JORGE, 2005). No entanto, essas alternativas geram subprodutos de baixo valor agregado e não são suficientes para o aproveitamento do grande volume de resíduos gerados.

Por sua vez, vários estudos têm averiguado formas alternativas de aproveitamento dos resíduos agroindustriais, que sejam mais vantajosas sob o ponto de vista nutricional

e econômico. Dentre elas citam-se o uso dos resíduos na alimentação humana, como ingredientes de produtos alimentícios (SOUSA *et al.*, 2011; PAIVA *et al.*, 2012), como antioxidantes na conservação de alimentos (CAETANO *et al.*, 2009; INFANTE *et al.*, 2013), como substratos em processos biotecnológicos para produção de enzimas e antibióticos (CARVALHO *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2012), na extração de óleos essenciais para utilização na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica (OLIVEIRA *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2009; SUETSUGU *et al.*, 2013), dentre outras aplicações.

Um exemplo é a produção de óleos essenciais de laranja gerados a partir das cascas das frutas utilizadas no processamento do suco. Trata-se de processo economicamente vantajoso, uma vez que os óleos obtidos representam aromatizantes de alto valor agregado utilizado em produtos alimentícios, cosméticos ou farmacêuticos; e também como matéria prima para a síntese de produtos de alto valor comercial de aplicação nos mesmos setores industriais anteriormente citados (REZZADORI *et al.*, 2012; CRAVEIRO; QUEIROZ, 1993).

No mercado mundial de óleos essenciais, o Brasil destaca-se como o principal país exportador de óleo essencial de laranja, tendo exportado em 2012, mais de 30 mil toneladas do produto, o que representou cerca de US\$ 244 milhões (COMTRADE, 2014). No entanto, nesse lucrativo mercado, as exportações brasileiras representaram em 2012, apenas 1,0% das exportações mundiais, embora elas tenham crescido 10,2% entre 2008 e 2012.

Uma opção para fomentar o aumento da participação brasileira no mercado de óleos essenciais, é a produção de óleos de frutas alternativas à laranja. Considerando-se o crescimento da produção e industrialização de frutas tropicais no país, dentre elas a graviola, o aproveitamento dos resíduos do processamento dessas frutas pode vir a ser a oportunidade que levará o Brasil a aumentar sua participação no mercado mundial de aromas naturais.

A graviola (*Annona muricata* L.) é uma fruta de origem americana, da família das Anonáceas, que apresenta alto valor comercial; sua produção cresceu cerca de 10% entre 1995 a 2006 no país. O preço médio da fruta fresca em dezembro de 2013 variou entre R\$ 2,50 e R\$ 8,75 / kg dependendo do local onde foi comercializada. A polpa processada congelada é comercializada com o preço médio de R\$10,00/kg (CEAGESP, 2013;

CEASA-ES, 2013; CEASA-PA, 2013; CEASA-PE, 2013; CEASA-PR, 2013; CEASA-RN, 2013; CEASA-RS, 2013; EBAL, 2013; EMPASA, 2013; IDERAL, 2013).

Por ser altamente perecível (GOMES, 2007; ADAB, 2013) a graviola é geralmente destinada à industrialização, com destaque para a produção de polpas congeladas, sucos, néctares e sorvetes (SILVA, 1999). O processamento de polpa de graviola, apresenta um rendimento de 35%, gerando, portanto, grande quantidade de resíduos, representados pelas cascas e sementes dos frutos (JERÔNIMO, 2012; SOUSA *et al.*, 2011). Estudos conduzidos por Leão *et al.* (2012) revelaram que após a secagem, as sementes da graviola apresentam cerca de 26% de óleo, cujo potencial para a produção de material aromatizante foram muito pouco explorados até o momento.

Embora vários pesquisadores tenham estudado o aproveitamento de resíduos agroindustriais na extração de óleos essenciais, esses estudos usualmente concentram-se nas frutas cítricas (AZAR *et al.*, 2011; FERHAT *et al.*, 2006; NAVARRETE *et al.*, 2010; MENDONÇA *et al.*, 2006; REZZADORI *et al.*, 2012). Considerando-se o crescimento da produção e industrialização de frutas tropicais, dentre elas a graviola, faz-se necessário explorar o aproveitamento das sementes presentes nos resíduos do seu processamento para a produção de óleo aromatizante.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Estudar o aproveitamento das sementes presentes nos resíduos do processamento industrial da graviola para a produção de óleo aromatizante de aplicação potencial em cosméticos, produtos de higiene, óleo essencial, entre outras.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar físico e quimicamente as sementes presentes nos resíduos do processamento industrial da graviola.

- Explorar a prensagem a frio como método de extração do óleo das sementes dos resíduos do processamento industrial da graviola.

- Caracterizar físico e quimicamente o óleo gerado pela prensagem a frio das sementes dos resíduos do processamento industrial da graviola.

- Otimizar as condições de isolamento dos compostos voláteis do óleo das sementes dos resíduos do processamento industrial da graviola pela técnica *headspace* e microextração em fase sólida (HS-SPME).

- Separar e identificar através de cromatografia a gás (CG) e espectrometria de massas (EM) o perfil de compostos voláteis do óleo gerado pela prensagem a frio de sementes obtidas durante o processamento de graviola.

- Caracterizar o perfil sensorial do óleo gerado pela prensagem a frio das sementes obtidas durante o processamento de graviola com vistas a avaliar o seu potencial aromatizante para a utilização em cosméticos, produtos de higiene, de óleo essencial, dentre outras aplicações.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Panorama da Fruticultura no Brasil e no Mundo

A produção e a comercialização de frutas representam a base do desenvolvimento econômico de muitas localidades, delineando o progresso regional, com a geração de empregos e, conseqüentemente, o crescimento econômico da região (ANUÁRIO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 2013).

O Brasil, com 8.511.965 km² de território, apresenta uma variedade climática que permite o cultivo de fruteiras de grande valor econômico (GOMES, 2007). O país é o 3º maior produtor mundial de fruta (Tabela 1) sendo que em 2010 sua produção ultrapassou 38 milhões de toneladas, tendo apresentado um crescimento de 4,4% em relação a 2009.

Tabela 1 – Produção mundial de frutas* entre 2009 e 2010.

	Produção (milhões de toneladas)	
	2009	2010
China	115.858	122.350
Índia	68.975	75.121
Brasil	37.155	38.793
Estados Unidos	27.448	26.181
Itália	18.364	16.908
Mundo	600.736	608.926

* Não foram computados dados relativos a melão. Fonte: FAO Statistical Yearbook (2013)

A fruticultura como atividade comercial está disseminada em todo o país, com colheitas significativas de laranja, banana, coco, abacaxi, mamão, castanha-de-cajú, cajú e castanha-do-Brasil (IBGE, 2013); onde alguns estados se destacam. Este é o caso do estado de São Paulo, cuja produção de frutas em 2010 representou mais de 40% da produção nacional (Figura 1). Na seqüência, aparecem com destaque a Bahia, com 12,4% da produção nacional de frutas em 2010; Minas Gerais, com 6,1%; o Rio Grande do Sul, com 5,9%; Pará e Santa Catarina, com 3,8%; Paraná, com 3,5%; Pernambuco e Ceará, com 3,1%; e Sergipe, com 3,0%.

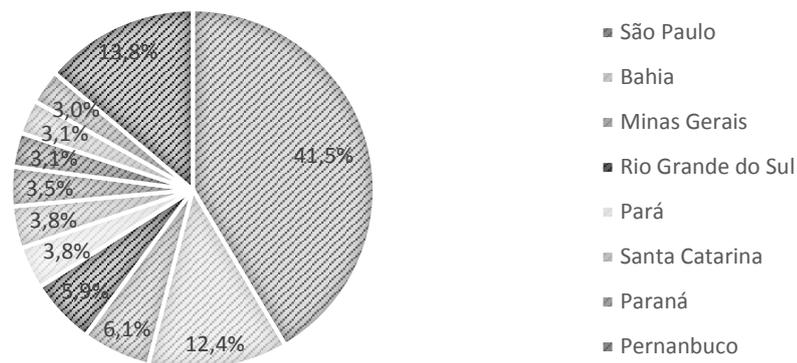


Figura 1 - Produção brasileira de frutas frescas por Estado em 2010

Fonte: IBGE (2013)

A balança comercial brasileira associada à fruticultura também vem apresentando bom desempenho. Enquanto as exportações de frutas frescas aumentaram em volume 1,73% em 2012 com relação a 2011, as importações tiveram queda de 6,91% (ANUÁRIO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 2013).

O melão destaca-se como fruta mais exportada pelo Brasil em 2012, e apresentou incremento de 6,72% na quantidade exportada em relação ao ano anterior, chegando a 181,798 mil toneladas, ou seja, 32,19% do total exportado. Em seguida aparece a manga que representou 23,92% do total exportado em 2012 e cuja exportação aumentou 6,83% com relação a 2011. Segue-se a banana representando 16,94% do total exportado em 2012 mostrando um recuo de 21,14% com relação ao total exportado em 2011. Na sequência, encontra-se a maçã representando 13,68% do total exportado em 2012 (acréscimo de 58,73% com relação a 2011) seguida pelo limão, que representou 13,18% do total exportado em 2012 (aumento de 11,99% como relação a 2011) (MDIC, 2014).

O Brasil exporta frutas para 58 nações, sendo que o mercado europeu absorve em torno de 85% das vendas brasileiras. Na Europa, os Países Baixos (Holanda) são os maiores compradores, recebendo 37,61% do total de frutas embarcadas pelo Brasil em 2011 (MDIC, 2014).

A fruticultura está na origem do complexo agroindustrial das frutas, setor em que o Brasil também se destaca. No mercado de frutas processadas o Brasil exporta para 108 países, com destaque para a Bélgica que comprou 40,8% do total de frutas processadas exportadas pelo Brasil em 2012, chegando a 825,569 mil toneladas. Somam-se os mais variados produtos, como suco de laranja, frutas secas, geleias e doces e outros derivados

industrializados de frutas, as exportações brasileiras apresentaram em 2012 um decréscimo em relação ao ano anterior de apenas 4,84% (MDIC, 2014).

3.2. Graviola

3.2.1. Origem e dados botânicos

A gravioleira pertence à família Annonaceae, constituída por cerca de 120 gêneros e mais de 2.300 espécies. No Brasil, estão registrados 29 gêneros e cerca de 260 espécies, sendo algumas de importância econômica. Entre as espécies de maior importância comercial destacam-se a graviola (*Annona muricata* L.), a pinha (*Annona squamosa* L.), a cherimoia (*Annona cherimoia*, Mill.) e a atemoia, híbrido da *A. cherimoia* e *A. squamosa* (BRAGA SOBRINHO, 2010).

A graviola originou-se nas terras baixas da América Tropical, mais precisamente da América Central e nos vales peruanos. Os colonizadores espanhóis encontraram-na em abundância na região do Caribe e a disseminaram para outras áreas tropicais do mundo. Nas Américas, a gravioleira é atualmente encontrada tanto na forma silvestre como na forma cultivada, em altitudes próximas a 1.120 metros acima do mar, distribuídas entre o Caribe e o Sudeste do México, e também no Brasil. A planta foi introduzida no Brasil pelos portugueses, no século XIV, sendo atualmente uma frutífera de grande importância econômica na região quente e semiárida do Nordeste (PINTO, 1995).

3.2.2. Características do fruto

O fruto da gravioleira (Figura 2) é uma baga composta cujo peso oscila de 400g a 10kg, apresentando forma variável. A casca é verde-escuro quando os frutos estão desenvolvidos e verde-claro quando no ponto de colheita, e possui espículas parecidas com espinhos carnosos, moles e recurvados. A polpa é branca, muito succulenta e pouco ácida, com sementes geralmente pretas. As sementes são encontradas em número inferior a 100 por fruto e, quando retiradas do fruto, adquirem após alguns dias de armazenamento coloração entre marrom-escuro e marrom-claro. A graviola é um fruto climatérico, isto é, atinge seu pico de respiração e amadurecimento após a colheita (PINTO, 1995).



Figura 2 - Fruto da gravioleira

Fonte: Love e Paull (2011)

3.2.3. Produção e comercialização da graviola e seus derivados

Embora seja fruto popular nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, a graviola ainda é pouco presente nas estatísticas brasileiras. No entanto, ela está se tornando mais conhecida e a despertar interesse num âmbito maior, devido o interesse do consumidor contemporâneo por novos sabores de frutas tropicais, o crescimento do turismo e o avanço da logística de conservação e distribuição dos produtos alimentícios no Brasil e exterior (BRAGA SOBRINHO, 2010; ANUÁRIO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 2013).

O agradável aroma e o rico sabor da polpa da graviola lhe conferem vantagens com relação ao seu emprego na elaboração de diversos alimentos. Assim, o fruto é consumido tanto *in natura* como utilizado no preparo de refresco, na fabricação de sorvetes, no preparo de tortas e conservas, e na forma de polpa e sucos concentrados e congelados (OLIVEIRA, 2001).

Atualmente, os principais países produtores de graviola em escala comercial são: Venezuela, Colômbia, Porto Rico, Costa Rica, México, Panamá, Jamaica, Cuba, Espanha, Índia, Honduras, Guiana, Suriname, Brasil, Peru, Senegal e Cingapura. O Brasil e a Venezuela destacam-se por ter uma área plantada superior a 1.000 hectares (OLIVEIRA, 2001).

A demanda crescente de polpa de graviola tanto no mercado interno brasileiro como no mercado europeu motivou os fruticultores e empresários brasileiros, principalmente da região Nordeste, a promoverem o cultivo racional desta fruta (PINTO, 1995; BRAGA SOBRINHO, 2010). A Bahia é o maior produtor mundial de graviola, com uma produção próxima a oito mil toneladas/ano. Esta é a terceira cultura mais importante do litoral sul do Estado, ao lado do cacau e da banana. Os produtores apostam cada vez mais nessa fruta, pois ela é utilizada em indústrias processadoras de sucos e polpas, mercado atualmente em expansão (ADAB, 2013). Esse interesse tem elevado o preço do produto no mercado nos últimos anos (FREITAS, 2013). No comércio varejista do Nordeste do Brasil, por exemplo, a graviola alcançou em 2014, preços próximos a R\$6,00/Kg, e no mercado atacadista foi comercializada por cerca de R\$3,00/kg (EBAL, 2014).

3.2.4. O aroma da graviola

O aroma percebido em frutas ou qualquer outro produto advém da interação dos compostos voláteis presentes no produto, com os receptores sensoriais da mucosa olfativa humana. Esses voláteis apresentam grande impacto na definição do sabor dos alimentos (MEILGAARD *et al.*, 2007) e incluem várias classes químicas, tais como ésteres, terpenos, álcoois, ácidos, aldeídos, cetonas, lactonas, hidrocarbonetos (BIASOTO *et al.*, 2015; SAMPAIO *et al.*, 2015); além de alguns fenóis, éteres e compostos oxigenados heterocíclicos. Em frutas, esses compostos são formados durante as transformações bioquímicas de maturação e amadurecimento, e embora presentes em pequenas concentrações, são responsáveis pelo aroma típico das frutas, possuindo grande importância na aceitação das mesmas pelos consumidores. As frutas climatéricas, como a graviola, são mais aromáticas do que as não climatéricas, em decorrência da ação do etileno que acelera as reações de síntese dos compostos voláteis (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

O grande impacto que os compostos voláteis apresentam sobre o aroma e sabor dos alimentos, explica o interesse dos pesquisadores em determinar a composição em voláteis dos produtos alimentícios.

Embora pouco estudados, os compostos voláteis presentes na polpa de graviola têm sido objeto de pesquisa de alguns cientistas ao redor do mundo. O primeiro trabalho publicado sobre a composição de voláteis da graviola foi de Maclead e Pieris (1981). Para o isolamento dos voláteis, os autores utilizaram amostras de graviola do Sri Lanka e a técnica de destilação e extração simultâneas com extrator do tipo Likens-Nickerson, utilizando isopentano como solvente. Na sequência, com o auxílio de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (GC/MS), MacLead e Pieris (1981) detectaram 44 voláteis na polpa de graviola, dos quais 24 foram identificados positivamente. Os compostos mais abundantes pertenciam à classe dos ésteres, que representavam quase 80% (m/m) do total de voláteis da amostra, destacando-se como majoritários o hexanoato de metila e o hex-2-enoato de metila.

Iwaoka *et al.* (1993) isolaram os compostos voláteis da graviola cultivada no Havaí utilizando extração líquido-líquido com diclorometano. Utilizando GC e GC/MS os autores identificaram doze compostos voláteis, dos quais, à época da análise, três foram relatados pela primeira vez: pentanoato de metila, linalol, e 2,4-hexadienoato de metila. Para o fruto verde, o (Z)-3-hexen-1-ol foi o composto mais abundante, enquanto que para o fruto maduro se destacaram (E)-hex-2-enoato de metila, (E)-2-butanoato de metila, butanoato de metila e hexanoato.

No Brasil, Augusto *et al.* (2000) realizaram microextração em fase sólida (SPME) utilizando as fibras Carbowax-divinilbenzeno (CW/DVB), 65 µm; Carboxen-polidimetilsiloxano (CAR/PDMS), 75 µm; poliacrilato (PA), 85 µm e polidimetilsiloxano (PDMS) 100 µm para o isolamento dos compostos voláteis de graviola nacional. Por meio de CG/EM os autores identificaram, no total, 21 compostos, dos quais 12 eram ésteres. Augusto *et al.* (2000) verificaram que das fibras utilizadas, a CAR-PDMS foi a mais eficiente para o isolamento dos compostos voláteis de graviola.

Utilizando a técnica de *headspace* - microextração em fase sólida (HS-SPME) com a fibra 30 µm DVB/CAR/PDMS para o isolamento dos compostos voláteis de graviola colombiana durante a maturação da fruta, e GC/MS para a identificação dos compostos, Márquez *et al.* (2011) identificaram 27 voláteis, dos quais 14 eram ésteres.

Um dos trabalhos mais extensos com relação à identificação de compostos voláteis em graviola foi realizado por Cheong *et al.* (2011). Os autores otimizaram a técnica HS-SPME para a extração de voláteis de graviola da Malásia, realizando a

identificação dos compostos através de cromatografia gasosa bidimensional associada a espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC-TOFMS). Cheong *et al.* (2011) estudaram o efeito de vários parâmetros da técnica SPME, sobre a eficiência de extração dos voláteis, dentre eles: o tipo de fibra (100 µm PDMS, 75 µm CAR/PDMS, 50/30 µm DVB/CAR/PDMS e 85 µm PA), a temperatura de adsorção (25, 40 e 55°C), o tempo de extração (10, 20 e 30 minutos), a concentração de sal adicionado à amostra (0, 15 e 30 %), a quantidade de amostra adicionada (5, 7.5 e 10 gramas) e a concentração da amostra a ser utilizada (diluição de 5 g amostra em água a volume final de 100 mL, diluição de 52.5g de amostra em água a volume final de 100 mL, e nenhuma diluição da amostra)

Os autores identificaram trinta e sete compostos voláteis, dos quais vinte e um eram ésteres, seis álcoois, três terpenos, dois ácidos, duas cetonas, dois aldeídos e um composto aromático. As condições que promoveram melhor isolamento dos voláteis foram: 10 g de amostra diluída em água a 5% m/m, com adição de cloreto de sódio a 30% na amostra diluída, e isolamento dos voláteis em fibra CAR/PDMS a 25°C por 30 minutos.

A Tabela 2 apresenta todos os voláteis identificados pelos autores acima mencionados em graviola.

Tabela 2 – Compostos voláteis identificados em graviola (*Annona muricata* L.) por diversos autores.

Grupo	Composto
Ácidos	Ácido butanoico ^(4,5)
	Ácido hexadecanoico ⁽³⁾
	Ácido hexanoico ^(4,5)
Álcoois	1-Butanol ^(3,5)
	2-Heptanol ⁽⁵⁾
	2-Metil-butan-2-ol ⁽²⁾
	2-Metil hexan-1-ol ⁽¹⁾
	3-Hexen-1-ol ^(1,3,4,5)
	Etanol ^(3,5)
	Hexan-1-ol ^(1,4,5)

Tabela 2 (Continuação) – Compostos voláteis identificados em graviola (*Annona muricata* L.)

Grupo	Composto
Aldeídos	Decanal ⁽³⁾
	Hexanal ^(4,5)
	Nonanal ^(3,5)
Ésteres	Etanoato de butila ^(3,5)
	Etanoato de etila ^(3,4,5)
	Butanoato de etila ^(1,3,4,5)
	But-2-enoato de etila ⁽³⁾
	Hex-2-enoato de etila ^(1,3,5)
	Hexanoato de etila ^(1,5)
	Etanoato de hexila ⁽⁴⁾
	But-2-enoato de isopropila ⁽²⁾
	But-2-enoato de metila ^(2,5)
	Hex-2-enoato de metila ^(1,3,5)
	2-hidroxi-3-metil-pentanoato de metila ^(2,5)
	Oct-2-enoato de metila ^(1,3,4,5)
	Hex-3-enoato de metila ^(1,2,4,5)
	3-hidroxi-hexanoato de metila ⁽⁵⁾
	Butanoato de metila ^(1, 2,3,4,5)
	Hexanoato de metila ^(1,3,4,5)
	3-fenil-prop-2-enoato de metila ⁽⁵⁾
	Octanoato de metila ^(1,3,5)
	Pentanoato de metila ^(2,5)
	3-fenil-propanoato de metila ⁽²⁾
2,4-hexadienoato de metila ^(2,5)	
Cetonas	1-fenil-1-penten-3-ona ⁽³⁾
	2-pentanona ⁽⁵⁾
Compostos terpênicos	Limoneno ^(3,5)
	β -Linalol ^(2,3,4,5)
	β -Cariofileno ^(4,5)
Compostos aromáticos	Tolueno ^(1,5)
Outros	2,5-Dihidro-2,5-dimetoxifurano ⁽³⁾
	4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona ⁽⁵⁾

1-MacLeod e Pieres (1981); 2- Iwaoka *et al.* (1993); 3- Augusto *et al.* (2000);

4- Márquez *et al.* (2011); 5- Cheong *et al.* (2011)

3.3. Métodos de isolamento de compostos voláteis

A separação e identificação dos compostos voláteis é usualmente realizada por meio de cromatografia gasosa (CG) e de espectrometria de massas (EM),

respectivamente. Essas análises são precedidas por uma operação muito importante, que é a extração e isolamento dos compostos voláteis da amostra. Diversos são os métodos utilizados para a extração e isolamento dos compostos voláteis de uma amostra, dentre eles: a extração líquido-líquido (ELL), a destilação e extração simultâneas (SDE - *Simultaneous Distillation and Extraction*), a microextração em fase sólida (SPME – *Solid Phase Micro Extration*), dentre outras (CANUTO *et al.*, 2011).

A ELL consiste em adicionar à matriz que contém o analito de interesse, um solvente imiscível com a matriz, porém que apresente alta afinidade com o analito. Desta forma, irá ocorrer a partição dos voláteis da matriz entre duas fases imiscíveis: a fase aquosa, usualmente representada pela água presente nos alimentos e bebidas, e a fase orgânica, usualmente representada pelo solvente. Por afinidade, o analito passa da matriz para a fase orgânica. A eficiência dessa extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases, do número de extrações, dentre outros parâmetros. A ELL é uma técnica simples, em que pode ser utilizado um número grande de solventes puros e disponíveis comercialmente, os quais fornecem uma ampla faixa de solubilidade e seletividade com relação a diferentes analitos (QUEIROZ *et al.*, 2001; REINECCIUS, 2006). Ela permite extrair os voláteis de uma grande quantidade de amostra, obtendo-se um isolado bastante rico em analitos, notadamente se o material extraído for posteriormente concentrado. No entanto, alguns compostos voláteis podem ser perdidos durante as várias etapas que envolvem a extração por solvente, notadamente durante na etapa de concentração do extrato (SIDES, ROBARDS & HELLIWELL, 2000; PLUTOWSKA & WARDENCKI, 2007, SAMPAIO *et al.*, 2015). Entre as desvantagens da técnica encontram-se a extração de compostos não voláteis que podem contaminar o injetor e a coluna cromatográfica, a contaminação da amostra mesmo quando são usados solventes de alto grau de pureza (REINECCIUS, 2006), o aparecimento do pico do solvente no início do cromatograma impedindo a detecção de voláteis de alta volatilidade com tempos de retenção similares ao solvente (PLUTOWSKA & WARDENCKI, 2007), além do problema de descarte dos solventes, que são usualmente tóxicos e danosos ao meio ambiente (QUEIROZ *et al.*, 2001).

A técnica de extração e destilação simultâneas (SDE) foi desenvolvida por Likens & Nickerson (1964) para o isolamento de compostos voláteis presentes em baixas concentrações na amostra. Esse sistema de extração (Figura 3) consiste basicamente em

uma destilação a vácuo, sob baixas temperaturas, no qual o isolamento e a concentração dos voláteis ocorrem simultaneamente. Inicialmente, a amostra, acrescida de água, e o solvente orgânico são transferidos para dois balões distintos que são conectados nas extremidades do sistema SDE (Figura 3). Com o aquecimento dos balões, ocorre a evaporação dos compostos voláteis, do vapor de água, e do solvente, sendo que todos voltam a se condensar na parte superior do equipamento, quando ocorre a transferência dos voláteis de uma fase para outra em função da maior afinidade dos mesmos pelo solvente. Após a condensação, a fase mais densa retorna por escoamento para um balão e a fase menos densa para o outro, conforme mostra a Figura 3. Além da possibilidade de contaminação do isolado final com impurezas contidas no solvente, esse método apresenta como desvantagem o uso de calor, o qual mesmo sendo moderado, pode levar à degradação dos voláteis contidos na matriz, com conseqüente geração de artefatos e contaminação do isolado final (GODEFROOT *et al.*, 1981).

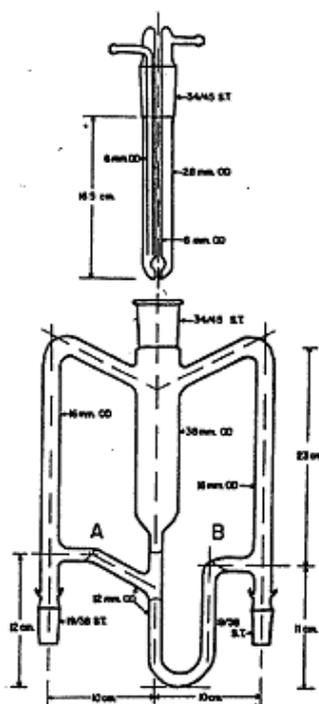


Figura 3 - Aparato de Likens-Nickerson.

Fonte: Likens & Nickerson (1964)

Mais recentemente foi desenvolvida a técnica de microextração em fase sólida (SPME), baseada na adsorção dos analitos por uma fibra de sílica modificada quimicamente (Figura 4). O isolamento dos voláteis ocorre pela exposição do

recobrimento da fibra à matriz (amostra) por um tempo determinado, suficiente para que se estabeleça o equilíbrio de partição (extração direta) ou de adsorção (extração via *headspace*, conhecida como HS-SPME) do analito entre a fibra e o meio ao qual ela está inserida (VALENTE; AUGUSTO, 2000; PAWLISZYN, 2000). A dessorção dos analitos é feita termicamente, com exposição da fibra diretamente no injetor de um cromatógrafo a gás. Essa técnica é relativamente simples do ponto de vista operacional e proporciona economia de tempo e solvente em relação aos métodos mais antigos; por isso tem sido aplicada em vários campos, como na análise de aromas em alimentos (LANÇAS, 2004).

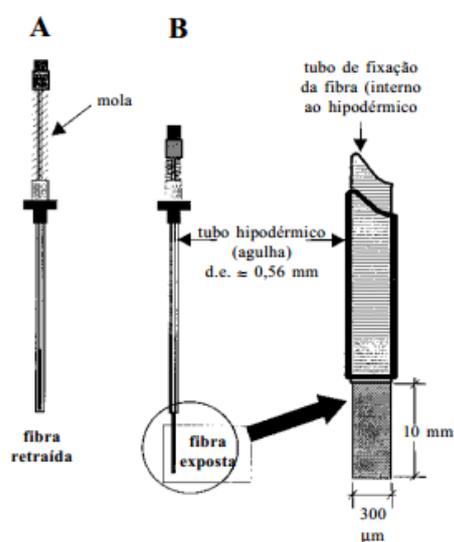


Figura 4 - Dispositivo utilizado para microextração em fase sólida por meio de fibra SPME: (A) Posição com a fibra retraída na agulha, (B) posição com a fibra exposta. Fonte: Valente e Augusto (2000)

A escolha do recobrimento da fibra utilizada na SPME depende das características físico-químicas dos compostos voláteis a serem extraídos, como a polaridade e o peso molecular (PM) dos constituintes de interesse na amostra. As especificidades das fibras disponíveis comercialmente para CG estão relacionadas na tabela 3.

Tabela 3 - Tipos de fibras de SPME disponíveis comercialmente.

Fibra recomendada	Polaridade	Tipo de analito
100 μm PDMS	Apolar	Voláteis de PM 60-275
7 μm PDMS	Apolar	Voláteis apolares PM 125-600
30 μm PDMS	Apolar	Semivoláteis apolares PM 80-500
85 μm PA	Polar	Semivoláteis polares PM 80-300

Tabela 3 (Continuação) - Tipos de fibras de SPME disponíveis comercialmente.

Fibra recomendada	Polaridade	Tipo de analito
65/70 µm CW/DVB	Polar	Álcoois e compostos polares PM 40-275
65 µm PDMS/DVB	Bipolar	Voláteis, aminas e nitro-aromáticos PM 50-300
75 µm/85 µm CAR/PDMS	Bipolar	Gases e voláteis de PM 30-225
50/30 µm DVB/CAR/PDMS	Bipolar	Compostos odoríferos C3-C20 PM 40-275

Fonte: Supelco (2014); Valente e Augusto (2000).

A técnica SPME é de baixo custo, simples, rápida, pode ser facilmente automatizada e não requer o uso de solvente. Entretanto, um extensivo trabalho de otimização é necessário antes que a técnica possa ser utilizada em uma determinada amostra, sendo necessário determinar: o tipo da fibra a ser utilizada, o tempo e temperatura de exposição da fibra à matriz ou seu headspace, a quantidade de amostra necessária, o tempo e temperatura de dessorção, dentre outras. Por sua vez, é sabido que a menor seletividade das fibras para compostos de menor volatilidade, ou para aqueles com alta afinidade pela matriz, como os ácidos carboxílicos em matrizes de caráter polar (como as bebidas em geral), pode prejudicar o isolamento e detecção desses compostos (REINECCIUS, 2006; PLUTOWSKA & WARDENCKI, 2007).

A ideia de se estudar o aroma dos alimentos e bebidas pela identificação dos compostos voláteis presentes no *headspace* da amostra não é nova. O método mais simples é aquele conhecido como *headspace* estático, através do qual uma amostra do *headspace* do alimento ou bebida é retirada por meio de uma seringa, e injetada diretamente no cromatógrafo. A técnica é rápida, simples, não requer o uso de solventes e não apresenta a possibilidade de contaminação da amostra por artefatos; porém apresenta muito baixa sensibilidade, principalmente para aqueles voláteis presentes em baixas concentrações no *headspace* da amostra (REINECCIUS, 2006).

No entanto, é possível concentrar os compostos voláteis presentes no *headspace* de uma amostra antes de analisá-los. Isso aumenta a sensibilidade da análise por *headspace*. Métodos que seguem essa abordagem são conhecidos como “métodos de *headspace* dinâmico”. Neles, os voláteis presentes no *headspace* da amostra são carregados por meio de um gás inerte até um polímero adsorvente, que funciona como uma armadilha (*trap*), capturando os voláteis, e assim concentrando-os. Tenax[®],

Chromosorb® e Porapak® são alguns dos polímeros que podem ser utilizados; e nitrogênio ultrapuro uma das opções para o gás inerte que irá carregar os voláteis do *headspace* até a armadilha (BADINGS *et al.*, 1984; REINECCIUS, 2006). Os voláteis presentes no *headspace* de uma amostra também podem ser carregados até a armadilha utilizando-se vácuo, conforme demonstrado na figura 5 (SINGLETON & PATTEE, 1978; FRANCO & RODRIGUES-AMAYA, 1983; SAMPAIO *et al.*, 2015; BIASOTO *et al.*, 2015).

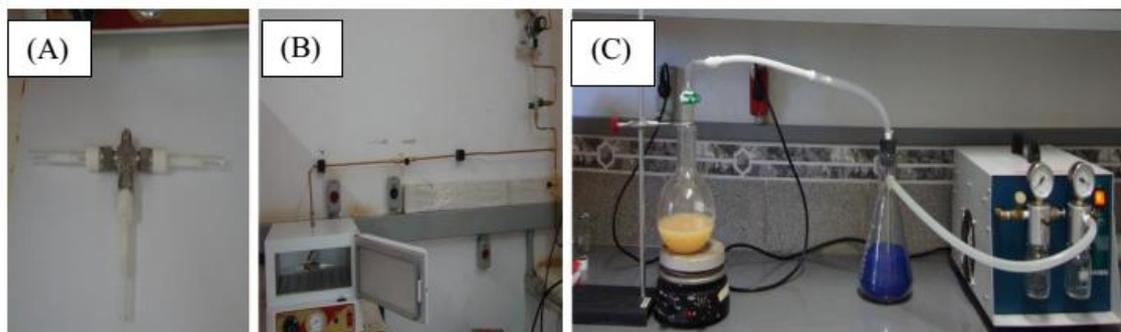


Figura 5 - Sistemas utilizados para extração dos compostos voláteis pela técnica de *headspace* dinâmico: (A) armadilha empacotada com PorapakQ®; (B) condicionamento da armadilha em estufa a 170°C sob fluxo de 40mL.min⁻¹ de N₂; e (C) sistema de captura dos voláteis. Fonte: BIASOTO (2013).

Posteriormente os voláteis capturados pelas técnicas de *headspace* dinâmico são desorvidos por meio de um solvente de alta afinidade com os analitos capturados na armadilha, ou através das altas temperaturas do injetor do cromatógrafo. A captura dos voláteis carregados do *headspace* da amostra pode também ser realizada por criogenia. Neste caso, a técnica é conhecida como *purge and trap*. Atualmente, alguns equipamentos já vêm adaptados para sua utilização, o que possibilita a análise de um grande número de amostras, de uma forma rápida, simples, e com menor possibilidade de contaminação do isolado com artefatos (REINECCIUS, 2006). Em qualquer um dos métodos de *headspace* dinâmico descritos, é necessário se otimizar as condições de análise antes de utilizar a técnica na análise de uma determinada amostra. Volume de amostra, tempo de captura, tipo de polímero, tipo e volume de solvente para a dessorção, são alguns dos parâmetros que requerem otimização.

Em qualquer um dos métodos acima descritos, o processo de isolamento de voláteis pode levar a uma extração ou dessorção preferencial, além da contaminação da amostra com artefatos ou impurezas dos solventes, dentre outros erros. Por isso, é preciso se assegurar que o perfil qualitativo e quantitativo dos voláteis de importância odorífera

presentes no isolado assemelha-se ao da amostra. Para tanto, é necessário realizar a análise sensorial do isolado, e verificar se o aroma do mesmo assemelha-se ao aroma original da amostra (REINECCIUS, 2006), conforme descrito em Sampaio *et al.* (2015), Sampaio *et al.* (2013) e Biasoto *et al.* (2015).

3.4. Geração e aproveitamento de resíduos agroindustriais

A industrialização de sucos e polpas de frutas gera resíduos que representam entre 30 a 40% da matéria prima processada. Por isso, o aumento da demanda e produção desses alimentos recentemente verificados no Brasil, promoveu também um aumento na geração de resíduos, constituídos por cascas, caroços, sementes e bagaços das frutas processadas (KOBORI & JORGE, 2005). Por serem constituídos por matéria orgânica facilmente fermentável, esses materiais podem causar sérios danos ambientais caso não sejam adequadamente descartados (SOUSA *et al.*, 2011).

No caso da laranja, um dos principais *commodities* mundiais, o processamento industrial da fruta gera entre 80 milhões de toneladas por ano de resíduos no mundo (ALEXANDRINO *et al.*, 2007). Para reduzir os impactos ambientais, contribuir para o desenvolvimento sustentável e gerar subprodutos com alto valor agregado, as grandes processadoras brasileiras de suco de laranja tem utilizado seus resíduos, constituídos de cascas e sementes das frutas, para a elaboração de subprodutos como ração animal, húmus, farelo de polpa cítrica, cama para frangos, adsorvente, silagem, dentre outras aplicações (MENEZES, 2006; CITRUS BRASIL, 2008).

Um dos grandes sucessos alcançados pelas indústrias de suco de laranja na utilização de seus resíduos inclui a produção de óleos essenciais, a partir das cascas de frutas cítricas, como laranja, tangerina e limão. Esses óleos possuem um valor de venda entre US\$1 e US\$ 2/kg, sendo matéria prima para a elaboração de outros derivados oxigenados de maior valor agregado, e de aplicação em diversos setores industriais, como na fabricação de perfumes, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, bem como na aromatização de alimentos e bebidas (DI GIACOMO & DI GIACOMO, 2002; HOSNI *et al.*, 2010; FERHAT *et al.*, 2006, SCHMIDT, 2010, FERREIRA-LEITÃO *et al.*, 2010).

Segundo Bizzo *et al.* (2009) o rendimento de extração de óleos cítricos é de até 0,4%, isto é, no processamento de cada tonelada de fruta são obtidos 4 kg de óleo. Como

o maior produtor mundial de suco de laranja, o Brasil também se destaca como grande exportador mundial de óleos essenciais de cítricos, os quais, assim como o suco concentrado de laranja, trazem divisas significativas para o país.

Óleos essenciais têm sido utilizados desde o início da história da humanidade com a finalidade de conferir sabor aos alimentos e bebidas, para mascarar odores desagradáveis, para controlar problemas sanitários, e também como agentes antimicrobianos na conservação de alimentos (FRANZ, 2010).

De acordo com a base de dados Norte-Americana COMTRADE (2014), as exportações mundiais de óleos essenciais e compostos de *flavor* e perfume tiveram um aumento de aproximadamente 22% entre 2008 e 2012, gerando US\$25,2 bilhões em 2012. O principal país exportador desse segmento é a Irlanda, contribuindo com 28,9% das exportações mundiais, seguida pela França e Estados Unidos com 9,1% e 8,7%, respectivamente. As exportações brasileiras representaram apenas 1,0% das exportações mundiais em 2012, tendo sofrido um aumento de 10,2% entre 2008 e 2012. Essas exportações referem-se basicamente aos óleos essenciais de frutas cítricas. Os principais países importadores são França e Estados Unidos que representam, respectivamente, 11,7% e 11,6% das importações mundiais.

Com menor poder aromatizante, mas também valorizados comercialmente, os óleos extraídos das sementes de frutas, possuem igualmente várias aplicações, que vão desde seu uso na culinária como óleo para temperar saladas, até sua aplicação na indústria cosmética, para fabricação de sabonetes, shampoos, óleos de massagem, cremes corporais, dentre outras (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2008).

A composição dos resíduos de algumas frutas tropicais demonstra potencial de uso dos mesmos para extração de óleos, alguns deles com poder aromatizante. Esse é o caso dos resíduos de maracujá, que representam aproximadamente 76% do peso dos frutos processados, dos quais 26,2% são sementes (FERRARI *et al.*, 2004) que após a secagem apresentam teor lipídico entre 22 a 28% (KOBORI & JORGE, 2005). Já os resíduos gerados durante o despulpamento da goiaba são formados basicamente pelas sementes dos frutos, as quais, após secagem, possuem ao redor de 12,3% de óleo (KOBORI & JORGE, 2005). A industrialização do umbu, cuja polpa processada é bastante consumida atualmente no Nordeste do Brasil, gera resíduos que representam 32% do fruto processado, e cujo teor lipídico após secagem é de aproximadamente 11%

(ABUD & NARAIN, 2009). A uva, fruta não tropical, cuja industrialização na forma de sucos e vinhos têm crescido muito no Nordeste brasileiro, gera resíduos que representam cerca de 27% dos frutos processados (TOSCANO *et al.*, 2013); por extração mecânica, é possível obter-se óleo com 10% de rendimento com relação ao material seco (TOSCANO *et al.*, 2013).

Outra fruta cujo resíduo pode ser potencialmente utilizado para a extração de óleo, é a graviola. Suas sementes apresentam um teor de extrato etéreo que varia entre 20,5 a 40% de acordo com a variedade da planta, as condições de plantio, o estágio de maturação dos frutos, o tempo de colheita das sementes e o método de extração utilizado (ONIMAWO, 2002; FASAKIN *et al.*, 2008; KIMBONGUILA *et al.*, 2009; SOLÍS-FUENTES *et al.*, 2010, LEÃO *et al.*, 2012).

A despeito dos resíduos agroindustriais acima mencionados apresentarem grande potencial de aproveitamento, em muitas situações eles representam um grave problema ambiental para Brasil, pois, sem aplicação viável, muitas vezes eles são descartados diretamente no meio ambiente (ALBUQUERQUE, 2009).

Com o objetivo de propor o aproveitamento dos óleos extraídos de resíduos agroindustriais, alguns estudos têm caracterizado as propriedades físicas e químicas dos mesmos. Dentre eles destacam-se as pesquisas de Mendonça *et al.* (2006) sobre óleo extraído dos resíduos industriais do limão Thaiti; os trabalhos de Akinhanmi *et al.* (2008) sobre óleo extraído da casca e castanha do caju; as pesquisas de Kobori & Jorge (2005) e de Malacrida & Jorge (2012) sobre óleo de sementes de laranja, maracujá, tomate e goiaba; os trabalhos de Malacrida *et al.* (2011) sobre óleo de semente de mamão, os estudos de Aquino *et al.* (2011) sobre óleo de pequi, dentre outros.

Com o objetivo de avaliar a possibilidade de aproveitamento dos resíduos da industrialização da graviola, Solís-Fuentes *et al.* (2010) extraíram o óleo das sementes da fruta com hexano, e caracterizaram quimicamente o produto obtido. Os autores verificaram que o óleo das sementes de graviola apresentava: índice de refração de 1,468, índice de saponificação de 168,28 mg KOH.g⁻¹ de amostra, índice de acidez de 0,262 mg de NaOH.g⁻¹, teor de ácidos graxos livres de 0,233 mg de ácido oleico.g⁻¹ e índice de iodo de 87,09 centigramas de I₂.g⁻¹. Os autores também caracterizaram o óleo quanto ao conteúdo de ácidos graxos, evidenciando que este era constituído, majoritariamente de ácidos graxos insaturados (68,5% da área total do cromatograma), principalmente ácido

oleico e linoleico; entre os ácidos graxos saturados (31,5 % da área total do cromatograma), se destacaram os ácidos palmítico e esteárico. De acordo com os autores, as características físico-químicas verificadas no óleo das sementes de graviola são próprias de azeites de mesa.

As pesquisas sobre óleos extraídos das sementes de frutas, usualmente caracterizam a composição centesimal do óleo, seu perfil de ácidos graxos, a presença de compostos fenólicos, a capacidade antioxidante do material ou o teor de carotenoides e de outros compostos bioativos. Poucos estudos têm explorado o potencial desses óleos para uso como materiais aromatizantes. Uma das exceções é o estudo recentemente conduzido por Leão *et al.* (2014), que exploraram a utilização dos resíduos do processamento do maracujá para a produção de óleo aromatizante. Os autores verificaram que sob prensagem a frio, os resíduos secos do maracujá geram óleo fixo, que mesmo sem posterior destilação, possui poder odorífero entre 2 a 3 vezes superior ao da polpa fresca de maracujá. O óleo apresenta as mesmas notas de aroma fresco, cítrico e frutal presentes na bebida fresca de maracujá, mostrando-se rico em ésteres, álcoois e terpenos que são usualmente encontrados na fruta madura. Foram detectados 50 compostos voláteis no óleo produzido por prensagem a frio, dos quais os ésteres foram os compostos majoritários, representando aproximadamente 60% da área total do cromatograma, seguidos pelos álcoois (15,5%) e terpenos (12,8%). Representaram voláteis majoritários no óleo, o butanoato de etila, hexanoato de etila, acetato de hexila, hexanoato de metila, hexanol, 2-heptanol, álcool benzílico, β -myrceno, estireno, d-limoneno 3-metil butanal e benzaldeído. Com base no perfil de voláteis encontrado no óleo os autores recomendaram o seu uso como matéria prima para a indústria de aromas, uma vez que a destilação fracionada do mesmo pode gerar produtos mais concentrados e de maior valor agregado, como óleos essenciais e essências de aplicação potencial na indústria de alimentos, cosmética, entre outras. Estudos similares realizados com resíduos do processamento de frutas tropicais exóticas industrializadas no Nordeste brasileiro poderão identificar formas de aproveitamento sustentável dos mesmos, com vantagens econômicas para as empresas e para o país.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Matérias Primas

Como matérias primas foram utilizadas as sementes extraídas dos resíduos do processamento da polpa de graviola, coletados junto à empresa Pomar do Brasil Indústria e Comércio de Alimentos Ltda., situada no Distrito Industrial de Aracaju, Sergipe. A graviola *in natura* foi obtida de pequenos produtores dos municípios de Lagarto (latitude 10°55'02" Sul e longitude 37°39'00" Oeste) e Salgado (latitude 11°01'55" Sul e longitude 37°28'30" Oeste) do estado de Sergipe.

Logo após o processamento, os resíduos foram congelados à temperatura de -23°C e permaneceram em câmara fria (T= -18°C) até o transporte para o Laboratório de *Flavor* (LAF) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), realizado em caixas isotérmicas de isopor.

No LAF, os resíduos do processamento da graviola foram descongelados, dispostos em bandejas, procedendo-se a coleta das sementes, que foram imediatamente submetidas à secagem sob fluxo constante de ar a 45°C, em desidratador Pardal PE 100 tipo cabine, até que o material atingisse umidade inferior a 10%, conforme descrito por Leão *et al.* (2014). O processo de secagem foi realizado no Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA) do Departamento da Engenharia Química, da UFS.

O material desidratado foi embalado em sacos plásticos de polietileno, selados a vácuo e armazenados em temperatura ambiente até o momento das análises físico-químicas e da extração do óleo presente no material. Tanto para as análises físico-químicas, como para a extração do óleo, as sementes desidratadas foram moídas em moinho de lâminas de impacto IKA, modelo A11. A figura 6 apresenta as sementes de graviola *in natura* (a), desidratadas (b) e desidratadas e moídas (c).



Figura 6 – Sementes de graviola *in natura* (a), desidratadas (b); e desidratadas e moídas(c).

A polpa industrializada da graviola, correspondente ao mesmo lote que gerou o resíduo, foi também coletada e armazenada em *freezer* vertical (-18°C) até o momento de sua análise sensorial e de perfil de compostos voláteis.

Óleos comerciais, extraídos por prensagem a frio, de sementes de abóbora (Gea Štajerska-Prekmurje, Tovarna olja GEA d.d., Slovenska Bistrica, Eslovênia) e de damasco (Pressed Purity, Proteco Oils, Kingaroy Queensland, Austrália) foram adquiridos no mercado Europeu para a realização de análises sensoriais comparativas com o óleo de graviola obtido no presente estudo.

4.2. Composição centesimal das sementes da graviola

A composição centesimal das sementes desidratadas e moídas, coletadas dos resíduos do processamento da graviola, foi determinada seguindo-se metodologias da Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2012) e do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008), conforme detalhado a seguir. Todas as análises foram realizadas em três repetições e os resultados expressos como média e desvio padrão.

4.2.1. Umidade

O teor de umidade dos resíduos (sementes) foi determinado por gravimetria seguindo-se metodologia 012/IV descrita em IAL (2008). Para tanto, a perda de peso sofrida pela amostra sob aquecimento a 105°C em estufa de circulação de ar (MARCONI, modelo MA035/1) foi computada até que a mesma atingisse peso constante. Foi utilizada balança analítica com precisão de 0,0001g e cadinho de porcelana. O teor de umidade presente na amostra foi expresso em g água/100 g de amostra.

4.2.2. Lipídeos

O teor de lipídeos total no resíduo de graviola (sementes desidratadas e moídas) foi determinado por meio de extração com solvente em extrator Soxhlet, conforme descrição do método 920.39 em AOAC (2012). A extração utilizou como solvente o éter

de petróleo P.A, por um período de aproximadamente 6 horas. O teor de lipídeos presente na amostra foi expresso em g lipídeos/100 g de amostra.

4.2.3. Proteínas

O teor proteico dos resíduos desidratados (sementes desidratadas e moídas) foi determinado através do método Kjeldahl descrito na metodologia 036/IV do IAL (2008), o qual se fundamenta na avaliação do nitrogênio total presente na amostra. Assim, 2g do resíduo desidratado foram digeridos em tubo de vidro contendo ácido sulfúrico concentrado P.A e uma mistura catalítica composta por sulfato de sódio e sulfato de cobre. O tubo permaneceu no bloco digestor até completa digestão da amostra. Após a digestão, as amostras foram resfriadas, alcalinizadas com solução de hidróxido de sódio a 40% e destiladas em destilador de nitrogênio (TECNAL, modelo TE-0363). Posteriormente, foi realizada a titulação da solução destilada utilizando-se ácido clorídrico 0,1 M. Para o cálculo do teor de proteínas foi utilizado o fator 6,25. O teor de proteínas presente na amostra foi expresso em g proteínas/100 g de amostra.

4.2.4. Cinzas

O teor de cinzas dos resíduos de graviola (sementes) foi determinado pela incineração da amostra em mufla (QUIMIS, modelo Q318M) à temperatura de 550°C, conforme descrito na metodologia 018/IV do IAL (2008). O teor de cinzas na amostra foi expresso em g cinzas/100g de amostra.

4.2.5. Fibra bruta

O teor de fibra bruta nos resíduos (sementes desidratadas e moídas) foi determinado de acordo com os procedimentos descritos no método 044/IV pelo IAL (2008). A metodologia baseia-se em expor a amostra à hidrólise ácida e básica. Primeiramente foram pesados 2 g da amostra, transferindo-se para tubo de vidro do equipamento extrator de fibras e adicionando-se 100 mL de solução ácida. O material foi deixado no extrator de fibras por cerca de 40 minutos, sob aquecimento e agitação frequente a fim de evitar que gotas secassem na parede do tubo. Na sequência o material

foi filtrado em cadinho de Gooch previamente preparado com areia diatomácea; para essa filtração, o cadinho foi acoplado em suporte de borracha adaptado em Kitassato, e interligado em uma bomba a vácuo. Durante a filtração o material foi lavado com água fervente até completa remoção do ácido. Na sequência, o material que permaneceu no filtro foi lavado com 20 mL de álcool e 20 mL de éter etílico para que ocorresse o rompimento da parede celular dos resíduos, expondo os constituintes que ainda permaneceram na amostra à ação dos agentes extratores. Em seguida, o cadinho de Gooch, que continha o material, foi colocado em estufa de circulação de ar a 105°C, até peso constante. Finalmente, o material foi levado a mufla a 550°C de forma a se destruir o material fibroso, permanecendo apenas o resíduo mineral. O teor de fibra bruta total foi calculado pela diferença dos pesos do cadinho antes e após a incineração, e expresso em g fibra/100g de amostra.

4.2.6. Carboidratos totais

O teor de carboidratos totais presente nos resíduos de graviola (sementes) foi obtido pela diferença entre o total da amostra (100%) e os teores de proteína, lipídios, umidade e cinzas.

4.3. Extração do óleo das sementes de graviola

As sementes de graviola desidratadas e trituradas foram submetidas à prensagem a frio em prensa hidráulica TECNAL modelo TE-098 (Figura 7) no Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA) do Departamento da Engenharia Química, da Universidade Federal de Sergipe. Utilizando balança semianalítica com 0,01 g de precisão, as sementes foram pesadas e transferidas para o cilindro de aço inoxidável da prensa e submetidas a uma força de 14 toneladas por um período total de aproximadamente 240 minutos, tempo necessário para se extrair o máximo do óleo contido nas sementes. Foram realizadas várias repetições de extração, que geraram um lote único de óleo, que foi armazenado à temperatura de -18°C, em frasco de vidro âmbar provido de tampa hermética, até a realização das caracterizações físico-química e sensorial. O cálculo do rendimento foi realizado por diferença massa/massa e expresso em g óleo/100 g resíduo seco.



Figura 7 – Prensa hidráulica utilizada para a extração do óleo de sementes desidratadas de graviola por prensagem a frio.

4.4. Caracterização físico-química do óleo de graviola

O óleo extraído das sementes da graviola, obtidas dos resíduos agroindustriais da fruta, foi caracterizado por análises físico-químicas conforme descrito a seguir. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como médias e desvio padrão.

4.4.1. Densidade relativa

A densidade relativa do óleo extraído dos resíduos de graviola (sementes desidratadas e moídas) foi determinada através de picnômetro, seguindo-se procedimento descrito no método 337/IV pelo IAL (2008). Primeiramente o picnômetro foi calibrado com água. A densidade do óleo à temperatura de 20°C foi obtida pela razão entre a massa de óleo (g) e a massa de água (g) contidas no picnômetro e expressa em (g.cm⁻³). As pesagens foram realizadas em balança analítica com precisão de 0,0001g.

4.4.2. Índice de refração

O índice de refração do óleo foi medido à temperatura de 20°C realizando-se leitura em refratômetro de bancada (THE ELECTRON MACHINE CORPORATION, modelo DSA E-Scan) segundo metodologia descrita no procedimento 327/IV do IAL

(2008), com correção de temperatura a 40°C. Inicialmente, o refratômetro foi calibrado com água destilada e seco com lenço de papel. Com o auxílio de uma pipeta, duas gotas do óleo extraído das sementes foram colocadas na câmara de amostra do instrumento, realizando-se a leitura.

4.4.3. Umidade

A umidade do óleo foi determinada pelo método de Karl Fischer, utilizando-se o equipamento Tritino Plus 870 KF (Metrohm), seguindo-se metodologia descrita no método Ca 2e - 84 da AOCS (1990). Os resultados foram expressos em teor água/100g de óleo.

4.4.4. Índice de acidez

O índice de acidez do óleo foi determinado conforme o método titulométrico Cd 3a – 63, descrito pela AOCS (1990). Solubilizou-se 20,0 ± 0,5 g do óleo de semente de graviola em 125 mL de solução de álcool isopropílico/tolueno (1:1 v/v), neutralizada com solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 N. Utilizou-se a solução de KOH 0,1 N como titulante e a como indicadora, uma solução de fenolftaleína 1,0%. O volume gasto de KOH 0,1 N para o aparecimento da coloração rósea na titulação foi anotado. Realizou-se o mesmo procedimento para a análise de um branco da amostra, que não continha o óleo. Os resultados foram expressos em mg KOH.g⁻¹, parâmetro que indica o nível de oxidação do óleo.

4.4.5. Índice de Saponificação

O índice de saponificação do óleo extraído dos resíduos (sementes desidratadas e moídas) foi determinado com base no método AOCS Cd 3 – 25 (1990). Para tanto, 4,00 ± 0,05 g de óleo foram solubilizados em 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4,0%, e aquecendo-se a solução por 30 minutos sob refluxo. Preparou-se uma amostra em branco sem a presença do óleo, para a qual foi repetido o mesmo procedimento. Posteriormente, realizou-se a titulação das amostras com solução de ácido

clorídrico (HCl) 0,5 N, anotando-se o volume gasto para realização dos cálculos. O índice de saponificação da amostra foi expresso em mg de KOH utilizado para neutralizar 1 g de óleo (mg KOH.g⁻¹ óleo).

4.4.6. Índice do Iodo

Para avaliar o grau de insaturação do óleo extraído das sementes de graviola, foi adotado o método de Wijs, descrito pela AOCS (1990) no método Cd 1 - 25. Assim, 0,10 g do óleo foram solubilizados em 25 mL de solução de Wijs e 20 mL de tetracloreto de carbono (CCl₄) PA, deixando-se a solução em repouso por 30 minutos ao abrigo da luz. Na sequência, foram adicionados à amostra, 20 mL de iodeto de potássio (KI) a 15% e 100 mL de água destilada recentemente fervida e resfriada. O material foi então titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até o aparecimento de coloração amarela clara. Nesse momento foi adicionado 1 mL de solução indicadora de amido a 1%, continuando-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul; quando foi anotado o volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação. Repetiu-se o procedimento descrito para um branco da amostra. Os resultados foram apresentados como uma média, calculada em centigramas de I₂ absorvido por g de amostra (cg de I₂ absorvido.g⁻¹ amostra).

4.4.7. Índice de peróxido

Para a determinação do índice de peróxido, foi utilizado o método iodométrico Cd 8 - 53 descrito pela AOCS (1990). Solubilizou-se 5,05 ± 0,05 g do óleo em 30 mL de ácido acético/clorofórmio (3:2 v/v) e adicionou-se 0,5 mL de solução saturada de KI 5,0 mL. Após um minuto, adicionou-se lentamente 30 mL de água destilada e 0,5 mL de solução indicadora de amido a 1,0%, agitando-a lentamente a solução. Repetiu-se o procedimento para a realização de um branco da amostra. A amostra, cuja solução sobrenadante apresentou coloração amarelada, cinza ou preta foi titulada com a solução de tiosulfato de sódio 0,01 N, anotando-se o volume gasto. Os resultados expressos em miliequivalente de oxigênio ativo por quilo de amostra (meq O₂.kg⁻¹ amostra).

4.5. Perfil de compostos voláteis do óleo extraído das sementes de graviola

Os compostos voláteis presentes no óleo de graviola foram isolados e identificados no Laboratório de Flavor (LAF), da Universidade Federal de Sergipe, conforme descrito a seguir.

4.5.1. Otimização das condições de isolamento dos compostos voláteis do óleo de graviola

Os compostos voláteis presentes no óleo das sementes de graviola foram isolados do *headspace* da amostra, por meio da técnica de microextração em fase sólida (HS-SPME) empregando-se a fibra 75 µm CAR/PDMS (Supelco), previamente condicionada no injetor do cromatógrafo de acordo com as recomendações do fabricante. A escolha da fibra baseou-se nos trabalhos de Augusto *et al.* (2000), Carasek & Pawliszyn (2006) e Cheong *et al.* (2011). Inicialmente, transferiu-se 2 g do óleo para um frasco de vidro âmbar de 20 mL, e adicionou-se uma bagueta magnética de 5 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento. O frasco foi lacrado com tampa rosqueável, cujo septo de politetrafluoretileno (PTFE)/silicone garantiu que não houvesse vazamento. A amostra foi submetida à agitação lenta por 15 minutos, sob aquecimento (25°C) em banho maria sob a ação de um agitador magnético. Após o sistema entrar em equilíbrio, a fibra 75 µm CAR/PDMS foi exposta manualmente ao *headspace* do óleo, para a adsorção dos compostos voláteis (Figura 8). A amostra permaneceu sob agitação contínua durante todo o tempo de exposição da fibra.



Figura 8 – Sistema de isolamento dos compostos voláteis do óleo extraído de sementes de graviola, utilizando-se a técnica HS-SPME. Fonte: Autoria própria.

Em seguida, a fibra foi recolhida e inserida no injetor de um cromatógrafo a gás associado a um espectrômetro de massas (sistema Agilent, modelo 7890A GC/ 5975C MS) durante 5 minutos para a dessorção térmica e análise dos voláteis, seguindo-se condições definidas em testes prévios.

A temperatura e do tempo de captura dos voláteis presentes no *headspace* do óleo foram otimizados utilizando-se um delineamento fatorial 2^2 , com 4 pontos axiais e 3 repetições do ponto central (DCCR), totalizando 11 ensaios. Os níveis codificados e reais das variáveis independentes estudadas (temperatura e tempo de captura) estão apresentados na tabela 4. A tabela 5 detalha as condições experimentais em que cada ensaio foi realizado.

Tabela 4 – Valores codificados e reais utilizados no DCCR para a otimização das condições de isolamento de compostos voláteis do óleo de sementes de graviola.

Variável	Código	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Temperatura de adsorção (°C)	x ₁	30,0	34,4	45,0	55,6	60,0
Tempo de extração (min)	x ₂	15,0	21,5	37,5	53,5	60,0

Tabela 5– Níveis codificados e reais de cada ensaio do DCCR utilizado para a otimização das condições de isolamento de compostos voláteis de óleo de sementes de graviola.

Ensaio	Temperatura de adsorção (codificado)	Tempo de extração (codificado)	Temperatura de adsorção (°C)	Tempo de extração (min)
1	-1	-1	34,4	21,5
2	+1	-1	55,6	21,5
3	-1	+1	34,4	53,5
4	+1	+1	55,6	53,5
5	-1,41	0	30,0	37,5
6	+1,41	0	60,0	37,5
7	0	-1,41	45,0	15,0
8	0	+1,41	45,0	60,0
9	0	0	45,0	37,5
10	0	0	45,0	37,5
11	0	0	45,0	37,5

A otimização das variáveis independentes (temperatura de adsorção e tempo de extração) foi realizada utilizando-se a função *Desirability*, proposta por Derringer & Suich (1980) disponível no software STATISTICA for Windows, versão 12.0 da STATSOFT.

Os voláteis foram analisados em um sistema cromatógrafo a gás-espectrômetro de massas da marca AGILENT, modelo 7890A GC/ 5975C MS, equipado com injetor *split/splitless* (Figura 9), operando em condições otimizadas por Cheong *et al.* (2011) em seus estudos sobre voláteis de graviola com modificações necessárias definidas em pré-testes. As injeções foram realizadas no modo *splitless*. Como variáveis dependentes, foram utilizadas as múltiplas respostas fornecidas pelo equipamento, quais sejam: abundância de ésteres, terpenos, de produtos da oxidação lipídica, e de voláteis totais presentes em cada amostra/ensaio (Tabela 5) exceto aqueles gerados por oxidação lipídica. Foi definida como condição ótima, aquela que produziu maior abundância de ésteres, terpenos e voláteis totais, com menor formação de compostos voláteis gerados por oxidação lipídica do óleo durante o processo de captura.

Após a análise estatística dos dados através de Metodologia de Superfície de Resposta (RODRIGUES & IEMMA, 2009) e da função *Desirability* (DERRINGER & SUICH, 1980), os valores de tempo e temperatura correspondentes às condições ótimas previstas pelo modelo estatístico foram validados através de um novo ensaio, realizado em triplicata. Os dados experimentais obtidos (abundância de ésteres, terpenos, de produtos da oxidação lipídica, e de voláteis totais exceto aqueles gerados por oxidação lipídica) foram comparados com os valores previstos pelo modelo estatístico para validação do mesmo.

4.5.2. Separação e identificação dos compostos voláteis do óleo de graviola

A separação dos compostos voláteis foi realizada em duas colunas capilares de diferentes polaridades, alocadas no mesmo sistema anteriormente descrito (CG-EM AGILENT modelo 7890A GC/ 5975C MS) com injeção em modo *splitless* (Figura 9).



Figura 9 – Sistema de cromatógrafo a gás e espectrômetro de massas (Agilent, 7890A/5975C GC/MS). Fonte: Autoria própria.

Primeiramente, utilizou-se a coluna de baixa polaridade HP5-MS (30m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme 0,25 μm , AGILENT J&W) nas condições estabelecidas por Cheong *et al.* (2011) com algumas modificações. A temperatura do forno foi mantida a 35°C por 5 minutos, seguindo-se aumento de 2°C.min⁻¹ até 100°C, e em seguida 20°C.min⁻¹ até 250°C, com manutenção dessa temperatura por 5 minutos. O gás de arraste utilizado foi o hélio (He), com fluxo de 1,4 mL.min⁻¹. As temperaturas do injetor e do detector foram 250 e 230°C, respectivamente.

A temperatura da *transfer line* foi de 250°C, definindo-se a fonte de ionização em 70eV, em modo *scan* e intervalo de m/z (razão massa carga) entre 35 e 550.

A separação dos voláteis do isolado do óleo de graviola em coluna de alta polaridade DB-WAX (30m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme 0,25 μm , AGILENT J&W) foi feita sob as mesmas condições descritas anteriormente, porém com a temperatura do injetor mantida a 230°C, seguindo-se recomendações do fabricante. A temperatura do forno foi mantida a 35°C por 5 minutos, aumentando 2°C.min⁻¹ até 100°C, e em seguida 20°C.min⁻¹ até 230°C.

Para auxiliar a identificação dos compostos voláteis, uma mistura padrão de n-alcenos (C₈ a C₄₀, Sigma-Aldrich) foi injetada no CG/EM equipado com as duas colunas, e analisada nas mesmas condições da amostra. Os tempos de retenção dos alcanos foram utilizados para calcular o índice de retenção (IR) de cada composto volátil na amostra, conforme descrito por Etre (1964), Sampaio *et al.* (2011), Sampaio *et al.* (2013), Sampaio *et al.* (2015) e Biasoto *et al.* (2015).

Os compostos voláteis presentes no isolado do óleo de graviola foram identificados utilizando-se os espectros disponíveis na biblioteca National Institute of Standards and Technology (NIST), versão 2.0, 2008, e comparando-se os índices de retenção calculados com valores relatados na literatura científica para colunas de mesma polaridade (JENNINGS & SHIBAMOTO, 1980; JORDÁN *et al.*, 2002; GARRUTI *et al.*, 2003; VALIM *et al.*, 2003; ACREE & ARN, 2004; JALES *et al.*, 2005; SAMPAIO, 2011; PHEROBASE, 2011; SAMPAIO *et al.*, 2011; SAMPAIO *et al.*, 2013; SAMPAIO *et al.*, 2015; BIASOTO *et al.*, 2015).

Os compostos foram considerados *identificados*, quando seus espectros de massas obtidos experimentalmente coincidiram com aqueles existentes na base de dados da NIST, e seus índices de retenção experimentais coincidiram com os valores encontrados na literatura. Quando não foram encontrados índices de retenção na literatura, e os compostos foram identificados apenas pela comparação dos espectros de massas experimentais e da NIST, eles foram considerados *tentativamente identificados*. Outros compostos com baixa similaridade ($\leq 85\%$) de espectro de massas e índice de retenção incompatível com a literatura, foram considerados *não identificados* (NI) (JENNINGS & SHIBAMOTO, 1980).

4.6. Perfil dos compostos voláteis da polpa de graviola

4.6.1. Isolamento dos compostos voláteis da polpa de graviola

Os compostos voláteis da polpa de graviola foram extraídos de forma similar aos do óleo das sementes de graviola, seguindo-se em geral, as condições previamente otimizadas por Cheong *et al.* (2011). Inicialmente, transferiu-se 10 mL de polpa de graviola diluída a 5% (m/m) para um *vial* de 40 mL contendo 3 gramas de cloreto de sódio (NaCl) de forma a se obter uma concentração de sódio de 30% (m/m), e uma bagueta magnética (5 mm x 10 mm). O *vial* foi lacrado com tampa rosqueável e equipada com septo de PTFE/silicone. Submeteu-se a amostra à agitação magnética lenta, com aquecimento em banho maria (25°C) por 15 minutos. Após o sistema entrar em equilíbrio, a fibra 75 µm CAR/PDMS foi exposta manualmente ao *headspace* da amostra por 30 minutos, sob agitação contínua e temperatura em 25±2°C, em sistema similar ao mostrado na Figura 8. A dessorção dos voláteis foi efetuada inserindo-se a fibra no injetor do cromatógrafo, onde ela permaneceu a 250°C, para a coluna HP5-MS, e 230°C, para a coluna DB-WAX, por 5 minutos.

4.6.2. Separação e identificação dos compostos voláteis da polpa de graviola

A separação e identificação dos compostos voláteis do isolado da polpa de graviola foram realizadas nas mesmas condições descritas anteriormente para o óleo de sementes de graviola.

4.7. Caracterização sensorial

O óleo extraído das sementes oriundas dos resíduos do processamento da graviola foi caracterizado sensorialmente com relação ao perfil de aroma. Essa caracterização sensorial foi realizada de forma comparativa à polpa natural de graviola e a óleos comerciais de sementes de abóbora (Gea Štajerska-Prekmurje, Tovarna olja GEA d.d., Slovenska Bistrica, Eslovênia) e damasco (Pressed Purity, Proteco Oils, Kingaroy Queensland, Austrália), conforme descrito a seguir. As análises sensoriais foram

realizadas no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da UFS

4.7.1. Perfil de aroma do óleo extraído das sementes da graviola

4.7.1.1. Treinamento e seleção da equipe sensorial

Inicialmente, 10 voluntários foram selecionados entre estudantes e colaboradores do Departamento de Engenharia de Alimentos da UFS com base em disponibilidade e interesse em participar do treinamento e das análises sensoriais. No recrutamento foi entregue um Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) (Apêndice A), previamente aprovado pelo Comitê de Ética da UFS, Parecer n. 923.118, elucidando o objetivo dos testes, o caráter voluntário da participação dos indivíduos, a ausência de riscos à saúde, etapas do trabalho, e outros esclarecimentos sobre as atividades a serem realizadas.

Os voluntários foram submetidos a um treinamento inicial no qual foram apresentadas três referências de intensidade de aroma (fraca, moderada e forte) sugeridas pelo método SPECTRUM[®] (MEILGAARD *et al.*, 2007) para uniformizar entre julgadores, os julgamentos de intensidade, independente da qualidade do aroma julgado. As referências foram: óleo de soja Soya[®] (fraco), refrigerante sabor laranja Fanta[®] (moderado) e suco de uva tinto integral marca Pietro Felice[®] (forte). As amostras foram servidas em copo de vidro tipo tulipa, tampados com vidro de relógio e envolvidos em papel alumínio. Os julgadores foram instruídos a cheirarem cada referência, e utilizando uma escala estruturada de 9 pontos, sugerir um valor de intensidade que melhor representasse aquele percebido em cada amostra (Figura 10). Foi informado que os valores da escala entre 1 e 3 representavam intensidades fracas, aqueles entre 4 e 6 intensidades moderadas e entre 7 e 9 intensidades fortes. Julgadores que informaram valores fora daqueles sugeridos pelo método SPECTRUM[®] (MEILGAARD *et al.*, 2007) (soja Soya[®] entre 1 e 3, refrigerante sabor laranja Fanta[®] entre 4 e 6 e suco de uva tinto integral marca Pietro Felice[®] entre 7 e 9), foram corrigidos e solicitados a repetirem o teste até se familiarizarem com a metodologia.



Figura 10 – Escala estruturada de nove pontos utilizada no treinamento.

Fonte: Autoria própria.

Em outra etapa do treinamento, após serem familiarizados com o aroma de uma fruta de graviola madura, o procedimento descrito anteriormente foi repetido; porém, nesta etapa, os julgadores foram solicitados a avaliar cinco diferentes diluições de polpa de graviola, utilizando a ficha mostrada na Figura 11.

Ficha de avaliação de intensidade de aroma										
Nome: _____					Data: _____					
<p>Você está recebendo 5 amostras codificadas. Por favor, cheire as amostras prestando atenção à INTENSIDADE DE AROMA de cada uma delas. Utilizando a escala abaixo, indique a intensidade de aroma de graviola percebida em cada amostra. Por exemplo, se amostra tiver aroma fraco dê a ela os valores colocados na porção esquerda da escala (entre os números de 1 a 3); se a amostra tiver aroma forte dê a ela os valores da porção direita da escala (entre os números de 7 a 9). Utilizando a escala abaixo avalie a intensidade de cada amostra.</p>										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	amostra	valor
	Fraco			Moderado			Forte		_____	_____
									_____	_____
									_____	_____
									_____	_____

Figura 11 – Ficha de avaliação de intensidade de aroma utilizada no treinamento dos julgadores.

Fonte: Autoria própria.

Após as sessões de treinamento, foi aplicado um teste para selecionar os julgadores que demonstrassem bom poder discriminativo e repetibilidade de julgamentos na avaliação de intensidade de aroma de graviola. Para tanto, cada julgador foi solicitado a avaliar a intensidade de aroma de graviola presente em diferentes diluições de polpa de graviola em água, utilizando a ficha de avaliação mostrada na figura 11. As amostras foram preparadas nas seguintes diluições de polpa/solução: 12,5 mL/100 mL; 25,0 mL/100 mL; 50,0 mL/100 mL; 100 mL/100 mL; e 200 mL/100 mL. Foram servidos cerca de 30 mL de cada amostra em copos de vidro tipo tulipa, envolvidos em papel alumínio e tampados com vidro relógio (Figura 12). As amostras foram servidas à temperatura ambiente (25°C), codificadas com números aleatórios de três dígitos, seguindo-se condições gerais de testes sensoriais descritas em Meilgaard *et al.* (2007).



Figura 12– Apresentação das amostras aos julgadores em copos de vidro tipo tulipa.

Fonte: Autoria própria.

O critério de seleção dos julgadores foram a capacidade de discriminação das amostras entre si com relação à intensidade de aroma de graviola, e a repetibilidade em seus julgamentos. Assim, os resultados de cada julgador foram avaliados por ANOVA (fontes de variação: amostra e repetição), tendo sido selecionados somente os julgadores que apresentaram pF amostra $< 0,05$ e pF repetição $> 0,05$. Oito julgadores foram selecionados para compor a equipe treinada que avaliou o poder odorífero e perfil de aroma das amostras.

O perfil do aroma do óleo extraído das sementes de graviola foi gerado comparativamente ao da respectiva polpa da graviola e dos óleos de sementes de abóbora e damasco, utilizando-se os mesmos julgadores que participaram do teste sensorial anteriormente descrito. O perfil de aroma foi gerado por meio dos fundamentos metodológicos da Análise Descritiva Quantitativa® proposta por Stone *et al.* (1974).

Nesta etapa da pesquisa, a polpa processada da graviola foi diluída na concentração polpa/solução de 50 mL/100 mL, correspondente à recomendação da agroindústria para preparar um suco “pronto para beber” de graviola. As amostras de óleos foram preparadas em diluições de propilenoglicol: o óleo de sementes de graviola foi diluído na concentração óleo/solução de propilenoglicol de 1,39 mL/100 mL; o óleo de sementes de abóbora diluído na concentração de 0,98 mL/100 mL; e o óleo de sementes de damasco na concentração de 2,03 mL/100 mL.

Inicialmente, o Método de Rede, descrito por Moskowitz (1983), foi utilizado para gerar a terminologia descritiva das amostras (polpa e óleos). Assim, os julgadores foram solicitados a cheirar as amostras aos pares, descrevendo as similaridades e diferenças entre elas (Figura 14).

Ficha de desenvolvimento de termos descritivos de aroma	
NOME:	DATA:
<p>Você está recebendo 4 amostras. Por favor, CHEIRE as amostras e COMPARE os pares de amostras abaixo. A seguir descreva as SIMILARIDADES E DIFERENÇAS entre elas, com relação ao AROMA.</p>	
Amostras: 012 e 224	
SIMILARIDADES	DIFERENÇAS
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
Amostras: 224 e 436	
SIMILARIDADES	DIFERENÇAS
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
Amostras: 224 e 648	
SIMILARIDADES	DIFERENÇAS
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Figura 13 - Ficha sensorial para descrição das similaridades e diferenças entre as amostras analisadas.

Após o levantamento dos termos descritivos, cada termo foi definido, criando-se para cada um, referências que exemplificassem a qualidade de aroma associado ao termo. Na sequência, uma ficha de avaliação descritiva do aroma das amostras foi consensualmente gerada, associando-se a cada termo, uma escala não estruturada de 9 cm ancorada nos extremos esquerdo e direito nos termos nenhum/fraco e forte, respectivamente.

Sessões de treinamento foram conduzidas, nas quais os julgadores avaliaram as referências e, utilizando a ficha descritiva consensualmente desenvolvida, avaliaram amostras formuladas com diferentes diluições da polpa de graviola (diluições em água) e

dos óleos de graviola, abóbora e damasco (diluições em propilenoglicol). A etapa de treinamento foi finalizada quando o líder da equipe observou que os julgadores conseguiram, através da ficha descritiva, discriminar de forma consensual, amostras de polpa e óleos preparadas em diferentes concentrações. Utilizando metodologia proposta em ASTM (1981), um teste de seleção dos julgadores foi então aplicado, de forma a avaliar o poder discriminativo, a reprodutibilidade e o grau de consenso de cada julgador com a equipe sensorial.

Para tanto, todos os julgadores avaliaram as amostras de polpa de graviola diluída a 50 mL/100 mL de solução, óleo de sementes de graviola diluído na concentração óleo/solução de propilenoglicol de 1,39 mL/100 mL, o óleo de sementes de abóbora diluído na concentração de 0,98 mL/100 mL solução de propilenoglicol e o óleo de sementes de damasco na concentração de 2,03 mL/100 mL solução de propilenoglicol em triplicata. Posteriormente, os resultados de cada indivíduo para cada descritor foram analisados por análise de variância (ANOVA) com duas fontes de variação (amostra e repetição). Foram computados os valores da probabilidade de significância (p-valor) do $F_{amostra}$ e do $F_{repetição}$ para cada julgador em cada descritor, e selecionados os indivíduos com $pF_{amostra} < 0,30$, $pF_{repetição} > 0,05$ e consenso com os demais julgadores da equipe.

Todos os oito julgadores atenderam os critérios para permanecer na equipe sensorial. Assim, utilizando a ficha descritiva previamente desenvolvida, eles/elas avaliaram em três repetições, as diluições anteriormente descritas de polpa e óleo de graviola, e também as diluições dos óleos de semente de abóbora e damasco. As amostras foram servidas aos julgadores em copos tipo tulipa, tampados com vidro de relógio, envolvidas em papel alumínio e codificadas com número de três dígitos.

A ordem de apresentação das amostras foi balanceada entre os julgadores. Os dados gerados foram analisados através de análise de variância (ANOVA) (Fontes de variação: amostra, julgador e interação amostra*julgador) e teste de média Tukey ($p < 0,05$), utilizando-se o programa estatístico SAS versão 9.4 (2013).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição centesimal das sementes de graviola oriundas dos resíduos agroindustriais

A composição centesimal das sementes desidratadas e moídas oriundas do processamento da graviola está apresentada na tabela 6, que detalha em base úmida (b.u.) e em base seca (b.s.), a umidade e os teores de cinzas, proteínas, lipídeos, fibra bruta e carboidratos presentes nos resíduos.

Tabela 6 – Composição centesimal das sementes desidratadas e moídas oriundas do processamento de graviola.

Componentes	Média ± Desvio padrão	Média ± Desvio padrão
	Base úmida (g.100g ⁻¹)	Base Seca (g.100g ⁻¹)
Umidade	4,21 ± 0,03	0
Cinzas	1,70 ± 0,17	1,77 ± 0,17
Proteínas	2,82 ± 0,07	2,94 ± 0,05
Lipídeos	17,85 ± 0,37	18,63 ± 0,28
Fibra bruta	31,59 ± 0,70	32,98 ± 0,72
Carboidratos	73,43 ± 1,51	77,43 ± 1,56

Conforme pode ser visualizado na tabela 6, as sementes dos resíduos do processamento de graviola avaliadas no presente estudo apresentaram teor de lipídeos relativamente elevado, aproximadamente 18% b.s. Esses resultados confirmam aqueles obtidos em estudos anteriores (KIMBONGUILA *et al.*, 2009; ONIMAWO, 2002; SOLÍS-FUENTES *et al.*, 2010; VIT *et al.*, 2014), nos quais o teor de lipídeos variou entre 20,5% a 40% b.u., como pode ser visto na tabela 7. Essa variação em teor de lipídeos pode ocorrer devido às diferenças na variedade da planta, às condições de cultivo, à fase de maturação e ao método de extração de óleo utilizado (KIMBONGUILA *et al.*, 2009).

O teor de lipídeos das sementes de graviola analisadas no presente estudo se aproximou daquele encontrado em grãos de soja (de 18 a 20%) e caroço de algodão (18 a 20%), que são classificadas como sementes oleaginosas e amplamente utilizadas pelas indústrias de extração de óleo (MORETTO & FETT, 1998). Ele foi muito superior

àqueles encontrados em grãos de milho (4,74%) e de trigo (2,7%) (MATZ, 1991) demonstrando que sua extração é economicamente viável.

Tabela 7 – Composição centesimal das sementes desidratadas e moídas de graviola segundo estudos anteriores.

Componentes ¹	Onimawo (2002)	Kimbonguila <i>et al.</i> (2009)	Solís-Fuentes <i>et al.</i> (2010)	Vit <i>et al.</i> (2014)
Umidade	8,50 ± 0,61	7,7 ± 0,24	34,6 ± 3,01	13,74 ± 0,02
Cinzas	13,50 ± 0,60	9,7 ± 0,12	1,6 ± 0,06	1,44 ± 0,03
Proteínas	2,40 ± 0,42	8,5 ± 0,52	10,3 ± 0,56	14,77 ± 0,48
Lipídeos	20,50 ± 0,81	40,0 ± 0,82	24,7 ± 2,89	25,75 ± 0,03
Fibra bruta	8,00 ± 0,52	5,2 ± 0,26	11,7 ± 0,92	ND ²
Carboidratos	47,10 ± 0,33	34,1	17,1 ± 4,42	ND ²

¹Dados apresentados em base úmida (g.100g⁻¹): Média ± Desvio padrão;

²ND= não determinado.

No presente estudo, a baixa umidade (4,2%) verificada nas sementes desidratadas e moídas de graviola (Tabela 6) é desejável, uma vez que ela retarda o crescimento de micro-organismos e a atividade enzimática (BELITZ *et al.*, 2004). Ela também apresenta grande impacto sobre o rendimento do óleo no processo de extração. Para a extração do óleo de colza, um melhor rendimento é obtido quando as sementes são condicionadas a 5% de umidade (SAVOIRE *et al.*, 2013).

O teor de cinzas encontrado (1,7%) nas sementes secas e moídas de graviola aproximou-se dos valores encontrados por Solís-Fuentes *et al.* (2010) e Vit *et al.* (2014), que foram respectivamente de 1,6 e 1,4%. Ele indica o conteúdo mineral das sementes (AWAN *et al.*, 1980), sendo a semente de graviola particularmente rica em ferro. Segundo os estudos de Fasakin *et al.* (2008), a semente de graviola contém ao redor de 63 ppm de ferro, valor bem superior àquele encontrado em milho, que é de aproximadamente 9 ppm (OYENUGA, 1978).

O teor de proteínas presentes na farinha de sementes de graviola (3%) (Tabela 6), aproximou-se aos 2,6% encontrado por Onimawo (2002) no produto (Tabela 7) e foi inferior àqueles reportados por Kimbonguila *et al.* (2009), Solís-Fuentes *et al.* (2010) e Vit *et al.* (2014) para sementes de graviola (Tabela 7). Ele também foi bastante inferior àqueles encontrados em sementes de abóbora (*Cucurbita pepo* L.), de melão (*Momordica*

charantia L.) e melancia (*Citrullus lanatus*) por Nyam *et al.* (2009), que foram respectivamente iguais a 26%, 12% e 24%.

Os conteúdos de fibras (31%) e carboidratos (73%) das sementes de graviola do presente estudo (Tabela 6) foram muito superiores aos encontrados em estudos anteriores (Tabela 7), que variaram de 5 a 11% para o teor de fibras, e de 17 a 47% para o teor de carboidratos. Isso demonstra que a torta resultante após a extração do óleo, ainda poderá ser utilizada como fonte de energia para a alimentação animal, devido ao rico conteúdo em fibras e carboidratos.

Em função ao seu alto teor de óleo e carboidratos, as sementes desidratadas e moídas de graviola oriundas do processamento da fruta representam fonte explorável para a produção de óleo. Após seu uso para esse fim, a torta resultante, devido ao seu alto teor de carboidratos e ferro, poderia ser utilizada em formulações de ração animal.

5.2. Óleo das sementes oriundas do processamento da graviola

5.2.1. Rendimento

O rendimento obtido na extração do óleo das sementes oriundas do processamento industrial de graviola por prensagem a frio foi de $7,32 \pm 1,74$ %, ou seja, para cada 1000 g de farinha de sementes de graviola, foram obtidos 73 g de óleo. Isso indica que a prensagem a frio empregada no presente estudo conseguiu extrair apenas 41% do óleo presente nos resíduos da industrialização da graviola.

A baixa eficiência de extração verificada no presente estudo é característica dos processos de extração de óleo por métodos mecânicos (YU *et al.*, 2005). Mesmo processos mais eficientes de extração mecânica, como prensas de rosca, ou parafuso, podem apresentar eficiências próximas a 55%, dependendo do material processado (SINGH & BARGALE, 2000). Após otimizarem as condições de pré-processamento, diâmetro e velocidade da rosca na extração a frio de óleo de semente de uva em prensa de parafuso, Rombaut *et al.* (2015) obtiveram rendimentos máximos próximos a 64,3%, que variaram em função do varietal da semente de uva estudada. A eficiência de extração obtida no presente estudo foi superior aos 36% obtidos por Obasi *et al.* (2012) na extração mecânica do óleo de coco (*Cocos nucifera*) e ligeiramente inferior aos 44% obtidos pelos

autores para o óleo de sementes de *Colocynthis citrullus*, conhecido por melão “egusi” na Nigéria.

Deve-se lembrar, entretanto, que métodos mecânicos de extração de óleo, notadamente a prensa hidráulica, promovem uma maior retenção das propriedades sensoriais, nutricionais e de componentes benéficos à saúde no óleo, tais como antioxidantes naturais e outros fitoquímicos, todos parâmetros valorizados pelo consumidor moderno (YU *et al.*, 2005; MATTHÄUS, 2008).

5.2.2. Caracterização físico-química do óleo de graviola

A Tabela 8 apresenta o teor de umidade, a densidade e os índices de refração, acidez, iodo, saponificação e de peróxidos do óleo extraído das sementes oriundas do processamento de graviola. Quando comparados aos valores reportados por Onimawo (2002), Kimbonguila *et al.* (2009) e Solís-Fuentes *et al.* (2010) que estudaram óleo de sementes de graviola extraídos por solvente, verifica-se que, com a exceção dos índices de acidez e de peróxidos, os quais são utilizados para estimar a oxidação do óleo, todos os demais parâmetros se aproximaram dos valores reportados pelos mencionados autores.

Tabela 8 – Valores dos parâmetros físico-químicos do óleo extraído das sementes de graviola.

Análises ¹	Valores observados	Valores reportados
Umidade % (Karl Fischer)	0,15 ± 0,01	ND ²
Índice de Refração a 40°C	1,46654 ± 0,00	1,464 ³
Densidade a 20°C (g.cm ⁻³)	0,9479 ± 0,01	0,922 ³
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	1,11 ± 0,10	23,56 ³
Índice de Iodo (cg I ₂ .g ⁻¹)	87,98 ± 0,46	87.09±2.21 ⁴
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	192,89 ± 0,52	168.28±0.01 ⁴
Índice de Peróxidos (meq. O ₂ .kg ⁻¹)	6,45 ± 0,05	0.89±0.75 ⁵

¹Dados apresentados em Média ± Desvio padrão; ²ND= não determinado; ³Onimawo (2002);

⁴Solís-Fuentes *et al.* (2010); ⁵Kimbonguila *et al.* (2009).

Em óleos vegetais, o teor de umidade é um parâmetro relevante, uma vez que o alto teor de umidade possibilita o desenvolvimento de micro-organismos que provocam alterações na qualidade do produto. De acordo com Okpokwasili e Molokwu (1996), o

teor máximo de umidade para garantir a qualidade dos óleos vegetais é de 1%; especificação atendida pelo óleo do presente estudo, cuja umidade foi igual a 0,15% (Tabela 8).

A densidade dos óleos e gorduras varia entre 0,910 e 0,970 g.cm⁻³ em função da natureza da fonte, decrescendo com o aumento do número de carbonos e aumentando com o número de insaturações na cadeia. No presente estudo, a densidade do óleo extraído foi igual a 0,9479 g.cm⁻³, sendo superior ao valor de 0,91596 g.cm⁻³ relatado para os óleos de soja, de 0,918 g.cm⁻³ para óleo de girassol, de 0,912 g.cm⁻³ para algodão (Ramadhas *et al.*, 2005), e similar ao valor de 0,9456 g.cm⁻³ encontrado para as sementes de corda iplé (*Dioclea reflexa*) por Oyeleke *et al.* (2012).

Por sua vez, óleos que possuem ácidos graxos de cadeias longas e com maior número de insaturações possuem um elevado índice de refração (MORETTO & FETT, 1998). O óleo de sementes de graviola do presente estudo apresentou o índice de refração a 40°C igual a 1,46654 (Tabela 8), sendo este valor inferior ao do óleo de soja (1,47260) (GONZALEZ *et al.*, 2006) e superior ao do óleo de palma (entre 1,448 e 1452) (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 2008).

Assim como o índice de refração, quanto maior for o índice de iodo de um óleo, maior será o número de insaturações na cadeia lipídica (MORETTO & FETT, 1998). Na indústria de tintas, o índice de iodo é utilizado para a classificação dos óleos em “secos”, “semi secos” e “não secos”. Os óleos secos são aqueles que possuem o índice de iodo acima de 150 cg I₂.g⁻¹, os semisecos apresentam o índice de iodo entre 100 e 150 cg I₂.g⁻¹, e os não secos tem o índice de iodo abaixo de 100 cg I₂.g⁻¹. Os óleos não secos não formam uma película impermeável quando dispostos em uma camada fina, mesmo após longa exposição ao ar. Por isso, esses óleos não são adequados para as indústrias de tintas e revestimentos (KARAK, 2012; OYELEKE *et al.*, 2012). O índice de iodo do óleo de sementes de graviola do presente estudo foi igual a 87,98 ± 0,46 cg I₂.g⁻¹, que o classifica como um óleo não-seco. Ele foi ligeiramente superior a óleos e gorduras usualmente empregados para fabricação de sabonetes, como óleo de palma (50 a 55 cg I₂.g⁻¹) e sebo (36 a 65 cg I₂.g⁻¹) (KUNTOM & SPITZ, 2004) e similar ao índice de iodo dos óleos de sementes de abóbora (86,7 cg I₂.g⁻¹) (NYAM *et al.*, 2009), de mamona (*Ricinus communis* L.) (87 cg I₂.g⁻¹) (SHRIDHAR *et al.*, 2010) e de azeite de oliva (*Olea*

europaea) (82 cg I₂.g⁻¹) (AYRANCI, 1994), porém inferior ao índice de iodo do óleo de soja (129,3 cg I₂.g⁻¹) (GONZALEZ *et al.*, 2006).

O índice de iodo verificado no óleo de sementes de graviola do presente estudo deve-se ao seu perfil de ácidos graxos, que apresenta 68,5% de ácidos graxos insaturados, dos quais o principal é o monoinsaturado oleico (aproximadamente 40%) seguido pelo linoleico (~30%) (SOLÍS-FUENTES *et al.* 2010; KIMBONGUILA *et al.*, 2009), um ácido graxo ω -6, essencial para a dieta humana. Esse perfil é similar ao do azeite de oliva, que contém aproximadamente 70% de ácido oleico (ANASTASOPOULOS *et al.* 2012) e ligeiramente inferior ao óleo de palma e sebo, ingredientes muito utilizados para a elaboração de sabonete, os quais contêm cerca de 47,5% (sebo) e 50,9% (óleo de palma) de ácidos graxos insaturados (KUNTOM & SPITZ, 2004).

Em óleos e gorduras, o índice de saponificação indica a natureza dos ácidos graxos presente no material: ácidos graxos de baixa massa molecular conferem índice de saponificação elevado. Os óleos vegetais que apresentam altos índices de saponificação são indicados para fins alimentares e indústrias de sabonetes (MORETTO & FETT, 1998; OBASI *et al.*, 2012). No óleo de sementes de graviola extraído no presente estudo o índice de saponificação foi igual a $192,89 \pm 0,52$ mg KOH.g⁻¹, valor comparável aos reportados por Nyam *et al.* (2009) para o óleo de abóbora (185,3 KOH.g⁻¹), por Gonzalez *et al.* (2006) para o óleo de soja (191,5 mg KOH.g⁻¹) e por Leão *et al.* (2014) para óleo de maracujá (188,68 mg KOH.g⁻¹). O índice de saponificação do óleo de sementes de graviola teve também um valor muito próximo àquele encontrado por Afolabi (2008) para o óleo de palma (191,976 mg KOH.g⁻¹) e reportado por Kuntom & Spitz (2004) para sebo (entre 192 e 202 mg KOH.g⁻¹) e estearina de palma (193 a 206 mg KOH.g⁻¹), todos ingredientes muito valorizados para a fabricação de sabonetes e shampoos (KUNTOM & SPITZ, 2008; AKBAR *et al.*, 2009).

Em óleos, o índice de acidez associa-se à natureza e principalmente à qualidade da matéria-prima. Esse parâmetro indica as condições de conservação do óleo, uma vez que as reações de rancidez hidrolítica liberam ácidos graxos livres, aumentando o índice de acidez dos óleos (MORETTO & FETT, 1998; OBASI *et al.*, 2012). Por isso, o índice é utilizado como indicador para a classificação dos óleos e gorduras em comestível e não comestível, sendo que os óleos com valores de índice de acidez inferiores a 4,0 mg.

KOH.g⁻¹ são classificados como óleos comestíveis (OBASI *et al.*, 2012; CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 2008).

No presente estudo, o óleo extraído de sementes de graviola apresentou índice de acidez igual a $1,11 \pm 0,10$ mg KOH.g⁻¹, valor que o classifica como óleo comestível e também adequado para uso como matéria-prima de indústria de cosméticos (RAMADHAS *et al.*, 2005). Ainda que tenha sido gerado a partir de sementes que haviam sofrido processamento prévio, com possível liberação de lipases, e não tenha sido submetido a nenhum processo de refino, o índice de acidez do óleo de graviola do presente estudo mostrou-se similar ao valor máximo estabelecido para azeite de oliva extra virgem (1,6 mg KOH.g⁻¹) (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 1989).

O índice de peróxidos do óleo extraído de sementes de graviola no presente foi de $6,45 \pm 0,05$ meq. O₂.kg⁻¹, o qual é menor do que 15 meq. O₂.kg⁻¹, portanto atende a especificação para óleos extraídos por prensagem a frio da Codex Alimentarius Commission (2008). Elevados índices de peróxidos indicam a ocorrência de autooxidação lipídica ou a ação das enzimas lipoxigenases, que produzem hidroperóxidos, e levam à formação de compostos voláteis (cetonas e aldeídos) que conferem aroma desagradável aos óleos e gorduras (BELITZ *et al.*, 2004). O índice de peróxidos, encontrado no óleo de graviola do presente estudo, indica a ocorrência de autooxidação ou ação de enzimas lipoxigenases, porém esse valor foi similar aos índices de peróxidos de azeites de oliva extra virgem comercializados no mercado brasileiro (entre 6,42 e 7,39 meq. O₂.kg⁻¹) (ELIAS *et al.*, 2007).

Os parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela 8, de forma geral, sugerem que o óleo extraído das sementes oriundas do processamento da graviola apresenta potencial para a utilização para fins alimentares, desde que se confirmem os resultados reportados por Fasaki *et al.* (2008) segundo os quais, sementes de graviola apresentam níveis baixos de toxinas (taninos, fitato e cianeto), requisito fundamental para consumo humano ou animal. Por outro lado, em função do seu índice de saponificação similar àqueles do óleo de palma, estearina de palma e de sebo, todos ingredientes muito utilizados para a elaboração de sabonetes, o óleo extraído das sementes de graviola pode servir também como matéria-prima para indústrias de cosméticos e produtos de limpeza.

5.3. Perfil de compostos voláteis do óleo extraído das sementes de graviola

5.3.1. Condições ótimas de isolamento dos compostos voláteis do óleo de graviola

Na Tabela 9, estão apresentados os efeitos que as variações do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao *headspace* da amostra, provocaram sobre os valores de abundâncias total dos picos de: i) todos os compostos voláteis, exceto os oriundos da oxidação lipídica, ii) classe química dos ésteres, iii) classe química dos terpenos e, iv) dos produtos da oxidação lipídica.

Tabela 9 – Efeito do tempo e exposição da fibra SPME sobre a abundância total dos grupos e classes químicas de compostos voláteis de interesse.

Ensaio	Variáveis independentes		Variáveis dependentes ¹			
	Temperatura de exposição (°C) da fibra SPME	Tempo de exposição (min) da fibra SPME	A _t (x10 ⁶)	A _e (x10 ⁶)	A _{tp} (x10 ⁶)	A _o (x10 ⁶)
1	34,4 (-1)	21,5 (-1)	1,64	1,33	0,20	0,28
2	55,6 (+1)	21,5 (-1)	5,78	2,23	3,23	0,41
3	34,4 (-1)	53,5 (+1)	2,81	2,17	0,41	0,43
4	55,6 (+1)	53,5 (+1)	5,38	2,86	2,02	0,66
5	30,0 (-1,41)	37,5 (0)	1,05	0,77	0,18	0,13
6	60 (+1,41)	37,5 (0)	5,14	2,71	1,88	0,68
7	45,0 (0)	15,0 (-1,41)	2,84	2,21	0,42	0,54
8	45,0 (0)	60,0 (+1,41)	5,33	3,70	1,20	1,20
9	45,0 (0)	37,5 (0)	3,82	2,86	0,64	0,79
10	45,0 (0)	37,5 (0)	3,01	2,00	0,67	0,51
11	45,0 (0)	37,5 (0)	3,38	2,07	0,47	0,36

¹A_t= somatória da abundância dos picos de todos os compostos voláteis, exceto os oriundos da oxidação; A_e = abundância total dos picos dos ésteres; A_{tp} = abundância total dos picos dos terpenos; A_o = abundância total dos picos dos produtos da oxidação.

Verifica-se na Tabela 9, uma grande variação nas somatórias das abundâncias em função de variações dos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME ao *headspace* do óleo de graviola. Os menores valores de abundância para todas as respostas foram observados no ensaio 5, cujas condições foram: exposição da fibra a 30,0°C por 37,5 minutos. Isso ocorreu, porque a temperaturas menores, a pressão de vapor e

consequentemente a concentração dos compostos voláteis no *headspace* das amostras tende a ser menor, reduzindo a adsorção dos mesmos pela fibra SPME (PAWLISZYN, 2000).

Nos pontos centrais (Tabela 9), correspondentes aos ensaios 9, 10 e 11, os valores de abundância de todos os grupos de voláteis estudados, indicam uma boa reprodutibilidade do processo.

Os gráficos de Pareto mostrados nas Figuras 15, 16, 17 e 18 demonstram que os efeitos lineares (L) da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME foram significativos ao nível de $p \leq 0,05$ para a somatório de abundância dos picos de todos os compostos voláteis (exceto os oriundos da oxidação) e dos picos da classe química dos ésteres. Para os terpenos, apenas o efeito linear da temperatura foi significativo a $p \leq 0,05$. Nenhum efeito testado foi significativo a $p \leq 0,05$ para a abundância total dos picos dos produtos da oxidação. As probabilidades de significância dos efeitos analisados encontram-se detalhados na Tabela 10, para cada grupo de voláteis estudados.

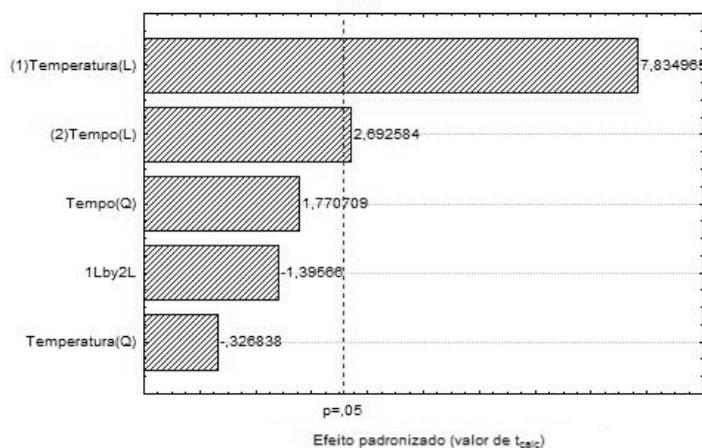


Figura 14 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME sobre a abundância total de todos os compostos voláteis, exceto aqueles oriundos da oxidação lipídica.

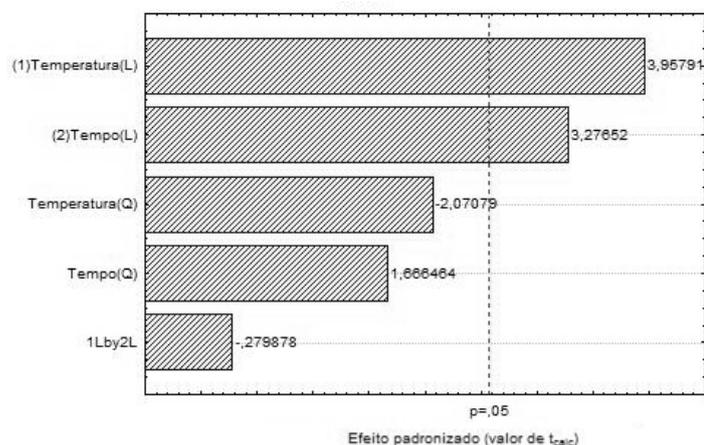


Figura 15 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME sobre a abundância total da classe química dos ésteres

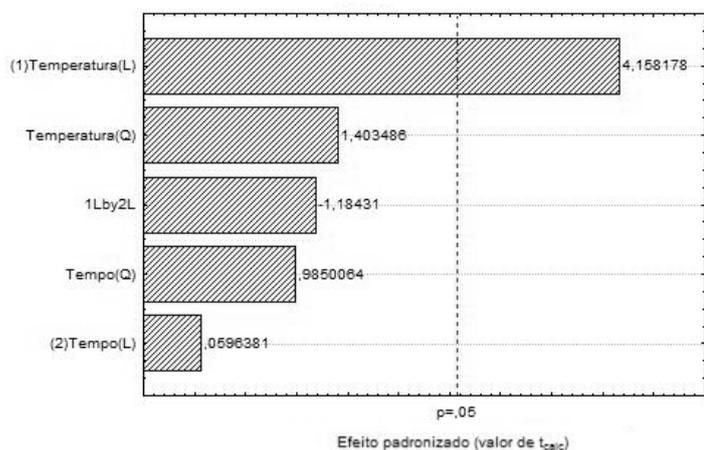


Figura 16 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME sobre a abundância total da classe química dos terpenos.

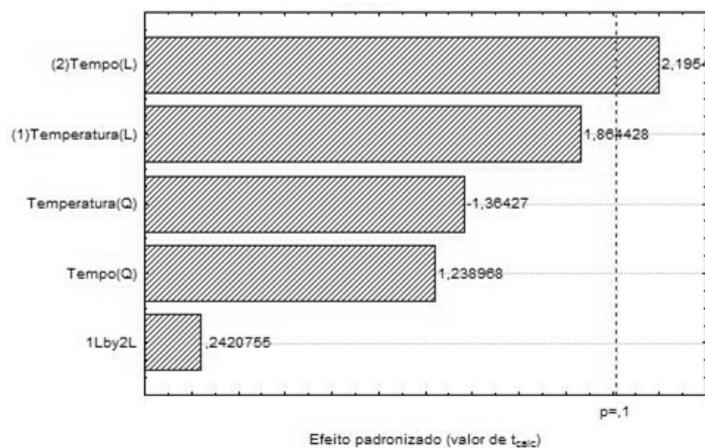


Figura 17 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME sobre a abundância total dos compostos oriundos da oxidação lipídica.

Tabela 10 – Probabilidades de significância (p) dos valores de F obtidos pela ANOVA dos dados de abundância total de cada grupo de voláteis estudado, para os efeitos lineares e quadráticos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao *headspace* do óleo de semente de graviola.

Fonte de variação	Valores de pF			
	Todos voláteis, exceto oriundos da oxidação	Ésteres	Terpenos	Voláteis oriundos da oxidação
Temperatura (L)	0,0005	0,0108	0,0088	0,1213
Temperatura (Q)	0,7570	0,0931	0,2194	0,2307
Tempo (L)	0,0432	0,0220	0,9548	0,0795
Tempo (Q)	0,1368	0,1565	0,3699	0,2703
Txt	0,2216	0,7908	0,2895	0,8183

(L) - Termos lineares; (Q) – Termos quadráticos; Txt – Interação entre a temperatura de adsorção e o tempo de extração.

Finalmente, a Tabela 11 apresenta os modelos ajustados para cada grupo de voláteis estudados, assim como os coeficientes de determinação dos modelos (R^2), respectivas probabilidades de significância (pR^2), e valores de F e correspondentes probabilidades de significância (pF) do teste de *lack-of-fit* de cada modelo.

Tabela 11– Modelos preditivos e respectivas estatísticas associando os efeitos de tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao *headspace* do óleo de semente de graviola, sobre a abundância total de cada grupo de voláteis estudados.

Grupo de voláteis	Modelo ¹	R^2	pR^2	$F_{lack-of-fit}$	$pF_{lack-of-fit}$
Todos os voláteis exceto os de oxidação lipídica	$A_t = -4,23 \times 10^6 + 0,15 \times 10^6 x_1 + 0,03 \times 10^6 x_2$	0,94	0,006	3,14	0,2613
Ésteres	$A_e = -0,83 \times 10^6 + 0,38 \times 10^6 x_1 - 3698 x_1^2 + 0,03 \times 10^6 x_2$	0,81	0,026	0,65	0,6977
Terpenos	$A_p = -2,71 \times 10^6 + 0,08 \times 10^6 x_1$	0,81	0,015	2,18	0,3507

¹ x_1 = temperatura de adsorção; x_2 = tempo de extração.

Analisando a Tabela 11, verifica-se que os coeficientes de determinação da regressão (R^2) para os modelos foram válidos para fins preditivos, destacando-se o valor de 0,94 para o modelo da abundância total de todos os voláteis (exceto os de oxidação lipídica), indicando uma porcentagem de variação explicada de 94%. Os modelos de regressão para as variáveis estudadas foram satisfatórios, visto que os valores de pR^2 foram inferiores a 0,05. Além disso, todos os modelos apresentam ajuste adequado, uma vez que os valores de $pF_{\text{lack-of-fit}}$ não foram significativos ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$). Esses modelos foram utilizados para gerar as superfícies de resposta, mostradas nas Figuras 19, 20 e 21.

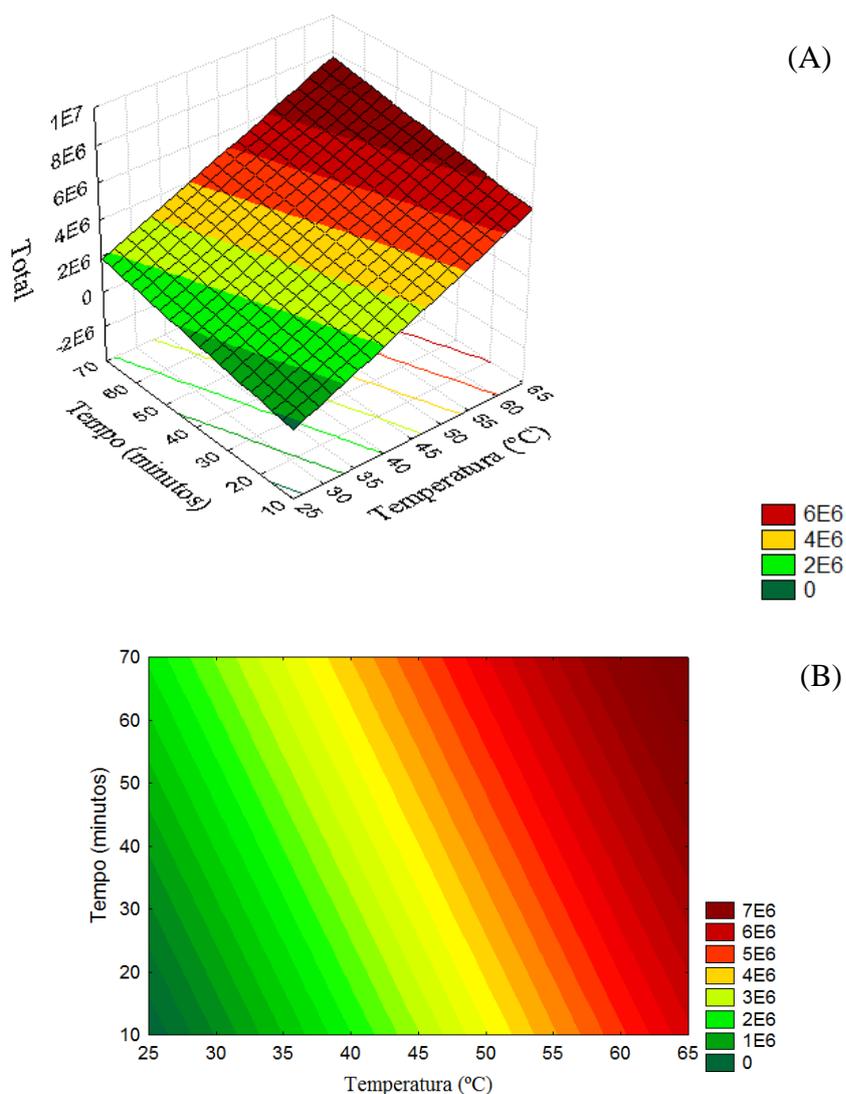


Figura 18 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos dos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME sobre a somatória da abundância dos picos de todos os compostos voláteis, exceto os oriundos da oxidação (A e B).

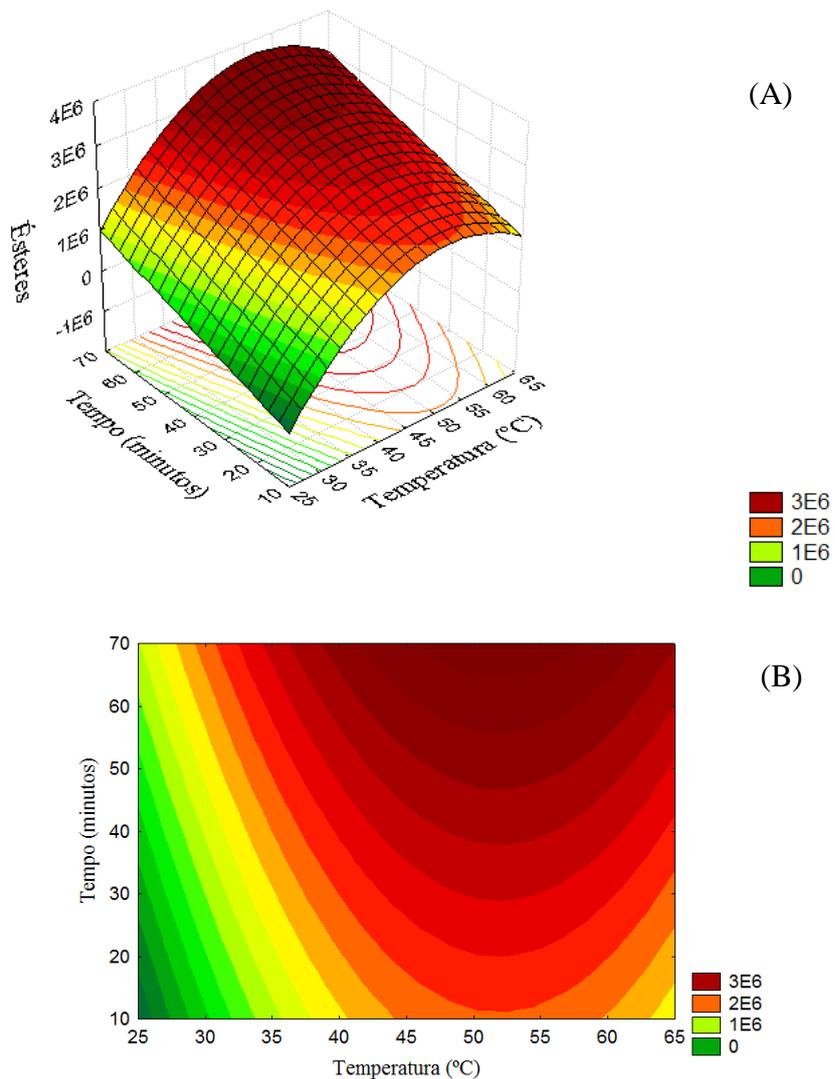


Figura 19 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos dos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME sobre a somatória da abundância dos picos dos ésteres (A e B).

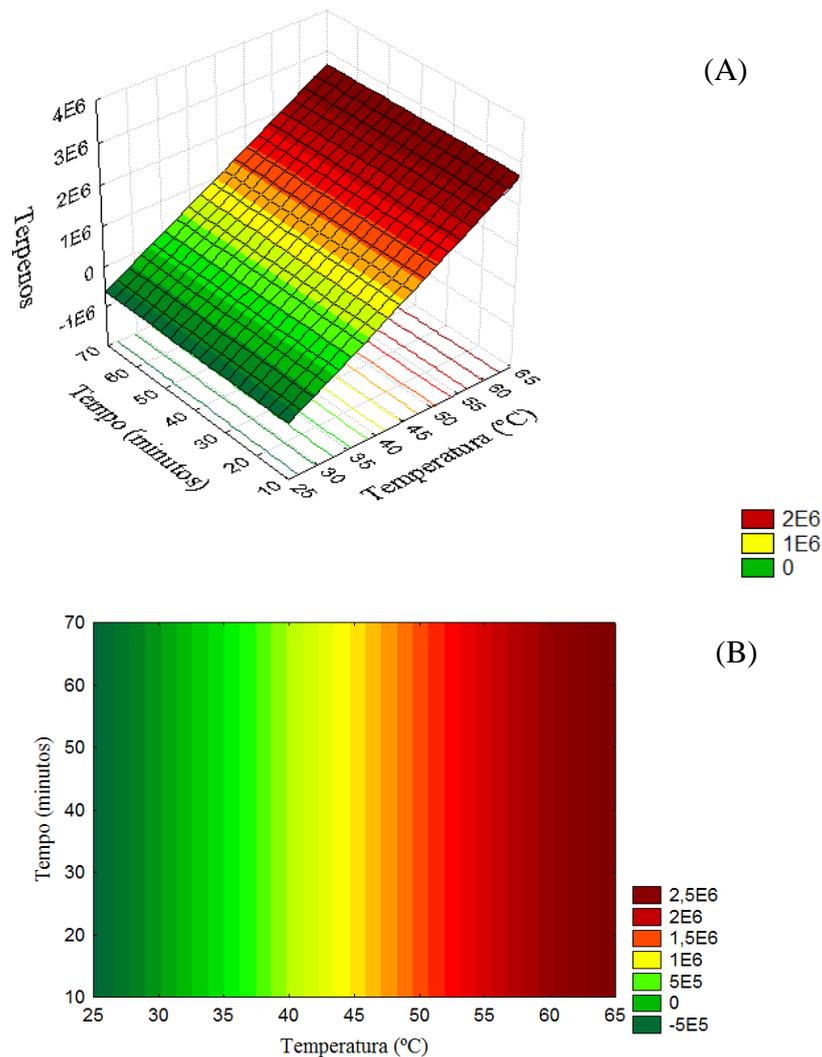


Figura 20 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos dos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME sobre a somatória da abundância dos picos dos terpenos (A e B).

As superfícies de resposta e as curvas de contorno apresentadas nas Figuras 19, 20 e 21 demonstram que temperaturas mais elevadas e tempos maiores de exposição da fibra SPME ao *headspace* do óleo de sementes de graviola aumentaram a adsorção de compostos voláteis pela fibra. No entanto, as altas temperaturas podem favorecer a ocorrência da oxidação lipídica, promovendo uma maior formação de compostos voláteis que representam artefatos, o que é indesejável. Esse fenômeno dificulta a interpretação dos resultados apresentados nas demais figuras 19, 20 e 21, gerando a necessidade de se usar técnica estatística adicional na análise desses dados; no caso, a função *Desirability* proposta por Derringer & Suich (1980).

A Figura 22 E apresenta a função *Desirability* global dos dados, mostrando as condições operacionais que levam à otimização do processo de isolamento dos voláteis presentes no óleo de sementes de graviola, que foram: temperatura de exposição da fibra igual 58,5°C por 15 minutos. Adicionalmente, a Figura 22 mostra que nas condições ótimas de isolamento especificadas, as abundâncias dos compostos voláteis serão iguais a: $2,46 \times 10^6$ para os ésteres (Figura 22 B); $3,39 \times 10^6$ para os terpenos (Figura 22 C); $0,47 \times 10^6$ (Figura 22 D) para os produtos da oxidação lipídica; e $6,05 \times 10^6$ para o somatório da abundância de todos os voláteis presentes na amostra (Figura 22 A), à exceção daqueles gerados por oxidação lipídica.

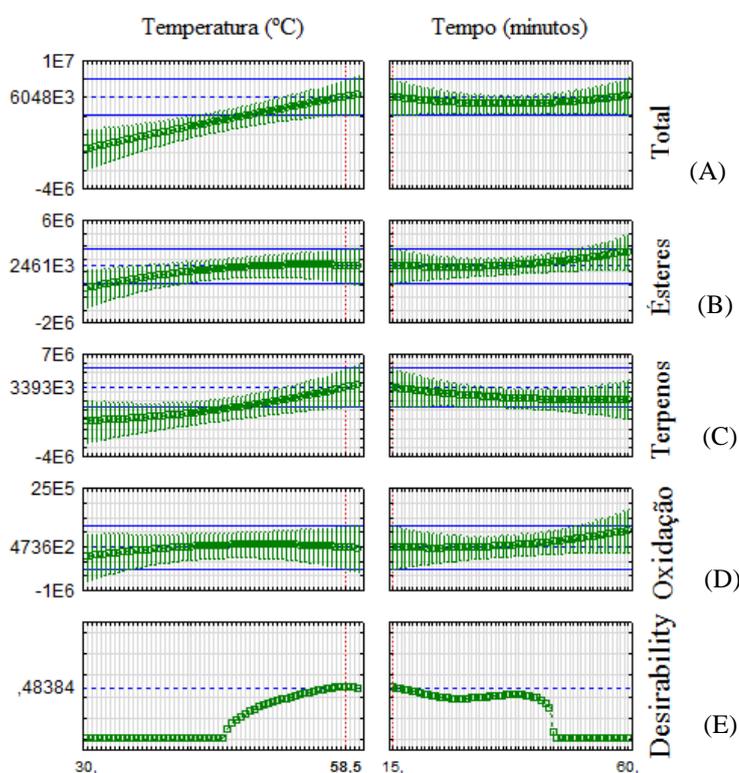


Figura 21 - Função *desirability* global proposta por Derringer & Suich (1980), para a abundância dos compostos voláteis estudados, em função da temperatura e tempo de exposição da fibra SPME ao *headspace* do óleo de semente de graviola (E) e valores preditos de abundância para: todos os voláteis, exceto os oriundos da oxidação lipídica (A), grupo dos ésteres (B), grupo de terpenos (C) e grupo dos voláteis oriundos da oxidação lipídica (D).

No presente estudo, a função *Desirability* proposta por Derringer & Suich (1980) foi de grande valia para a otimização das condições de isolamento dos voláteis presentes no *headspace* do óleo de semente de graviola. A Figura 23 (A) e (B) permitem a visualização das condições mais desejáveis de temperatura (entre 58 e 60°C) e tempo de exposição da fibra (entre 10 e 30 minutos) obtidas pela função *Desirability* de Derringer & Suich (1980). Estas são aquelas que maximizam a adsorção dos voláteis de interesse e minimizam a formação e isolamento dos artefatos oriundos da oxidação lipídica.

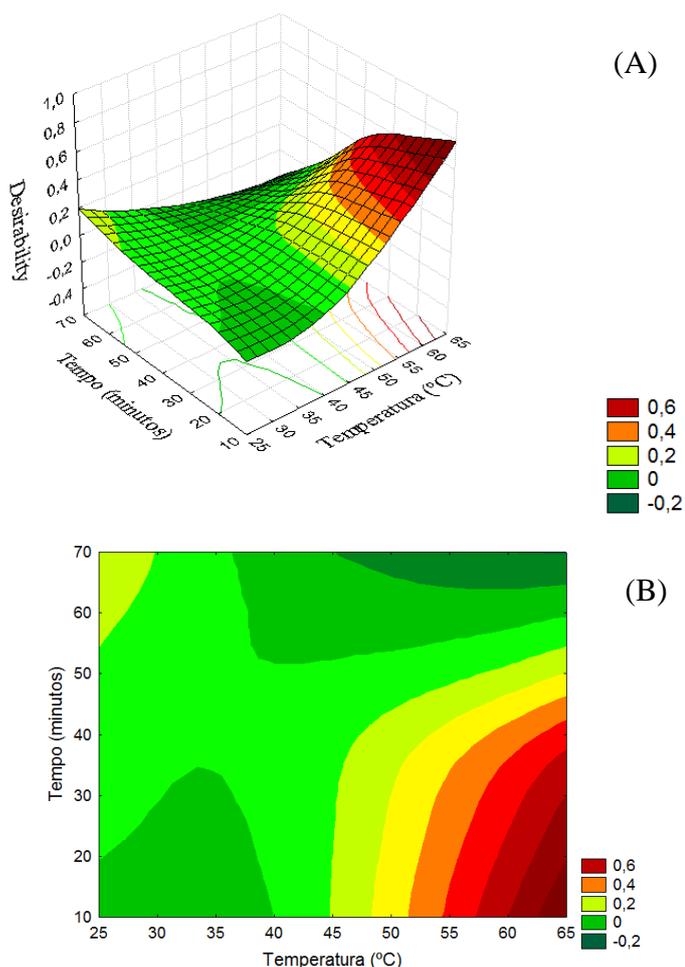


Figura 22 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a função *Desirability* em função da temperatura e tempo de exposição da fibra SPME ao *headspace* do óleo de semente de graviola.

A Tabela 12 apresenta os resultados preditos e obtidos experimentalmente em ensaio de validação das condições ótimas preditas pela função *Desirability* proposta por Derringer & Suich (1980). Para todas as variáveis de resposta estudadas, o resultado experimental assemelhou-se muito ao resultado predito pela função *Desirability*. Esses resultados demonstram a grande utilidade e validade em se utilizar um planejamento

experimental, a Metodologia de Superfície de Resposta e a função *Desirability* para otimizar as condições de isolamento de compostos voláteis por HS-SMPE em uma amostra.

Tabela 12– Abundâncias preditas e obtidas experimentalmente nas condições ótimas de tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao headspace do óleo de semente de graviola determinadas Metodologia de Superfície de Resposta associada à função *Desirability*.

Grupo de voláteis	Abundância predita (x10⁶)	Abundância experimental (x10⁶)
Todos os voláteis exceto os de oxidação lipídica	6,05	7,30
Ésteres	2,46	2,53
Terpenos	3,39	3,33

5.3.2. Compostos voláteis do óleo de sementes e da polpa industrializada de graviola

Foram detectados 70 compostos voláteis no óleo extraído das sementes de graviola (Tabela 13). Destes, 55 foram identificados com base em seus espectros de massas e índices de retenção linear em duas colunas de diferentes polaridades (HP5-MS e DB-WAX); 3 foram identificados com base apenas em seus espectros de massas e 12 compostos não puderam ser identificados. A Tabela 13 apresenta os compostos voláteis identificados, os seus respectivos índices de retenção nas colunas HP5-MS (apolar) e DB-WAX (polar), seus percentuais de área relativa no cromatograma e a qualidade de seus aromas como relatado na literatura científica (ACREE & ARN, 2004; GARRUTI *et al.*, 2006; SAMPAIO *et al.*, 2011; SAMPAIO *et al.*, 2013; OSAWA *et al.*, 2013; PHEROBASE, 2011).

Conforme pode ser verificado na Tabela 13, a classe química majoritária no óleo de graviola foram os ésteres, representando aproximadamente 67% da área total do cromatograma. Eles foram seguidos pelos terpenos (~9,7%), pelos ácidos (~8,0%) e aldeídos (~8%). Hidrocarbonetos (1,2% da área total do cromatograma), cetonas (~1,7%)

álcoois (0,22 %) representaram compostos minoritários no óleo de sementes de graviola. Das diversas classes químicas presentes no óleo extraído das sementes de graviola, os compostos voláteis quantitativamente majoritários foram todos ésteres. Entre eles, destacam-se o hex-2-enoato de metila, representando 18,6% da área total do cromatograma, o but-2-enoato de etila (~16,2%), o but-2-enoato de metila (~12,9 %), o hex-2-enoato de etila (~8,6%), o hexanoato de metila (~4,2%) e o hexanoato de etila (~3,1%). Todos esses compostos foram descritos em estudos anteriores como possuindo notas aromáticas frutadas e doces/caramelo (ACREE & ARN, 2004; GARRUTI *et al.*, 2006; SAMPAIO *et al.*, 2011; SAMPAIO *et al.*, 2013).

Tabela 13 - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e Abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Ésteres							
Butanoato de metila ^a	754	725	991	989	0,75 (0,13)	0,26 (0,02)	Éter, fruta, doce, tutti- fruity ^{1,2}
But-2-enoato de metila ^a	773	756	1100	1094	12,90 (0,10)	8,03 (0,59)	-
Butanoato de etila ^a	807	800	1041	1042	1,89 (0,21)	0,98 (0,09)	Frutado, caju, abacaxi, morango ^{2,3}
But-2-enoato de etila ^a	846	843	1168	1169	16,17 (0,41)	12,10 (1,06)	Caju, fruta, doce ^{2,3}
2-metil-prop-2-enoato de etila ^a	772	773	ND		ND	ND	Gramma, fruta ²
Hexanoato de metila ^a	928	930	1191	1191	4,19 (0,11)	3,75 (0,49)	Frutado, fresco, doce ^{1,4}
Hex-2-enoato de metila ^a	966	939	1295	1272	18,58 (0,26)	20,00 (2,00)	-
Hexanoato de etila ^a	1003	1001	1239	1240	3,13 (0,30)	3,21 (0,49)	Fruta, flor, doce, caju, menta ^{2,5}
Hexa-2,4-dienoato de metila ^a	1017	1019	1435	1444	0,33 (0,06)	0,15 (0,01)	-
Hex-2-enoato de etila ^a	1046	1043	1347	1343	8,58 (0,54)	9,69 (1,12)	Frutado, doce ³
Hexa-2,4-dienoato de etila ^a	1100	1111	ND		ND	ND	-

Tabela 13 (Continuação) - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e Abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Ésteres							
Oct-2-enoato de metila ^a	1071	1151	1505	1487	0,57 (0,12)	0,39 (0,03)	-
3-fenil-prop-2-enoato de metila ^a	1372	1370	ND		ND	ND	Mel ¹
Hexadecanoato de metila ^a	1928	1928	ND		ND	ND	-
Hexadecanoato de etila ^a	1995	1996	ND		ND	ND	Cera ¹
Total					67,09	58,56	
Aldeídos							
Hexanal ^a			1085	1085	3,71 (0,04)	1,98 (0,18)	Gramma, erva, gordura, baunilha ^{1,2,3}
Benzaldeído ^a	956	961	1524	1524	0,18 (0,00)	0,13 (0,01)	Gramma, terra, grãos ²
Fenilacetaldéido ^a	1040	1045	ND		ND	ND	-
2-etil-pent-4-enal ^b			1326	NE	0,81 (0,13)	0,78 (0,10)	-
Nonanal ^a	1104	1102	1398	1397	1,58 (0,03)	0,84 (0,08)	Oxidado, óleo usado ⁶
Dec-2-enal ^a	1265	1263	ND		ND	ND	Sebo, graxa, óleo de máquina, sebo ^{1,6}

Tabela 13 (Continuação) - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e Abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Aldeídos							
(2E,4E)-Nona-2,4-dienal ^a	1195	1195	ND		ND	ND	-
(E,E)-Deca-2,4-dienal ^a	1343	1327	1809	1811	0,48 (0,09)	0,37 (0,00)	Assado, doce ⁶
(E)-Dodec-2-enal ^a	1446	1445	ND		ND	ND	Verde, gordura, doce ¹
(E)-oct-2-enal ^a			1432	1432	0,31 (0,06)	0,03 (0,03)	Óleo de oliva, doce ⁶
(E)-Undec-2-enal ^a			1752	1753	0,78 (0,10)	0,40 (0,02)	Sabão, gordura, verde, óleo oxidado ^{1,6}
Pentadecanal ^a	1718	1717	ND		ND	ND	Fresco ¹
Total					7,84	4,53	
Ácidos							
Ácido hexanóico ^a	998	1000	1856	1849	3,27 (0,70)	2,30 (0,19)	Suor, fermentado, vinagre ^{1,5}
Ácido acético ^a			1460	1460	0,78 (0,05)	0,30 (0,07)	Abacaxi cozido, medicamento ³

Tabela 13 (Continuação) - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e Abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Ácidos							
Ácido butanóico ^a			1637	1637	2,12 (0,20)	1,50 (0,17)	-
(E)-Ácido but-2-enóico ^a			1786	1773	0,51 (0,00)	0,28 (0,02)	-
Ácido hex-2-enóico ^a			1982	1983	0,89 (0,05)	0,23 (0,16)	Mosto, gordura ¹
Ácido octanóico ^a			2072	2072	0,49 (0,21)	0,29 (0,12)	Papelão, feijão verde, brotos de feijão ⁶
Ácido tetradecanóico ^a	1760	1760	ND		ND	ND	-
Ácido pentadecanóico ^a	1865	1865	ND		ND	ND	-
Ácido n-hexadecanóico ^a	1963	1963	ND		ND	ND	-
Ácido Octadec-6-enóico ^a	2170	2073	ND		ND	ND	-
Total					8,05	4,90	
Terpenos							
β-Farneceno ^a	1462	1462	1667	1668	1,27 (0,00)	1,07 (0,08)	Madeira, citros, doce, floral ¹
Nerolidol ^a			2045	2039	4,81 (0,31)	3,90 (0,22)	Floral ⁷

Tabela 13 (Continuação) - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e Abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Terpenos							
Cipereno ^a	1393	1393	ND		ND	ND	-
α -Curcumeno ^a	1487	1487	ND		ND	ND	Erva ⁷
β -Bisaboleno ^a	1513	1513	ND		ND	ND	Balsâmico ¹
β -sesquifilandro ^a	1530	1530	1768	1767	1,33 (0,07)	0,93 (0,08)	Madeira ¹
α -Farneceno ^a	1569	1545	ND		ND	ND	Madeira, doce ¹
Cadaleno ^a	1691	1690	ND		ND	ND	-
trans- α -Bergamoteno ^a	1440	1440	ND		ND	ND	Madeira, chá ¹
Total					7,41	5,90	
Hidrocarbonetos							
Estireno ^a	887	895	1260	1260	0,28 (0,03)	0,24 (0,01)	Balsâmico, gasolina, nozes fraco ¹
1-Isopropil-3,5-dimetilbenzeno ^a	1131	1113	ND		ND	ND	-
Tridecano ^a	1300	1300	ND		ND	ND	Alcano ¹
Pentadecano ^a	1500	1500	ND		ND	ND	Alcano ¹
Heptadec-8-eno ^b	1680	NE	ND		ND	ND	-

Tabela 13 (Continuação) - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e Abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Hidrocarbonetos							
Heptadecano ^a	1699	1700	1700	1700	0,89 (0,11)	0,78 (0,05)	Alcano ¹
Tetradecano ^a	1400	1400	ND		ND	ND	Alcano ¹
Total					1,17	1,02	
Cetonas							
2,6-di-terc-butil-para-benzoquinona ^a	1471	1472	ND		ND	ND	-
Total							
Álcool							
(Z)-pentadec-7-en-1-ol ^b	1942	NE	ND		ND	ND	-
Total							

Tabela 13 (Continuação) - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e Abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Não identificados							
NI			<600		2,06	0,27 (0,13)	-
NI			945		0,89	0,41 (0,001)	-
NI	1100		ND		ND	ND	-
NI			1645		0,91	0,50 (0,001)	-
NI	1415		ND		ND	ND	-
NI	1437		ND		ND	ND	-
NI	1450		ND		ND	ND	-
NI	1600		ND		ND	ND	-
NI	1908		ND		ND	ND	-
NI	2301		ND		ND	ND	-
NI	2480		ND		ND	ND	-
NI			2174		0,67	0,50 (0,03)	-
Total					4,53	1,68	

NI: composto não identificado; NE: IR não encontrado na literatura; DP: Desvio padrão; Referências: ¹ Acree & Arn (2004); ² Sampaio *et al.* (2013); ³ Sampaio *et al.* (2011); ⁴ Sampaio *et al.* (2015); ⁵ Garruti *et al.* (2006) ⁶ Osawa *et al.* (2013); ⁷ Pherobase (2011).

a: Composto identificado através do espectro de massa e índice de retenção linear.

b: Composto tentativamente identificado somente através do espectro de massa.

ND: composto detectado apenas na coluna HP5-MS.

Alguns terpenos também foram encontrados em proporção significativa no óleo de semente de graviola. Entre eles, destaca-se o Nerolidol, representando aproximadamente 4,8% da área total do cromatograma. Trata-se de um agente aromatizante floral utilizado pelas indústrias alimentícias, e de grande interesse para a indústria de cosméticos em virtude de ser um fixador natural. Estudos recentes demonstraram que o composto também apresenta atividade antioxidante (NOGUEIRA NETO *et al.*, 2013).

Alguns compostos voláteis identificados no óleo de sementes de graviola do presente estudo, são usualmente oriundos da autooxidação lipídica, ou a ação de enzimas lipoxigenases. Entre eles destacam-se o hexanal, nonanal, heptanal, 2-heptenal, decenal dentre outros (FENNEMA *et al.*, 2010). No presente estudo, esses voláteis representaram aproximadamente 5% da área total do cromatograma. Estudos recentes conduzidos por Osawa *et al.* (2013), mostraram que vários desses compostos, produtos da oxidação lipídica, apresentam aroma descrito como óleo velho, óleo usado, óleo aquecido, óleo oxidado e ranço (Tabela 13).

Por sua vez, a análise da polpa industrializada da graviola revelou a presença de 44 compostos, dos quais 42 foram identificados com base em seus espectros de massas e seus índices de retenção linear em duas colunas: HP-5 e DB-WAX. Apenas 2 compostos não puderam ser identificados. Os compostos voláteis identificados com seus respectivos índices de retenção linear experimental (HP5-MS e DB-WAX) e de literatura, seus percentuais de área relativa e abundância no cromatograma, e a descrição de seus aromas obtidos na literatura científica, estão apresentados na Tabela 14.

Dos quarenta e dois compostos identificados, 18 foram ésteres, os quais se mostraram como a classe química de voláteis majoritária na polpa de graviola. Eles representaram aproximadamente 86% da área total do cromatograma, corroborando estudos anteriormente realizados por MacLeod & Pieres (1981), Iwaoka *et al.* (1993), Augusto *et al.* (2000), Márquez *et al.* (2011) e Cheong *et al.* (2011).

Das diversas classes químicas presentes na polpa industrializada de graviola, os compostos voláteis quantitativamente majoritários foram: o hex-2-enoato de metila, representando aproximadamente 31,5% da área total do cromatograma, o but-2-enoato de metila (~22%), o hexanoato de metila (~9,9%), o but-2-enoato de etila (~6,1%), o butanoato de metila (~5%) e o butanoato de etila (~3,5%). Observou-se assim uma grande

similaridade entre o perfil de voláteis presentes no óleo de semente da graviola, com aquele identificado na polpa industrializada da fruta: ambos apresentaram os ésteres como a classe química majoritária, assim como hex-2-enoato de metila, o but-2-enoato de etila, o but-2-enoato de metila e o hexanoato de metila como compostos majoritários. Todos esses voláteis majoritários foram associados em estudos anteriores (ACREE & ARN, 2004; GARRUTI *et al.*, 2006; SAMPAIO *et al.*, 2011; SAMPAIO *et al.*, 2013; SAMPAIO *et al.*, 2015; BIASOTO *et al.*, 2015) a odores agradáveis descritos como frutado, doce e flor.

Uma grande diferença entre a polpa industrializada de graviola e o óleo extraído de suas sementes, refere-se à baixa proporção de terpenos encontrados na polpa. Apenas 2 terpenos foram identificados na polpa, enquanto no óleo havia 10 terpenos, representando aproximadamente 9,7% da área total do cromatograma, com destaque para o Nerolidol, o qual apresenta notas de aroma floral e é muito valorizado pela indústria alimentícia e cosmética (Tabelas 13 e 14). Esses resultados são justificáveis, pois os terpenos são compostos de ocorrência natural em óleos, sendo utilizados como marcadores tanto para diferenciar os diferentes tipos de óleos, como a ocorrência de possíveis adulterações no produto (BAIL *et al.*, 2008).

Observa-se também na Tabela 14 que praticamente os mesmos aldeídos usualmente considerados produtos da oxidação lipídica, e que foram encontrados no óleo da semente (hexanal, nonanal, (2E,4E)-Nona-2,4-dienal, dec-2-enal, (E,E)-Deca-2,4-dienal e (E)-Dodec-2-enal) foram também identificados na polpa industrializada da fruta, inclusive em valores similares de % de área do cromatograma (Tabelas 13 e 14).

Hidrocarbonetos e cetonas também apresentaram-se como classes químicas minoritárias na polpa industrializada de graviola, assim como ocorreu no óleo da semente do fruto.

Finalmente, os álcoois se apresentaram em maior proporção na da polpa industrializada de graviola (~1,7% da área total do cromatograma) do que no óleo de sementes de graviola (~0,2%), possivelmente contribuindo com notas verde, grama e doce, para o aroma e sabor do suco.

Tabela 14 - Compostos voláteis identificados em polpa industrializada de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Ésteres							
Butanoato de metila ^a	753	725	991	989	4,96 (0,35)	4,83 (0,27)	Éter, fruta, doce, tutti- fruity ^{1,2}
But-2-enoato de metila ^a	771	756	1109	1094	21,98 (0,18)	20,70 (26,3)	-
Butanoato de etila ^a	808	800	1040	1042	3,53 (1,43)	4,77 (3,36)	Frutado, caju, abacaxi, morango ^{2,3}
But-2-enoato de etila ^a	843	843	1167	1169	6,08 (0,95)	11,40 (6,80)	Caju, fruta, doce ^{2,3}
Hexanoato de metila ^a	927	902	1191	1191	9,94 (3,42)	22,90 (6,77)	Frutado, fresco, doce ^{1,4}
Hex-3-enoato de metila ^a	940	933	1263	1253	0,39 (0,14)	0,98 (0,79)	-
Hex-2-enoato de metila ^a	968	939	1296	1272	31,48 (5,72)	85,7 (5,69)	-
Hexanoato de etila ^a	1003	1001	1238	1240	4,18 (1,28)	11,60 (0,93)	Fruta, flor, doce, caju, menta ^{1,2,5}
Hexa-2,4-dienoato de etila ^a	1117	1111	1435	1444	0,41 (0,01)	0,64 (0,31)	-
Hex-2-enoato de etila ^a	1046	1043	1346	1343	1,42 (0,34)	4,36 (0,30)	Frutado, doce ³
Benzoato de metila ^a	1090	1095	1622	1619	0,06 (0,01)	0,14 (0,01)	-
Octanoato de metila ^a	1127	1126	1394	1394	0,16 (0,05)	0,34 (0,21)	-
Butanoato de hexila ^a			1419	1419	0,09 (0,01)	0,10 (0,02)	-

Tabela 14 (Continuação) - Compostos voláteis identificados em polpa industrializada de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Ésteres							
Oct-2-enoato de metila ^a	1170	1151	1504	1487	0,86 (0,20)	1,73 (0,74)	-
2-metil-propanoato de 2-etil-3-hidróxi-hexila ^a	1357	1373	ND		ND	ND	-
3-fenil-prop-2-enoato de metila ^a	1372	1375	2068	2068	0,22 (0,04)	0,32 (0,10)	Mel ¹
Ftalato de diisobutila ^a	1880	1881					-
Total					85,76	170,51	
Aldeídos							
3-metil-butanal ^a	599	611	ND		ND	ND	-
Hexanal ^a			1086	1085	1,92 (2,23)	1,46 (0,15)	Gramma, erva, gordura, baunilha ^{1,2,3}
Hept-2-enal ^a			1326	1326	0,40 (0,43)	0,39 (0,04)	Gramma ¹
Nonanal ^a			1398	1397	0,55 (0,43)	0,58 (0,40)	Oxidado, óleo usado ⁶
Non-2-enal ^a			1537	1530	0,15 (0,14)	0,24 (0,13)	-
Dodec-2-enal ^a			1852	1865	0,63 (0,56)	0,83 (0,37)	Verde, gordura, doce ¹

Tabela 14 (Continuação) - Compostos voláteis identificados em polpa industrializada de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Aldeídos							
Dec-2-enal ^a			1644	1644	0,69 (0,58)	0,91 (0,04)	Sebo, graxa, óleo de máquina, sebo ^{1,6}
Nona-2,4-dienal ^a			1701	1701	0,08 (0,07)	0,12 (0,06)	-
Deca-2,4-dienal ^a			1809	1809	0,92 (1,20)	1,28 (0,15)	Assado, doce ⁶
Total					5,34	5,81	
Álcoois							
Etanol ^a			943	943	1,13 (0,71)	0,90 (0,004)	Doce ¹
Hex-3-en-1-ol ^a	854	852	ND		ND	ND	
Hexan-1-ol ^a	869	870	1364	1364	0,14 (0,04)	0,35 (0,25)	Resina, flor, grama, nozes cruas ¹
2-etil-hexan-1-ol ^a	1031	1031	ND		ND	ND	-

Tabela 14 (Continuação) - Compostos voláteis identificados em polpa industrializada de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Álcoois							
Linalol ^a	1099	1100	1555	1555	0,18 (0,10)	0,51 (0,04)	Flor, lavanda ¹
Heptan-1-ol ^a			1461	1461	0,11 (0,04)	0,20 (0,01)	Madeira, óleo ¹
Octan-1-ol ^a			1566	1566	0,12 (0,07)	0,22 (0,17)	Musgo, cogumelo ¹
Total					1,68	2,18	
Ácidos							
Ácido hexanóico ^a			1859	1858	0,98 (0,37)	1,14 (0,13)	Suor, fermentado, vinagre ^{1,5}
Ácido octanóico ^a			2076	2072	0,27 (0,15)	0,36 (0,07)	-
Ácido nonanóico ^a			2178	2178	0,31 (0,20)	0,41 (0,07)	Gramma, gordura ¹
Ácido n-hexadecanóico ^a			2893	2887	3,00 (2,99)	2,15 (1,21)	-
Total					4,56	4,06	

Tabela 14 (Continuação) - Compostos voláteis identificados em polpa industrializada de graviola, agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e abundância no cromatograma, e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Compostos	IR exp. HP5-MS	IR lit. HP5-MS	IR exp. DB-WAX	IR lit. DB-WAX	% Área DB-WAX (DP)	Abundância (10 ⁵) DB-WAX (DP)	Aroma
Terpenos							
D-Limoneno ^a	1024	1025	ND		ND	ND	Citros, menta ¹
Cariofileno ^a	1419	1419	ND		ND	ND	-
Total							
Hidrocarbonetos							
Triclorometano ^a	617	617	1023	1023	0,26 (0,23)	0,08 (0,003)	-
Estireno ^a			1259	1260	0,22 (0,21)	0,32 (0,22)	Balsâmico, gasolina, nozes fraco ¹
Total					0,49	0,40	
Cetona							
p-benzoquinona ^a	1471	1469	ND		ND	ND	-
Total							
Não identificados							
NI	1503		ND		ND	ND	-
NI			591		2,01 (2,81)	0,04 (0,02)	-
Total					2,01	0,04	

NI: composto não identificado; NE: IR não encontrado na literatura; Referências: ¹ Acree & Arn (2004); ² Sampaio *et al.* (2013); ³ Sampaio *et al.* (2011); ⁴ Sampaio *et al.* (2015); ⁵Garruti *et al.* (2006). a: Composto identificado através do espectro de massa e índice de retenção linear. ND: composto detectado apenas na coluna HP5-MS.

5.4. Caracterização sensorial

5.4.1. Perfil de aroma do óleo extraído das sementes de graviola

Foram gerados 7 termos para descrever as similaridades e diferenças entre os aromas das soluções contendo o óleo de semente de graviola (diluição 1,39 mL óleo/100 mL da solução de propilenoglicol) e a polpa aquosa do fruto (50 mL de polpa / 100 mL de solução aquosa). Por sua vez, foram gerados 11 termos para descrever as similaridades e diferenças entre a solução contendo o óleo de semente de graviola e aquelas contendo óleo comercial de semente de abóbora (diluição 0,98 mL óleo/100 mL da solução de propilenoglicol), e óleo comercial de semente de damasco (diluição 2,03 mL óleo/100 mL da solução de propilenoglicol).

Os termos descritivos gerados consensualmente pela equipe sensorial, bem como suas respectivas definições e referências utilizadas para o treinamento da equipe, estão apresentados no Apêndice B. A Ficha de avaliação descritiva do aroma das soluções de propilenoglicol contendo os óleos anteriormente citados pode ser encontrada no Apêndice C.

A Figura 24 apresenta o perfil de aroma da solução de óleo de graviola em propilenoglicol, comparativamente ao perfil de aroma da polpa de graviola preparada em solução aquosa. Observa-se que as duas soluções apresentaram as mesmas notas de aroma doce, cítrico, frutal e refrescante, porém as intensidades com que essas notas foram percebidas na solução contendo óleo foram significativamente inferiores ($p \leq 0,05$) àquelas percebidas na solução contendo a polpa da fruta (Figura 24, Tabela 15). A nota de aroma predominante na solução contendo óleo de semente de graviola foi “refrescante”, seguida pelas notas descritas como “doce”, “frutal”, “graviola” e “cítrico” (Figura 24, Tabela 15). Na polpa, como esperado, predominou o aroma de graviola, doce, frutal e cítrico.

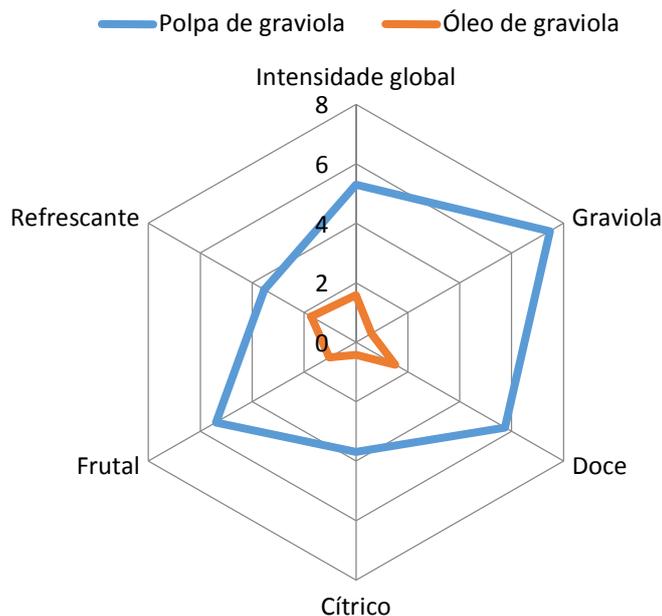


Figura 23 - Perfil sensorial de aroma de óleo de sementes de graviola diluído em propilenoglicol (diluição 1,39 mL óleo/100 mL de solução de propilenoglicol) e de polpa industrializada de graviola diluída em água (50 mL polpa/100 mL de solução).

Tabela 15 – Intensidades médias de notas aromáticas percebidas por equipe sensorial treinada em óleo de sementes de graviola diluído em propilenoglicol (diluição 1,39 mL óleo/100 mL de solução de propilenoglicol) e em polpa industrializada de graviola diluída em água (50 mL polpa/100 mL de solução) (n = 8 julgadores).

Aroma	Polpa de graviola	Óleo de graviola
Intensidade	5,3 ^a	1,6 ^b
Graviola	7,5 ^a	0,6 ^b
Doce	5,7 ^a	1,5 ^b
Cítrico	3,6 ^a	0,4 ^b
Frutal	5,4 ^a	1,0 ^b
Refrescante	3,4 ^a	1,7 ^b

* Letras diferentes na mesma coluna evidenciam diferenças significativas entre as médias pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A diferença entre o perfil de aroma da polpa e do óleo extraído das sementes da fruta pode ser atribuída à diferença entre o perfil de compostos voláteis presentes na polpa

e aqueles identificados no óleo das sementes. Nota-se nas tabelas 13 e 14 que os ésteres, voláteis usualmente associados a notas aromáticas frutais, encontravam-se em maior proporção na polpa da graviola, onde eles representaram ~86% da área total do cromatograma, do que no óleo das sementes do fruto, onde eles representaram ~67% do cromatograma. Isso explica pelo menos em parte, a maior intensidade de aroma característico de graviola percebido pela equipe sensorial na polpa diluída do fruto.

O óleo de graviola apresentou maior proporção de terpenos (9,7% do cromatograma) que a polpa (onde não puderam ser detectados na coluna DB-Wax); e estes voláteis usualmente apresentam aroma frutal ou floral, como o Nerolidol identificados no óleo das sementes de graviola (Tabela 13). No entanto, é possível verificar na Tabela 13 que a maior parte dos terpenos do óleo de graviola, foram descritos em trabalhos anteriores (ACREE & ARN, 2004; PHEROBASE, 2011) como possuindo aroma similar a madeira, herbáceo ou chá. Este é o caso do α -Curcumeno, do β -Bisaboleno, do β -sesquifilandro, do α -Farneceno, e do trans- α -Bergamoteno. Isso justifica o fato dos terpenos aparentemente não terem representado uma grande contribuição para aumentar o aroma frutal ou floral do óleo de graviola.

Finalmente, a leve nota aromática percebida pela equipe sensorial no óleo da semente da graviola, e descritas como “óleo aquecido” muito possivelmente foi gerada pela presença de aldeídos usualmente formados por autoxidação lipídica e/ou pela ação de lipoxigenases, como hexanal, nonanal, Hept-2-enal, Dec-2-enal, (2E,4E)-Nona-2,4-dienal, entre outros (BELITZ *et al.*, 2009). Enquanto no óleo das sementes eles representavam ~7,8% da área total do cromatograma, na polpa diluída de graviola eles representavam apenas ~1,7% do cromatograma. Outros compostos de aroma desagradável como os ácidos, também estavam presentes em proporção muito maior no óleo das sementes, onde eles representavam ~8% do cromatograma, do que na polpa diluída do fruto, onde eles constituíam ~4,6% do cromatograma, contribuindo para a obtenção de um perfil de aroma do óleo de sementes de graviola, bastante distinto daquele encontrado na polpa.

Na figura 25, estão apresentados o perfil de aroma das soluções de óleo de sementes de graviola, de sementes de abóbora e de sementes de damasco, todos diluídos em propilenoglicol.

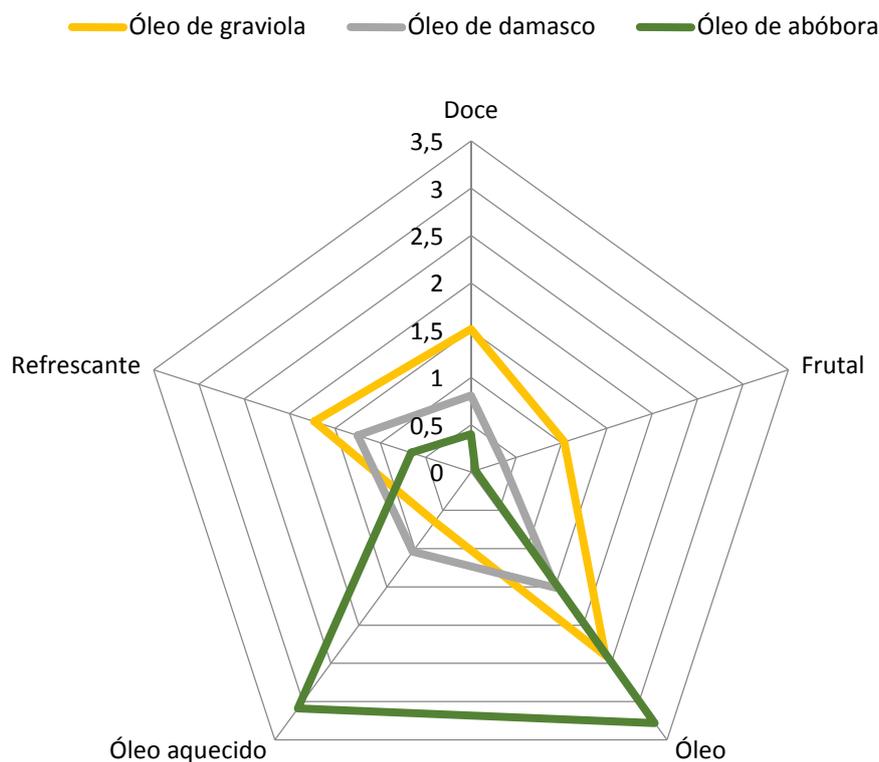


Figura 24 – Perfil sensorial de aroma de soluções de propilenoglicol contendo óleo de sementes de graviola (diluição 1,39 mL óleo/100 mL de solução de propilenoglicol), óleo de sementes de abóbora (0,98 mL /100mL) e óleo de sementes de damasco (2,03 mL /100 mLde solução de propilenoglicol).

Nota-se na Figura 25 e na Tabela 16, uma maior similaridade entre a solução contendo o óleo de sementes de graviola e aquela contendo o óleo de sementes de damasco. Ainda assim, essas duas soluções diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) com relação à nota de aroma frutal, para a qual a solução de óleo de graviola em propilenoglicol apresentou maior intensidade. Portanto, ainda que em baixa intensidade, o óleo de sementes de graviola apresentou notas aromáticas que lembram o perfil sensorial do fruto, e o distinguiram de óleos comerciais obtidos de sementes de damasco e abóbora. Isso pode ser atribuído ao fato do óleo de sementes de graviola apresentar um perfil de voláteis bastante similar àquele presente na polpa do fruto, onde predominam os ésteres, ainda que em menor proporção que aquela encontrada na polpa do fruto (Tabelas 13 e 14).

Tabela 16 – Intensidades médias de notas aromáticas percebidas por equipe sensorial treinada em soluções de propilenoglicol formuladas com óleo de sementes de graviola (diluição 1,39 mL óleo/100 mL de solução de propilenoglicol), óleo de sementes de abóbora (0,98 mL /100mL) e óleo de sementes de damasco (2,03 mL /100 mLde solução de propilenoglicol) (n = 8 julgadores).

Aroma	Óleo de graviola	Óleo de damasco	Óleo de abóbora
Doce	1,5 ^a	0,81 ^{ab}	0,40 ^b
Frutal	1,0 ^a	0,35 ^b	0,05 ^c
Óleo	2,4 ^{ab}	1,51 ^b	3,28 ^a
Óleo aquecido	0,67 ^b	1,04 ^b	3,09 ^a
Refrescante	1,73 ^a	1,25 ^{ab}	0,66 ^b

* Letras diferentes na mesma coluna evidenciam diferenças significativas entre as médias pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Por sua vez, a solução de propilenoglicol contendo o óleo de sementes de abóbora, de alto consumo em alguns países Europeus como a Eslovênia, Croácia e Hungria, apresentou um perfil sensorial bem distinto das soluções contendo os demais óleos. A solução contendo o óleo de sementes de abóbora distinguiu-se dos demais óleos, por apresentar intensidade significativamente maior ($p \leq 0,05$) da nota aromática descrita como “óleo aquecido”. Por sua vez, a solução contendo óleo de abóbora apresentou intensidades significativamente menores ($p \leq 0,05$) de aroma “frutal” e “refrescante” que aquelas encontradas na solução contendo óleo de graviola.

De um modo geral, os resultados acima demonstram que o óleo extraído por prensagem a frio das sementes de graviola apresenta um perfil de aroma onde predomina o aroma de “óleo”, e não de “graviola”. Ainda assim, quando comparado a óleos comerciais obtidos de sementes de abóbora e damasco, o óleo de semente de graviola distingue-se dos demais por apresentar maior intensidade de aroma frutal, nota considerada agradável pelos consumidores dessa fruta e de seus derivados. A solução

formulada com óleo de semente de graviola apresentou baixa intensidade de aromas usualmente considerados indesejáveis, como óleo aquecido. Esses resultados, favorecem o uso desse óleo tanto pela indústria cosmética, como na culinária, caso venha a ser comprovada a sua segurança para consumo humano.

6. Conclusões

De um modo geral, os resultados do presente estudo indicaram que a extração de óleo de sementes oriundas dos resíduos do processamento da graviola é viável, apresenta rendimento compatível com os métodos de extração mecânica, gera um produto com poder odorífero muito superior à polpa, e com perfil de compostos voláteis similar à polpa de graviola, ou seja, rico em ésteres, e tendo o hex-2-enoato de metila, o but-2-enoato de etila, o but-2-enoato de metila e o hexanoato de metila como compostos majoritários. Como usualmente verificado em óleos extraídos de sementes, os terpenos formaram a segunda classe química majoritária no óleo da semente de graviola, porém representaram compostos minoritários na polpa. Entre eles, destacou-se como volátil majoritário, o Nerolidol, composto com atividade antioxidante, e um agente aromatizante floral utilizado pelas indústrias alimentícias, e de grande interesse para a indústria de cosméticos em virtude de ser um fixador natural.

O óleo de semente de graviola apresentou índice de saponificação elevado, comparável ao óleo e à estearina de palma, o que sugere uso potencial do mesmo pela indústria de cosméticos e produtos de higiene, em sabonetes e xampus. O índice de acidez e o índice de peróxidos do óleo de sementes de graviola mostraram-se inferiores aos valores máximos admitidos para óleos comestíveis extraídos por prensagem a frio.

O óleo extraído das sementes de graviola apresentou um perfil sensorial bastante distinto daquele percebido na polpa, havendo a predominância de um aroma de “óleo”, e não de “graviola” no produto. Mas quando comparado a óleos comerciais de sementes de abóbora e damasco, todos diluídos em soluções de propilenoglicol, o óleo de semente de graviola distinguiu-se dos demais por apresentar maior intensidade de aroma cítrico, frutal e graviola, notas que geralmente agradam aos consumidores. O produto apresentou menor intensidade de aromas usualmente considerados indesejáveis, como ranço e óleo aquecido. Os resultados obtidos no presente estudo, recomendam o uso do óleo de semente de graviola tanto pela indústria cosmética, como na culinária, caso venha a ser comprovada a sua segurança para consumo humano.

7. Referências Bibliográficas

ABUD, A.K.; NARAIN, N. Incorporação da farinha de resíduo do processamento de polpa de fruta em biscoitos: uma alternativa de combate ao desperdício. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, n. 4, p. 257-265, 2009.

ACREE, T. E.; ARN, H. Flavornet – Gas chromatography-olfactometry (CG-O) of natural products. New York State Agricultural Experiment Station. Cornell (EUA): Cornell University. Ano 2004. Disponível em: <<http://www.flavornet.org/>>. Acesso em: out. 2013.

ADAB. Agência Estadual de Defesa Agropecuária da Bahia. **Programa de manejo integrado das pragas das anonáceas**. Disponível em: <<http://www.adab.ba.gov.br>>. Acesso em: 12 nov. 2013.

AFOLABI, I. S. Chemical qualities of oils from some fresh and market vegetable crops within Kwara State of Nigeria. **Biokemistri**, v. 20, n. 2, p. 71-75, dec. 2008.

AKBAR.,E., YAAKOB, Z., KAMARUDIN, S.K., ISMAIL, M., SALIMON, J. Characteristic and composition of JatrophaCurcas oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock. European. **Journal Scientific Research**, v. 29, n. 3, p. 396–403, 2009.

AKINHANMI, T. F.; ATASIE, V. N.; AKINTOKUN, P. O. Chemical composition and physicochemical properties of cashew nut (*Anacardium occidentale*) oil and cashew nut shell liquid. **Journal of Agricultural, Food, and Environmental Sciences**, v. 2, n. 1, 2008.

ALBUQUERQUE, C. Aproveitamento de resíduos traz ganhos econômicos e sociais. USP, Ano 2009 Online. Disponível em: <<http://www.bv.fapesp.br/namidia/noticia/31251/aproveitamento-residuos-traz-ganhoseconomicos/>>. Acesso em: 17 abr. 2013.

ALEXANDRINO, A. M.; DE FARIA, H. G.; SOUZA, C. G. M.; PERALTA, R. M. Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus* (Jack:Fr). *Ciênc. Tecnol. Aliment*, v. 27, n. 2, p. 364-368, abr.-jun. 2007.

ANASTASOPOULOS, E.; KALOGEROPOULOS, N.; KALIORA, A. C.; FALIREA, A.; Kamvissis, V. N.; ANDRIKOPOULOS, N. K. Quality characteristics and antioxidants of Mavrolia cv. virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc*, v. 89, p. 253–259, 2012.

ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA. Santa Cruz do Sul: Gazeta Santa Cruz, 2013. 136 p.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC international**. 19th ed. Maryland, Estados Unidos: AOAC International, 2012. 2610 p.

AQUINO, L.P; BORGES, S.V.; QUEIROZ, F.; ANTONIASSI, R.; CIRILLO, M.A. Extraction of oil from pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) using several solvents and their mixtures. *Grasas y Aceites*, v.62, n. 3, p.245-252, 2011.

ASTM. American Society for Testing and Materials Committee E-18 on Sensory Evaluation of Materials and Products. **Guidelines for the selection and training of sensory panel members**. In: ASTM. Special Technical Publication 758, West Conshohocken, PA: ASTM International, 1981, p. 5-25.

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

AWAN, J. A.; KAR. A.; UDOUDOH, P. J. Preliminary studies on the seeds of *Annona muricata* Linn. *Plant Foods Hum. Nutr.*, v. 30, p. 163-168, 1980.

AYRANCI, G. Effect of the Moisture Content of Selected Foods on the Stability of Olive Oil During Frying. **Food Science & Technology**, v. 27, n. 1, p. 98-99, 1994.

AZAR, P. A.; NEKOEI, M.; LARIJANI, K.; BAHRAMINASAB, S. Chemical composition of the essential oils of *Citrus sinensis* cv. *Valencia* and a quantitative structure–retention relationship study for the prediction of retention indices by multiple linear regression. **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 76, n. 12, p. 1627–1637, 2011.

BADINGS, H. T.; DE JONG, C; DOOPER, R. P. M; DE NIJIS, R. C. M. Rapid analysis of volatile compounds in food products by purge-and-cold trapping/capillary gas chromatography. In: ADDA, J (Ed). **Progress in flavor research**. Amsterdã: Elsevier, p. 523-532, 1984.

BAIL, S.; STUEBIGER, G.; KRIST, S.; UNTERWEGER H.; BUCHBAUER, G. Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 108, p. 1122–1132, 2008.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food chemistry**. 4rd. ed. Heidelberg: Springer, 2004. 1070 p.

BIASOTO, A. C. T. **Dinâmica da perda e formação de compostos voláteis durante a concentração de suco de caju (*Anacardium occidentale* L.) e impacto sobre o perfil sensorial da bebida**. 2013. 174 p. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2013.

BIASOTO, A. C. T.; SAMPAIO, K. L.; MARQUES, E. J. N.; DA SILVA, M. A. A. P. Dynamics of the loss and emergence of volatile compounds during the concentration of cashew apple juice (*Anacardium occidentale* L.) and the impact on juice sensory quality. **Food Research International**, v. 69, p. 224-234, 2015.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Quím. Nova**, v. 32, n. 3, p. 588–594, 2009.

BRAGA SOBRINHO, R. Potencial de exploração de anonáceas no Nordeste do Brasil. In: SEMANA DA FRUTICULTURA, FLORICULTURA E AGROINDÚSTRIA, 17., 2010, Fortaleza. **Anais...Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical**, 2010. 27 p.

CAETANO, A. C. da S.; MELO, E. A.; LIMA, V. L. A. G.; MACIEL, M. I. S.; ARAÚJO, C. R. de. Extração de antioxidantes de resíduos agroindustriais de acerola. **Braz. J. Food Technol.**, v. 12, n. 2, p. 155-160, abr./jun. 2009

CANUTO, K. M.; GARRUTI, D. S.; MAGALHÃES, H. C. R. Microextração em fase sólida: método analítico prático para extração de compostos voláteis de frutas. **Comunicado Técnico**, Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, n. 166, p. 1-5, 2011.

CARASEK, E.; PAWLISZYN, J. Screening of tropical fruit volatile compounds using solid-phase microextraction (SPME) fibers and internally cooled SPME fiber. **Journal Agricultura Food Chemistry**, v.54, p.8688–8696, 2006.

CARVALHO, E. A.; MELO NETO, B. A. de; HOLSCHUH, H. J.; FRANCO, M. SACRAMENTO, C. K. do. Extração e caracterização de pectinametilsterase (PME) de resíduos agroindustriais de abacaxi ‘Pérola’. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 33, n. 6, p. 2257-2266, nov./dez. 2012.

CEAGESP. Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP). **Cotação preço no atacado**. São Paulo, dez. 2013. Disponível em: <<http://www.ceagesp.gov.br/cotacoes>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

CEASA-ES. Centrais de Abastecimento do Espírito Santo S.A. **Boletim Diário de Preços**. Vitória, dez. 2013. Disponível em:<[http://www.ceasa.es.gov.br/? cat=5](http://www.ceasa.es.gov.br/?cat=5)>. Acesso em: 21 jan. 2014.

CEASA-PA. Centrais de Abastecimento do Pará S.A. **Cotação de preços**. Belém, dez. 2013. Disponível em: <<http://ceasa.pa.gov.br>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

CEASA-PE. Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco. **Cotação diária de preços** CEASA-PE. Recife, dez. 2013. Disponível em: <<http://www.ceasape.org.br/verCotacao.php?tipo=frutas>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

CEASA-PR. Centrais de Abastecimento do Paraná Secretaria de Agricultura e do Abastecimento do Paraná. **Cotação de Preços**. Curitiba, dez. 2013. Disponível em: <<http://www.ceasa.pr.gov.br>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

CEASA-RN. Centrais de Abastecimento do Rio Grande do Norte. **Cotação de preço**. Natal, dez. 2013. Disponível em: <<http://www.ceasa.rn.gov.br/pesquisaMercadoDia.asp#>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

CEASA-RS. Centrais de Abastecimento do Rio Grande do Sul. **Cotações**. Porto Alegre, dez. 2013. Disponível em: <<http://www.ceasars.com.br/cotacoes&dia=27&mes=12&ano=2013>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

CHEONG, K. W.; TAN, C. P.; MIRHOSSEINI, H.; CHIN, S. T.; MAN, Y. B. C.; HAMID, N. S. A.; OSMAN, A.; BASRI, M. Optimization of equilibrium headspace analysis of volatile flavor compounds of malaysian soursop (*Annona muricata*): Comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS). **Food Chemistry**, v. 125, p. 1481-1489, 2011.

CHITARRA, Maria Isabel Fernandes; CHITARRA, Admilson Bosco. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed. rev. e ampl. Lavras, MG: UFLA, 2005. 783 p.

CITRUS BRASIL. Laranja *in natura*. Disponível em: <<http://citrusbrasil.site40.net/index.php?pagina=produtos>>. Acesso em: 17 abr. 2013.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (FAO/WHO). Codex standards for named vegetable oils, **CODEX STAN 210** (revision 2008). Disponível em: <http://www.codexalimentarius.org/input/download/standards/336/CXS_210e.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2014.

_____. CODEX standard for olive oils and olive pomace oils, **CODEX STAN 33** (revision 1981). Disponível em: <http://www.codexalimentarius.org/input/download/standards/88/CXS_033e.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2014.

COMTRADE. United Nations Commodity Trade Statistics Database. Organização das Nações Unidas (ONU). Disponível em: <<http://comtrade.un.org/pb/CommodityPagesNew.aspx?y=2012>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

CRAVEIRO, Afrânio Aragão; QUEIROZ, Danilo Caldas de. Óleos essenciais e química fina. **Quím. Nova**, v. 16, n. 3, p. 224-228, 1993.

DAMÁSIO, M. H.; COSTELL, E. Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 165-178, 1991.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DI GIACOMO, A & DI GIACOMO. G. Essential oil production. Ed. Di Giacomo, A.; Di Giacomo G. In: **Citrus: The genus citrus**. London: Taylor & Francis, p. 114- 146, 2002.

EBAL. Empresa Baiana de Alimentos. Boletim Mensal Estatísticas de Produtos Agrícolas Comercializados na CEASA. Salvador, dez. 2013. Disponível em: <http://www.ebal.ba.gov.br/novagestao/arq/ceasa_BoletimMensal_2013-12.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2014.

_____. Boletim Mensal Estatísticas de Produtos Agrícolas Comercializados na CEASA. Salvador, dez. 2014. Disponível em: <http://www.ebal.ba.gov.br/novagestao/arq/ceasa_BoletimMensal_2014-12.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2015.

ELIAS, M. N.; COSTA, T. M. B.; NAVARRO, A. M.; MASSAFERA, G. Avaliação da qualidade do azeite de oliva extra virgem comercializado em Ribeirão Preto – SP. **Nutrire**, v. 32, n. Suplemento (9º Congresso Nacional da SBAN), p.134-134, 2007.

EMPASA. Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviços Agrícolas. Cotação de preços. João Pessoa, dez. 2013. Disponível em: <<http://www.empasa.pb.gov.br>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

ETTRE, L. S. The kováts retention index system. **Analytical Chemistry**, v.36, p.31-41, 1964.

FAO Statistical Yearbook 2013. World Food and Agriculture. Rome: FAO, 2013. 289 p.

FASAKIN, A. O.; FEHINTOLA, E. O.; OBIJOLE, O. A.; OSENI, O. A. Composition analyses of the seed of sour sop, *Annona muricata* L., as a potential animal feed supplement. **Scientific Research and Essay**, v. 3, n. 10, p. 521-523, oct. 2008.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de alimentos de Fennema**. 4ª edição: editora Artmed, 2010.

FERHAT, M. A.; MEKLATI, B. Y.; SMADJA, J.; CHEMAT, F. An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. **Journal of Chromatography A**, v. 1112, n.1, p.121–126, 2006.

FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá: Aproveitamento das sementes. **Revista Brasileira Fruticultura**, v. 26, n. 1, p. 101-102, 2004.

FERREIRA-LEITÃO V.; GOTTSCHALK, L. F.; FERRARA, M.A.; NEPOMUCENO, A.L.; MOLINARI, H.B.C.; BOM, E.P.S. Biomass residues in Brazil: availability and potential uses. **Waste Biomass Valor**, v.1, n.1, p. 65-76, 2010.

FRANCO, M. R.; RODRIGUES-AMAYA, D. B. Trapping of soursop (*Annona muricata*) juice volatiles on porapak Q by suction. **Journal of Science of Food Agriculture**, v. 34, p.293-299, 1983.

FRANZ, C. M. Essential oil research: past, present and future. **Flavour Fragr. J.**, v. 25, p. 112–113, 2010.

FREITAS, A. L.G. E.; VILASBOAS, F. S.; PIRES, M. M.; JOSÉ, A. R. S. Caracterização da produção e do mercado da graviola (*Annona muricata* L.) no estado da Bahia. **Informações Econômicas**, v. 43, n. 3, maio/jun. 2013.

GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; APARICIO-RUIZ, R.; APARICIO, R. Virgin olive oil - Chemical implications on quality and health. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 110, p. 602–607, 2008.

GARRUTI, D. S.; FRANCO, M. R. B. ; DA SILVA, M. A. A. P. ; JANZANTTI, N. ; ALVES, G. L. Assessment of aroma impact compounds in a cashew apple-based alcoholic beverage by GC-MS and GColfactometry..**Food Science and Technology / Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie**, v. 39, n.4, p. 372-377, 2006.

GARRUTI, D. S.; FRANCO, M. R. B.; Da SILVA, M. A. A. P.; JANZANTI, N. S.; ALVES, G. L. Evaluation of volatile flavour compounds from cashew apple (*Anacardium occidentale* L) juice by the Osme gas chromatography/ olfatometry technique. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, n.14, p. 1455-1462, 2003.

GODEFROOT, M.; SANDRA, P.; VERZELE, M. New improved method for quantitative essential oil analysis. **Journal of Chromatography**, v. 203, p. 325–335, 1981.

GOMES, Pimentel. **Fruticultura brasileira**. [13. ed.]. São Paulo: Nobel, 2007. 446 p.

GONZALEZ, C.; RESA, J. M.; LANZ, J.; IGLESIAS, M.; GOENAGAL, J. M. Measurements of Density and Refractive Index of Soybean Oil + Short Aliphatic Alcohols. **International Journal of Thermophysics**, v. 27, n. 5, p. 1463-1481, sep. 2006.

HOSNI, K.; ZAHEAD, N.; CHIEF, R.; ABID, I.; MEDFEI, W.; KALLEL, M.; BRAHIN, N. B.; SEBEI, H. Composition of peel essential oils from four selected Tunisian Citrus species: Evidence for the genotypic influence. **Food Chemistry**, v.123, n.4, p. 1098-1104, 2010.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção agrícola municipal 2010. Disponível em: < http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2010/PAM_2010_Publicacao_completa.pdf >. Acesso em: 28 nov. 2013.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª ed. 1ª ed. digital. São Paulo, 2008. 1020 p.

IDERAL. INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO RURAL E ABASTECIMENTO DE ALAGOAS. Cotação diária de preço. Maceió, dez. 2013. Disponível em: <<http://www.ideral.al.gov.br/abastecimento/cotacao-diaria-de-preco/2013-1/dezembro/27%20Dez%2013.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

INFANTE, J.; SELANI, M. M.; TOLEDO, N. M. V. de; SILVEIRA-DINIZ, M. F.; ALENCAR, S. M. de; SPOTO, M. H. F. Atividade antioxidante de resíduos agroindustriais de frutas tropicais. **Alim. Nutr. Braz. J. Food Nutr.**, Araraquara, v. 24, n. 1, p. 87-91, jan./mar. 2013.

IWAOKA, W. T.; ZHANG, X.; HAMILTON, R. A.; CHIA, C. L.; TANG, C. S. Identifying volatiles in soursop and comparing their changing profiles during ripening. **HortScience**, v. 28, p. 817–819, 1993.

JALES, K. A.; MAIA, G. A.; GARRUTI, D. S.; SOUZA NETO, M. A.; JANZANTTI, N. S.; FRANCO, M. R. B. Evaluacion de los compuestos odoriferos del jugo de maracaya amarillo por GC-MS y GC-O (OSME). **Noticias técnicas del laboratorio**, v. 3, p. 1-3, 2005.

JENNINGS, W.G.; SHIBAMOTO, T. **Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography**. San Francisco Academic Press, 1980, 472 p.

JERÔNIMO, C. E. M. Gestão agroindustrial: pontos críticos de controle ambiental no beneficiamento de frutas. **Revista de Administração de Roraima**, Ed. 2, v. 2, p 70 - 77, 2º sem. Boa Vista, 2012

JORDÁN, M.J.; GOODNER, K.L.; SHAW, P.E. Characterization of the aromatic profile in aqueous essence and fruit juice of yellow passion fruit (*Passiflora edulis* Sims F. *Flavicarpa* Degener) by GC-MS and GC/O. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, p.1523-1528; 2002.

KARAK, N. **Vegetable Oil-Based Polymers: Properties, Processing and Applications**. Cambridge: Woodhead, 2012. 328 p.

KIMBONGUILA, A.; NZIKOU, J. M.; MATOS, L.; LOUMOUAMOU, B.; NDANGUI, C. B.; PAMBOU-TOBI, N. P. G.; ABENA, A. A.; SILOU, T.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Proximate Composition and Physicochemical Properties on the Seeds and Oil of *Annona muricata* grown In Congo-Brazzaville. **Research Journal of Environmental and Earth Sciences**, v. 2, n. 1, p. 13-18, 2010.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, set./out., 2005.

KUNTOM, A.; SPITZ, L. **Comparison of palm and tallow based soaps: specification, formulations and performance.** In: SPITZ, L. (Ed.). Soaps, Detergents, Oleochemicals and Personal Care Products. Champaign: AOCS Publishing, 2004. 34p.

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE).** São Carlos: RiMa, 2004. 96 p.

LEÃO, K. M. M.; CASTRO, A. A.; SILVA, G. F.; DA SILVA, M.A.A.P. Caracterização e avaliação do potencial de aproveitamento dos resíduos agroindustriais de maracujá (*Passiflora edulis*) e graviola (*Annona muricata* L.). In: XXIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2012, Campinas. Livro de Resumos do XXIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2012. v. 1. p. 1-1.

LEÃO, K. M. M.; SAMPAIO, K. L.; PAGANI, A. A. C.; SILVA, M. A. A. P. da. Odor potency, aroma profile and volatiles composition of cold pressed oil from industrial passion fruit residues. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 280-286, 2014.

LIKENS, S. T.; NICKERSON, G. B. Detection of Certain Hop Oil Constituents in Brewing Products. **Am. Soc. Brew Chem**, v. 22, p. 5-13, 1964.

LOVE, K; PAULL, R. E. Soursop. **Fruit and Nuts**, Hawaii, n. 22, p. 1-6, 2011.

MACLEAD, A. J.; PIERIS, N. M. Volatile Flavor Components of Soursop (*Annona muricata*). **J. Agric. Food Chem.**, v. 29, p. 488-490, 1981.

MALACRIDA, C.R.; JORGE, N. Yellow passion fruit seed oil (*Passiflora edulis* f. flavicarpa): Physical and chemical characteristics. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 55, n. 1, p. 127-134, 2012.

MALACRIDA, C.R.; KIMURA, M.; JORGE, N. Characterization of a high oleic oil extracted from papaya (*Carica papaya* L.) seeds. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 4, p. 929-934, 2011.

MÁRQUEZ, C. J.; JIMENEZ, A. M.; OSORIO, C.; CARTAGENA, J. R. Volatile compounds during the ripening of Colombian soursop (*Annona muricata* L. cv. Elita). **Revista de la Facultad de Química Farmacéutica**, v. 18, n. 3, p. 245-250, 2011.

MATTHÄUS, B. Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight? **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 110, p. 645–650, 2008.

MATZ, S. A. **Chemistry and technology of cereals as food and feed**. New York: AVI Publishing Company Inc., 1991. 752 p.

MDIC. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio. Secretaria de Comércio Exterior – SECEX. Base de dados ALICE-Web. Disponível em: <<http://aliceweb2.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 20 jan. 2014.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques**. Boca Raton, USA: CRC Press/Taylor & Francis, 2007. 448p.

MENDONÇA, L. M. V. L.; CONCEIÇÃO, A.; PIEDADE, J.; CARVALHO, V. D.; THEODORO, V. C. A. Caracterização da composição química e do rendimento dos resíduos industriais do limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n.4, p. 870-874, 2006.

MENEZES, C. S. **Resíduos gerados nas agroindústrias da microrregião de Propriá e as práticas de gestão ambiental adotadas**. 2006. 146 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Núcleo de Pós-graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Programa Regional de Desenvolvimento e Meio Ambiente. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2006.

MORETTO, Eliane; FETT, Roseane. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

MOSKOWITZ, H. R. **Product testing and sensory evaluation of foods**. Wesport: Food & Nutrition Press, 1983, 605p.

_____. Ratio scales of sugar sweetness. **Perception & Psychophysics**, v. 7, n.5, p. 315-320, 1970.

NAVARRETE, C.; GIL, J.; DURANGO, D.; GARCIA, C. Extracción y caracterización del aceite esencial de manarina obtenido de residuos agroindustriales. **Dyna**, v. 77, n. 162, p. 85-92, jun. 2010.

NOGUEIRA NETO, J. D.; SOUSA, D. P.; FREITAS, R. M. Avaliação do potencial antioxidante *in vitro* do nerolidol. **Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.**, v. 34, n. 1, p. 125-130, 2013.

NYAM, K. L.; CAN, C. P.; LAI, O. M.; LONG, K.; CHE MAN, Y. B. Physicochemical properties and bioactive compounds of selected seed oils. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 1396-1403, 2009.

OBASI, N. A.; UKADILONU, J.; EBERECHUKWU, E.; AKUBUGWO, E. I.; OKORIE, U. C. Proximate composition, extraction, characterization and comparative assessment of coconut (*Cocos nucifera*) and melon (*Colocynthis citrullus*) seeds and seeds oil. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, v. 15, n. 1, p. 1-9, 2012.

OKPOKWASILI, G. C.; MOLOKWU, C. N. Yeast and mould contaminants of vegetable oils. **Bioresource Technology**, v. 57, p. 245-249, 1996.

OLIVEIRA, L. C.; SANTOS, J. A. B.; NARAIN, N.; FONTES, A. S. F.; CAMPOS, R. S. S.; SOUZA, T. L. Caracterização e extração de compostos voláteis de resíduos do processamento de maracujá (*Passiflora edulis* Sims f.*flavicarpa* Degener). **Ciência Rural**, Santa Maria, v.42, n.12, dez, 2012.

OLIVEIRA, M. A. S. **Graviola**. Produção: aspectos técnicos. Embrapa Cerrados. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2001. 78 p.

ONIMAWO, I. A. Proximate composition and selected physicochemical properties of the seed, pulp and oil of sour sop (*Annona muricata*). **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 57, p. 165-171, 2002.

ORDÁN, M.J.; GOODNER, K.L.; SHAW, P.E. Characterization of the aromatic profile in aqueous essence and fruit juice of yellow passion fruit (*Passiflora edulis* Sims F. *Flavicarpa* Degener) by GC-MS and GC/O. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, n.6, p.1523-1528; 2002.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; Da SILVA, M. A. A. P. Odor Significance of the Volatiles Formed During Deep-Frying With Palm Olein. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 2, p. 183-189, 2013.

OYELEKE, G.O.; AFOLABI, O.; OLAYIWOLA, O.A. ADETORO, R.O. Oil Quality Characteristics and Effects of Temperature Variations on Some Functional Properties of Horse Eye (*Dioclea reflexa*) Seed Flour. **IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 2, n. 2, p. 38-42, nov. - dec. 2012.

OYENUGA, V. A. **Nigeria's Foods and Feeding-Stuffs: Their Chemistry and Nutritive value**. Ibadan: Ibadan University press, 1978. 99 p.

PAIVA, A. P.; BARCELOS, M. F. P.; PEREIRA, J. A. R.; FERREIRA, E. B.; SANTOS, L. dos; KOTOVICZ, V.; BARANA, A. C.; ALMEIDA, M. M. de. Utilização de resíduos agroindustriais para produção de amiloglucosidase por *Aspergillus awamori*. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 6, n. 1, p. 655-664, 2012.

PAWLISZYN, J. Theory of solid-phase microextraction. **J. Chromatogr. Sci.**, v. 38, n. 7, p. 270-278, 2000.

PHEROBASE (2011). Disponível em: <www.pherobase.com/database/kovats/kovatsindex.php>. Acesso em: Março de 2013.

PINTO, A. C. Q.; SILVA, E. M. **A cultura da graviola**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro de Pesquisa Agropecuária dos Cerrados – Brasília: Embrapa-SPI, 1995. 106 p.

PLUTOWSKA, B.; WARDENCKI, W. Aromagrams – aromatic profile in the appreciation of food quality. **Food Chemistry**, v. 101, p. 845-872, 2007.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

RAMADHAS, A.S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, p. 335–34, 2005.

REINECCIUS, G. **Flavor chemistry and technology**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. 489p.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; AMANTE, E. R. Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 4, p. 606-614, 2012.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2. ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 358 p.

ROMBAUT, N. R.; SAVOIRE, B.; THOMASSETB, J.; CASTELLO, E. V.; HECKE, J. L. L. Optimization of oil yield and oil total phenolic content during grape seed cold screw pressing. **Industrial Crops and Products**, v. 63, p. 26-33, 2015.

SAMPAIO, K. L.; BIASOTO, A. C. T.; DA SILVA, M. A. A. P. Comparison of techniques for the isolation of volatiles from cashew apple juice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 2, p. 299-312, 2015.

SAMPAIO, K.L.; BIASOTO, A.C. T., NASCIMENTO E.J.M; CALDAS E.A.B.; DA SILVA, M.A.A.P. Dynamics of the recovery of aroma volatile compounds during the concentration of cashew apple juice (*Anacardium occidentale* L.). **Food Research International**, v. 51, n.1., p. 335-343, 2013.

SAMPAIO, K.L.; GARRUTI, D.S.; FRANCO, M.R.; JANZANTTI, N.S.; DA SILVA, M.A.A.P. Aroma volatiles recovered in the water phase of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) juice during concentration. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, n.10, p. 1801-1809, 2011.

SANTOS, L. dos; KOTOVICZ, V; BARANA, A. C.; ALMEIDA, M. M. de. Utilização de resíduos agroindustriais para produção de amiloglucosidase por *Aspergillus awamori*. **Rev. Bras. de Tec. Agroind.** Paraná, v. 6, n. 1, p. 655- 664, 2012.

SAVOIRE, R.; LANOISELLÉ, J.-L.; VOROBIEV, E. Mechanical continuous oil expression from oilseeds: a review. **Food Bioprocess Technol.**, v. 6, p. 1–16, 2013.

SCHMIDT, E. Production of essential oils. In: BASER, K. H.C.; BUCHBAUER, G. (Eds.) **Essential Oils: Science, technology, and applications**. London: Taylor & Francis group, 2010, p. 83-119.

SHRIDHAR, B. S.; BEENA, K. V.; ANITA, M. V.; PARAMJEET, K. B. Optimization and Characterization of Castor Seed Oil. **Leonardo Journal of Sciences**, v. 9, n. 17, p. 50-70, jul.-dec. 2010.

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

SILVA, S. E. L.; GARCIA, T. B. **A cultura da gravioleira (*Annona muricata* L.)**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa Amazônia Ocidental. Manaus: Embrapa, 1999. 12p.

SINGH, J., BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **J. Food Eng.**, v. 43, p. 75–82, 2000.

SINGLETON, J. A.; PATTEE, H. E. **Analysis of food and beverages**, Nova Iorque: Academic Press, 1978. 359p.

SOLÍS-FUENTES, J. A.; AMADOR-HERNÁNDEZ, C.; HERNÁNDEZ-MEDEL, M. R.; DURÁN-DE-BAZÚA, M. C. Caracterización fisicoquímica y comportamiento térmico del aceite de “almendra” de guanábana (*Annona muricata* L.). **Grasas y Aceites**, v. 61, n. 1, p. 58-66, enero-marzo 2010.

SOUSA, Mariana Séfora Bezerra; VIEIRA, Luanne Morais; SILVA, Manoel de Jesus Marques da; LIMA, Alessandro de. Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais. **Ciênc. agrotec.** Lavras, vol.35, n.3, p. 554-559, 2011.

STEFANELLO, C. L.; ROSA, C. S. Composición aproximada de las cáscaras de diferentes frutas. **Rev. Cienc. Tecnol.** v. 14, n. 17, p. 34-37, 2012.

STEVENS, S. S. The direct estimation of sensory magnitudes-loudness. **The American Journal of Psychology**. v. 69, n.1, p. 1-25, 1956.

STONE, H.; SIDEL, J. L.; OLIVER, S.; WOOLSEY, A.; SINGLETON, R. Sensory evaluation by descriptive analyses. **Journal of Food Technology**, Oxford, v. 28, n. 11, p. 24-33, 1974.

SUETSUGU, T.; TANAKA, M.; IWAI, H.; MATSUBARA, T.; KAWAMOTO, Y.; SAITO, C.; SASAKI, Y.; HOSHINO, M.; QUITAIN, A. T.; SASAKI, M.; SAKAMOTO, J.; GOTO, M. **Flavour**, v. 2, p. 18, may 28, 2013.

SUPELCO. **Selection Guide for Supelco SPME Fibers**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/sample-preparation/spme/selecting-spme-fiber.html>>. Acesso em: 11 fev. 2014.

TOSCANO, G.; RIVA, G.; DUCA, D.; PEDRETTI, E.F.; CORINALDESI, F.; ROSSINI, G. Analysis of the characteristics of the residues of the wine production chain finalized to their industrial and energy recovery. **Biomass and bioenergy in press**, p. 1-9, 2013.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 523-530, 2000.

VALIM, M. F.; ROUSEFF, R. L.; LIN, J. Gas chromatographic-olfatometric characterization of aroma compounds in two types of cashew apple nectar. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 1010-1015, 2003.

VIT, P.; SANTIAGO, B.; PÉREZ-PÉREZ, E. M. Composición química y actividad antioxidante de pulpa, hoja y semilla de guanábana *Annona muricata* L. **Interciencia**, v. 39, n. 5, p. 350-353, may. 2014.

YANG, E. J.; KIM, S. S.; OH, T. H.; BAIK, J. S.; LEE, N. H.; HYUN, C. G. **International Journal Of Agriculture And Biology**, v.11, n. 6, p.791-794, 2009.

YU, L.; ZHOU, K.; PARRY, J. Antioxidant properties of cold-pressed black caraway, carrot, cranberry, and hemp seed oils. **Food Chemistry**, v. 91, p. 723-729, 2005.

APÊNDICE

APÊNDICE A - TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

Prezado voluntário, sou Juliete Pedreira Nogueira, discente de mestrado pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Sergipe, responsável pelo desenvolvimento desta pesquisa intitulada “Compostos voláteis, poder odorífero e perfil de aroma de óleo extraído de resíduos do processamento de graviola (*Annona muricata* L.)”. O objetivo geral dessa pesquisa é estudar as características sensoriais do aroma de óleos extraídos de semente de graviola. O aroma deste óleo será analisado sensorialmente e para tanto estamos solicitando a sua participação voluntária. A análise sensorial é a melhor forma para estabelecer as características sensoriais de um produto, determinando diferenças de intensidades, aceitação ou preferência a partir da avaliação humana. É importante salientar que o produto a ser testado nesta pesquisa é seguro, não trará riscos à saúde dos voluntários e não será necessária à ingestão do mesmo, apenas a avaliação do aroma.

Este estudo seguirá os preceitos éticos da resolução 466/2012 do Ministério da Saúde, que contém diretrizes e normas para a pesquisa com seres humanos.

Durante a realização dos testes você contará com o auxílio da pesquisadora, que esclarecerá quaisquer dúvidas e prestará toda assistência necessária.

As informações pessoais serão mantidas em sigilo, assegurando a sua privacidade. A qualquer momento você poderá solicitar esclarecimentos sobre o curso da pesquisa ou sobre a metodologia, bastando para isso contatar a pesquisadora responsável no local dos testes informado a seguir. Se você se sentir constrangido(a) ou de alguma forma onerado(a) poderá abandonar o teste em qualquer fase, sem qualquer penalização ou prejuízo.

A participação nos testes não deverá provocar despesa financeira, uma vez que você será convidado(a) a participar somente nos dias e horários que tiver disponibilidade e estiver presente na Universidade Federal de Sergipe (UFS). Os testes não requerem a ingestão do produto, apenas a inalação, por se tratar de uma avaliação de aroma. Qualquer dúvida, nossa equipe científica estará à disposição no Departamento de Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Sergipe ou pelo telefone (79) 8135-1869.

Ao concordar com a participação no estudo, por favor, assine abaixo que leu e entendeu os esclarecimentos supracitados. A assinatura deve ser realizada em duas vias, sendo uma disponibilizada ao voluntário e outra arquivada sob responsabilidade da engenheira de alimentos Juliete Pedreira Nogueira.

São Cristóvão, ___/___/_____

Voluntário

Juliete P. Nogueira

APÊNDICE B - Termos descritores, definições e referência utilizada na Análise Descritiva das soluções de polpa de graviola e dos óleos de graviola, abóbora e damasco.

Termos descritores	Definições	Referência
Aroma graviola	Sensação olfativa associada ao aroma característico do fruto maduro de graviola.	Polpa do fruto da graviola (<i>Annona muricata</i> L.) diluída na proporção 200mL/100mL de solução.
Aroma doce	Sensação olfativa associada a óleos doces.	Óleo de amêndoa e baunilha Muriel®.
Aroma cítrico	Sensação olfativa associada ao aroma característico de frutas cítricas como laranja, limão, lima, romã, abacaxi, acerola, ameixa, maracujá.	Cascas de frutos cítricos: limão, laranja, tangerina, maracujá.
Aroma frutal	Nota aromática associada aos frutos tropicais, como banana, maçã, manga.	Salada de frutas com maçã, banana, laranja, manga, goiaba.
Aroma de maresia	Sensação olfativa associada ao odor característico de solução salina.	Sal grosso.
Aroma de óleo	Sensação olfativa associada ao aroma característico de óleo vegetal.	Óleo de soja Soya® novo.
Aroma de óleo aquecido	Sensação olfativa associada ao aroma de óleo que passou por aquecimento brando.	Óleo de soja aquecido a 100°C por 15 minutos.
Aroma de ranço	Sensação olfativa associada a óleo ou gordura oxidada.	Óleo de soja oxidado.
Aroma torrado	Sensação olfativa associada ao odor de grãos torrados (amendoim).	Amendoim torrado.
Aroma refrescante	Sensação de frescor na cavidade nasal.	Enxaguante bucal sabor Menta marca Colgate®.
Aroma de madeira	Sensação olfativa associada ao odor característico de madeira nova.	Serragem de madeira.

APÊNDICE C - Ficha sensorial gerada consensualmente para a Análise Descritiva da das soluções de óleo de graviola, abóbora e damasco em propilenoglicol.

ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA

Nome: _____ Data: _____

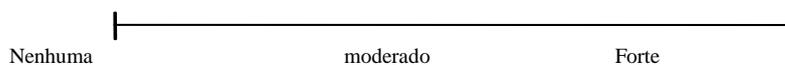
Por favor, CHEIRE as amostras codificadas da esquerda para direita e avalie a intensidade das notas aromáticas presente em cada uma das amostras. **Instruções:** Faça um traço no local da escala que melhor expresse a intensidade do atributo.

AROMA

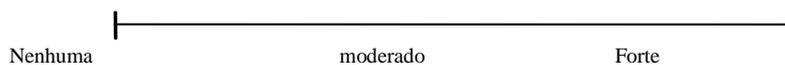
Graviola



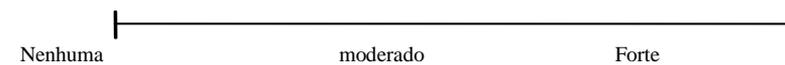
Doce



Cítrico



Frutal



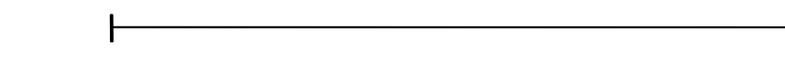
Salgado



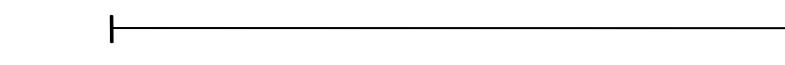
Óleo



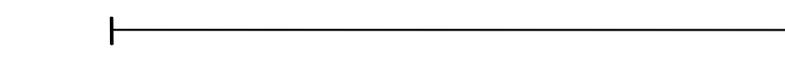
Óleo aquecido



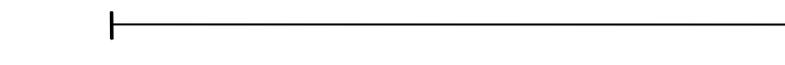
Ranço



Torrado



Refrescante



Madeira

