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

GEOVANE DOS SANTOS

PERFIL VOLÁTIL DO QUEIJO DE COALHO ARTESANAL E INDUSTRIALIZADO DURANTE VIDA DE PRATELEIRA

Dissertação de mestrado

São Cristóvão/SE
2018

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

GEOVANE DOS SANTOS

PERFIL VOLÁTIL DO QUEIJO DE COALHO ARTESANAL E INDUSTRIALIZADO DURANTE VIDA DE PRATELEIRA

Dissertação de mestrado apresentada ao PROCTA- Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Dr. NarendraNarain
Co-orientadora: Dra. Maria Terezinha Santos Leite Neta

São Cristóvão/SE
2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Santos, Geovane dos.
S237p Perfil volátil do queijo de coalho artesanal e industrializado durante vida de prateleira / Geovane dos Santos; orientador Narendra Narain. – São Cristóvão, 2018.
91 f.

Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)– Universidade Federal de Sergipe, 2018.

1. Queijo de coalho. 2. Indústrias. 3. Fermentação. 4. Análise cromatográfica. I. Narain, Narendra, orient. III. Título.

CDU 637.334.3

GEOVANE DOS SANTOS

PERFIL VOLÁTIL DO QUEIJO DE COALHO ARTESANAL E INDUSTRIALIZADO DURANTE VIDA DE PRATELEIRA

Esse documento foi julgado adequado como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos e aprovado em sua forma final.

São Cristóvão, 30 de Abril de 2018

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. NarendraNarain
Orientador/PROCTA-UFS

Profª Drª Alessandra Almeida Castro Pagani
Examinador Interno/PROCTA-UFS

Profª Drª Rafaela Cristiane Andrade Santos
Examinador Externo/IFS- São Cristóvão

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pela força para enfrentar todas as dificuldades.

A Fundação de Apoio à Pesquisa e à inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE), pela bolsa concedida.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PROCTA), a todos os professores que o compõem e a secretária, por todo apoio e dedicação.

Ao Profº. Dr. Narendra Narain, pela excelente orientação e pela oportunidade de realização deste trabalho.

A Drª. Maria Terezinha Santos Leite Neta, pela co-orientação, correções e principalmente pelo apoio concedido.

A Profª. Drª. Rafaela Cristiane Andrade Santos, pelo excelente profissionalismo, dedicação e amizade.

Ao doutorando, Rafael Donizete, por todo apoio, principalmente nas análises cromatográficas.

A meus pais, Gilton e Gilvânia, pelo amor, força e confiança em mim creditados.

A toda equipe do LAF, pelo apoio e suporte dado.

A todos que de certa forma me ajudaram na realização deste sonho.

RESUMO

Tradicional da região nordeste do Brasil, o queijo de coalho é amplamente produzido e consumido nos estados: Pernambuco, Ceará, Paraíba e Rio Grande do Norte. Denomina-se desta forma, por ter sido tradicionalmente produzido com pedaços de estômago de animais (mocó, preá, cabrito, bezerro), que devidamente preparado servia como coalho. Apresenta em suas características sensoriais: consistência semi-dura e elástica; textura compacta e macia; cor branco amarelado; odor ligeiramente ácido que lembra massa coagulada; crosta fina e sem trinca; não é comum a formação de casca; com ausência ou presença de pequenas olhaduras. O aroma, mais conhecido como cheiro, é um dos principais atributos sensoriais relacionados à aceitabilidade dos alimentos. Apesar de o queijo de coalho ser produzido a mais de 150 anos na região nordeste do Brasil, mesmo assim, ainda não há muitos estudos sobre o seu perfil volátil. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo estudar o perfil volátil de queijo de coalho, artesanal e industrializado, durante o período de dez dias de maturação (1; 5 e 10 dias). Foram utilizadas dez amostras de queijo de coalho, sendo cinco de queijo de coalho artesanal e as outras de queijo de coalho industrial. Os compostos voláteis foram extraídos utilizando a técnica SPME (Solid Phase Micro Extraction) e analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Foram encontrados 36 compostos voláteis no queijo de coalho artesanal: 7 álcoois, 8 cetonas, 9 ésteres, 6 ácidos, 2 aldeídos, 3 terpenos e 1 hidrocarboneto.Já no queijo de coalho industrial identificou-se a presença de 32 compostos voláteis: 14 álcoois, 7 ácidos, 6 cetonas, 3 aldeídos, 1 éster e 1 terpeno. Dentre os compostos identificados, os mais relevantes foram ácidos hexanoico (OAV 63,32), acetato de fenila (OAV 22,14), ácido butanóico (OAV 16,96), nonanal (OAV 15,12) e octanoato de etila (OAV 9,5). Ao longo do período de maturação ésteres e cetonas tiveram aumento nos OAVs para os queijos artesanais e assim aumentando sua contribuição no aroma de forma positiva com um aroma agradável minimizando o efeito de compostos com aroma indesejado como o ácido hexanóico. Para os queijos industrializados apenas a 2-nonanona teve aumento considerável durante o período de maturação, que pode levar a uma percepção maior pelo consumidor do aroma indesejado ao final do período de maturação, já que houve um aumento considerável na contribuição do ácido hexanóico, caracterizado com notas aromáticas de “suor”, ‘gordo” e “azedo”.

Palavras-chave:queijo de coalho, artesanal, industrial, maturação, compostos voláteis e aroma.

ABSTRACT

Traditional from the northeastern region of Brazil, “coalho” cheese is widely produced and consumed in the states of Pernambuco, Ceará, Paraíba and Rio Grande do Norte. denominated in this way because was traditionally produced with stomach piece of animals (mocó, preá, goatling and calf), which properly prepared served as rennet. Presents in its sensorial characteristics: semi-hard and elastic consistency; compact and soft texture; yellowish white color; slightly acid odor that remember coagulated mass; thin crust without crack; its not common the bark formation; with absence or presence of small holes. The aroma, more known as smell, is one of the main sensory attributes related to food acceptability. Despite of “coalho”cheese be produced over 150 years in the northeastern region of Brazil, there is not many studies about its volatile profile. Then, the present work had the purpose to study the volatile profile of “coalho” cheese, craft and industrial, during ten ripening days (1; 5 and 10). Ten samples of “coalho” cheese were used, of which five of craft “coalho” cheese and the others of industrial “coalho” cheese. Volatile compounds were extracted using SPME (Solid Phase Micro Extraction) technique and analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry. 36 volatile compounds were found in craft “coalho” cheese: 7 alcohols, 8 ketones, 9 esters, 6 acids, 2 aldehydes, 3 terpenes and 1 hydrocarbons. In the industrial “coalho” cheese, 32 volatile compounds were identified: 14 alcohols, 7 acids, 6 ketones, 3 aldehydes, 1 ester and 1 terpene. Among the compounds identified, the most relevant were hexanoic acids (OAV 63,32), phenyl acetate (OAV 22,14), butanoic acid (OAV 16,96), nonanal (OAV 15,12) and ethyl octanoate (OAV 9,5).During the maturation period, esters and ketones had an increase in their OAVs for artisanal cheeses, increasing their contribution positively with a pleasant aroma minimizing the effect of unwanted aroma compounds such as hexanoic acid. For industrialized cheeses only 2-nonanone increased considerably during the maturation period, which may lead to a greater perception by the consumer of the unwanted aroma at the end of the maturation period, since there was a considerable increase in the contribution of hexanoic acid, characterized with aromatic notes of "sweat", "fat" and "sour."

Keywords: “Coalho” cheese, craft, industrial, ripening, volatile compounds and aroma.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 11

2. OBJETIVOS 13

2.1. Objetivo geral 13

2.2. Objetivos específicos 13

3. REVISÃO DE LITERATURA 14

3.1. Leite 14

3.2. Queijo de coalho 15

3.3. Fermentação 17

3.4. Maturação 18

3.4.1. Principais vias de síntese de voláteis em queijo 19

3.4.1.1. Proteólise 19

3.4.1.2. Lipólise 20

3.4.1.3. Glicólise 21

3.5. Compostos Voláteis 22

3.6. Compostos voláteis em queijo 27

4. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS 33

4.1. Queijo de coalho artesanal 33

4.2. Queijo de coalho industrializado 33

4.3. Maturação dos queijos 35

4.4. Extração de compostos voláteis por SMPE 35

4.5. Análise cromatográfica CG/MS 35

4.6. Identificação dos compostos voláteis 36

4.7. Quantificação dos compostos voláteis 36

4.8. Cálculo do OAV dos compostos voláteis 36

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 37

5.1. Compostos voláteis no queijo de coalho artesanal e industrializado 37

5.1.1. Álcoois 53

5.1.2. Ácidos orgânicos 56

5.1.3. Cetonas 61

5.1.4. Aldeídos 64

5.1.5. Ésteres 66

5.1.6. Terpenos 68

5.1.7. Hidrocarbonetos 69

6. CONCLUSÃO 75

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 76

APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS DO QUEIJO COALHO ARTESANAL DURANTE PERIODO DE MATURAÇÃO 85

APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS DO QUEIJO COALHO ARTESANAL DURANTE PERIODO DE MATURAÇÃO 86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Catabolismo de amino ácidos livres por microrganismos, em queijos durante a maturação 20
Figura 2- Catabolismo de ácidos graxos livres 21
Figura 3- Dispositivo de SPME com detalhes da técnica de extração. 31
Figura 4- Métodos de extração por SPME: extração direta (esquerda) e extração indireta (direita) 32
Figura 5- Fluxograma da fabricação do queijo de coalho artesanal 33
Figura 6- Fluxograma da produção de queijo de coalho industrial 34
Figura 7- Variação da concentração do 3-metilbutanol durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal. 54
F**igura 8** - Variação da concentração do 3-metilbutanol durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho industrializado. 55
Figura 9 - Variação da concentração do ácido hexanóico durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal. 58
Figura 10 - Variação da concentração do ácido butanóico durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal. 58
Figura 11- Variação da concentração do ácido 3-metilbutanóico durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho industrializado. 60
Figura 12- Variação da concentração do ácido hexanóico durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho industrializado. 60
Figura 13- Variação da concentração da acetoína durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal. 62
Figura 14- Variação da concentração da acetoína durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho industrializado. 63
Figura 15- Variação da concentração do nonanal durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal. 65
Figura 16- Variação da concentração do acetato de fenila durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal. 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média do leite bovino 14
Tabela 2 - Principais proteínas do leite..... 15
Tabela 3 - Composição nutricional do queijo de coalho..... 17
Tabela 4 - Perfil volátil do queijo de coalho artesanal durante o período de maturação (1, 5 e 10 dias). 38
Tabela 5 - Tabela 5 - Perfil volátil do queijo de coalho industrializado durante o período de maturação (1, 5 e 10 dias). 46
Tabela 6 - Thresholds e OAV's de compostos encontrados nos 5 queijos coalho artesanais durante o período de maturação (1, 5 e 10 dias) 71
Tabela 7 - Thresholds e OAV's de compostos encontrados nos 5 queijos coalho industrializados durante o período de maturação (1, 5 e 10 dias). 73

LISTA DE ABREVIAÇÕES

MAPA Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

PIQ Padrão de Identidade e Qualidade

HTST High Temperature Short Time “Alta temperatura e tempo curto”

LTLT Low Temperature Long Time “Baixa temperatura e tempo longo”

OAV Odour Activity Value

SMPE Solid Phase Micro Extraction “Microextração em Fase Sólida”

CG Gas Chromatography “Cromatografia Gasosa”

MS Espectrometria de Massas

IRL Índice de Retenção Linear

1. INTRODUÇÃO

É empiricamente percebido e cientificamente comprovado que o aroma, popularmente denominado de cheiro, é um dos principais atributos sensoriais relacionado à aceitabilidade dos alimentos pelos consumidores. Alimentos com aromas agradáveis são aceitos pelos consumidores, ao passo que os com aromas desagradáveis tendem a ser rejeitados, principalmente, pela associação a produtos estragados (GONZÁLEZ-MARTÍN *et al*., 2014). O aroma é caracterizado pela presença de numerosos compostos voláteis, de baixo ponto de ebulição que mudam da forma condensada para a gasosa facilmente, a baixa temperatura, tornando possível a percepção pelo olfato (DELGADO *et al*., 2014).

De maneira geral, nos diversos tipos de queijo, o aroma característico é formado principalmente pela presença de compostos voláteis como: álcoois, ácidos, éster, cetonas e aldeídos (MOREIRA, 2011; HAYALOGLU & KARABULUT, 2013; KARALI *et al*. 2013). Esses compostos, quanto associados aos gostos básicos (doce, salgado, ácido, amargo), atuam significativamente na percepção de sabor do queijo (GONZÁLEZ-MARTÍN *et al*., 2014).

Salum *et al*. (2017) estudando o queijo white-brined, caracterizado pelo uso de salmoura com concentração de NaCl de 4 a 16% e maturação mínima de 3 meses a temperatura inferior a 8°C, destacaram os compostos, álcool isoamílico, lactato de etila, octanoato de etila, etilhexanol, ácido butanoico, álcool fenetilo, fenol, decalactona e ácido decanoicocomo sendo os principais voláteis do referido queijo. Em outro estudo feito por Hickey *et al*. (2017) percebeu-se a presença de hexanol, 2-metil propanal, 2-metilbutanal, benzenoacetaldeído, nonanal, ácido butanóico, ácido hexanóico, ácido octanóico, methonal, 2,5-dimetilpirazina, trimetil-pirazinaєσ-decalactonaem queijo cheddar. Observando esses estudos, percebe-se uma intersecção nos compostos encontrados, sendo os compostos ácido butanoico e decalactona comuns em ambos os queijos estudados.

O queijo de coalho tem sido produzido há mais de 150 anos na região nordeste do Brasil, com destaque para os estados da Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará (NASSU *et al*, 2003). Quando se deu início à fabricação desse queijo, ainda não havia tecnologia apropriada e tampouco Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) instituído pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), sendo a produção totalmente artesanal (MAPA, 2001).

Atualmente, a produção desse queijo consta de tecnologia apropriada e encontra-se regulamentada pela legislação Brasileira (MAPA, 2001). No entanto, a produção artesanal, que faz parte da cultura regional, ainda se sobressai em detrimento à produção industrial. Esse

fato é atribuído a maior aceitabilidade comercial do queijo artesanal, devido às diferenças entre as características sensoriais em relação ao queijo industrial (NASSU *et al*, 2003).

Referente a forma de processamento, quando se produz o referido queijo de forma artesanal, na maioria dos casos, é utilizado leite cru, *in natura*, que contém uma microbiota natural que atua na fermentação e na maturação do queijo (ORDÓÑEZ, 2005). No processamento industrializado do mesmo, o leite é pasteurizado segundo as normas (MAPA, 2002).O tratamento térmico adotado pode ser tanto a pasteurização rápida (HTST), com binômio tempo e temperatura de 73-75°C/15-20min, quanto a pasteurização lenta (LTLT), com binômio tempo e temperatura de 65°C/30min (MAPA, 2002).Tal tratamento térmico não só elimina os microrganismos patogênicos como também os que atuam na fermentação e na maturação, podendo dessa forma influenciar na formação de componentes responsáveis pelo aroma e sabor do queijo (ORDÓÑEZ, 2005).

É majoritariamente na fermentação e na maturação do queijo de coalho que os compostos voláteis são formados (BEZERRA, *et al* 2017; BEZERRA *et al*, 2016). Esse fato ocorre devido às transformações bioquímicas realizadas por microrganismos e enzimas especificas que atuam em componentes como lactose, proteínas e lipídios, formando novos compostos com menor peso molecular e menor ponto de ebulição. Dentre esses compostos estão cetonas, ésteres, álcoois, aldeídos e ácidos como precursores do aroma em queijo de coalho (BEZERRA et *al*, 2017; BEZERRA et *al*, 2016).

Em relação aos compostos voláteis presentes no queijo de coalho, poucos trabalhados são reportados na literatura. Bezerra *et al*. (2016) reportaram a composição volátil de queijo de coalho caprino obtido com diferentes culturas probióticas. Entretanto, o referido trabalho não responde a indagação sobre a composição volátil real do referido queijo produzido de forma artesanal e industrializada. Diante desse contexto, este estudo tem como objetivo conseguir uma melhor compreensão da composição volátil do queijo de coalho, artesanal e industrial durante o período de maturação de até dez dias.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudar o perfil volátil do queijo de coalho fabricado de forma artesanal e industrial e assim determinar e destacar os principais compostos aromáticos característicos gerados durante o estádio de maturação.

2.2. Objetivos específicos

a) Identificar e quantificar os compostos voláteis presentes no queijo de coalho fabricado de forma artesanal e industrial durante o estádio de maturação (1; 5 e 10 dias);
b) Determinar o “OAV” dos compostos voláteis identificados no queijo de coalho fabricado de forma artesanal e industrial;
c) Sugerir os marcadores voláteis responsáveis pelo aroma do queijo de coalho fabricado de forma artesanal e industrial;
d) Comparar os dados do perfil volátil durante a maturação de ambos os queijos.

3. REVISÃO DELITERATURA

3.1. Leite

Legalmente, leite, sem outra especificação, é o produto oriundo da ordenha completa, ininterrupta, em condições de higiene, de vacas sadias, bem alimentadas e descansadas. O leite de outros animais deve denominar-se segundo a espécie de que proceda (BRASIL, 2011).

A produção de leite no Brasil está distribuída por todo o país em 1,3 milhões de propriedades. Estas diferem entre propriedades de subsistência sem nenhuma técnica, onde geralmente a obtenção do leite é manual e com produção diária de aproximadamente 10 litros de leite e propriedades de alta tecnologia, que utilizam ordenhas mecanizadas de última geração, com produção diária superior a 60 mil litros de leite (BRASIL, 2011).

Quimicamente, leite é uma mistura homogênea de substancias. Algumas em emulsão (os lipídios e substancias lipossolúveis) outras em suspensão (as caseínas ligadas a sais minerais) e os componentes em dissolução verdadeira (lactose, vitamina hidrossolúveis, proteínas do soro e sais minerais) (PEREDA *et al*., 2005).

O leite é o mais rico dos produtos de origem animal, principalmente pelo grande valor nutricional para crianças e adultos, bem como seus derivados que, semelhantemente, se constituem de componentes de alto valor nutritivo, e fonte de renda para os diferentes segmentos da cadeia produtiva do leite (RIBEIRO, 2008). A composição nutricional média do leite bovino encontra-se disposta na tabela 1, abaixo.

Tabela 1. Composição média do leite bovino

RAÇA	GORDURA (%)	PROTEINAS (%)	LACTOSE (%)	CINZAS (%)	EXTRATO SECO (%)
Holstein	3,5	3,1	4,9	0,7	12,2
Parda suíça	4	3,6	5	0,7	13,3
Jersey	5,5	3,9	4,9	0,7	15

Pereda *et al*. (2005)

Entre todos os componentes do leite, a gordura é o menos estável com concentração oscilando entre 3,2 e 6%. Essa instabilidade ocorre devido a fatores como: raça, período do ano, zona geográfica e manejo do rebanho (PEREDA *et al*., 2005).

Devido a sua composição nutricional, o leite é muito importante para saúde, pois contém proteínas de alta qualidade que ajudam na construção dos tecidos, contribuindo para preservação dos músculos, cabelos, unhas e outras partes do corpo. Também possui vitaminas

tais como A, B e D, que protegem os olhos e otimizam a concentração. Além disso, seus sais minerais favorecem a cicatrização e melhoram o sistema imunológico. Dentre os seus sais minerais sobressai-se o cálcio que na auxilia na formação dos ossos e dentes das crianças (LAY-ANG, 2015).

A fração proteica do leite é formada pelas proteínas do leite (caseínas) e proteínasdo soro. Tecnologicamente, essas proteínas se diferem. Em pH 4,6 ou sob ação de enzimas proteolíticas as caseínas se precipitam formando um gel firme (coalhada) enquanto as proteínas do soro nas mesmas condições se mantém estáveis e solúveis (PEREDA *et al.*, 2005). Abaixo na tabela 2, encontra-se disposta as principais proteínas do leite.

Tabela 2. Principais proteínas do leite

PROTEÍNAS	**CONCENTRAÇÃO (gL^{-1})**
Caseínas	24-28
α S1	12-15
α S2	3-4
ß	9-11
K	3-4
Proteínas do soro	5-7
ßLactoglobulina	2-4
Lactoglobulina	1-1,5
Albumina sérica	0,1-0,4
Imunoglobulinas	0,6-1,0
Lactoferrina	0,1
Proteínas das membranas do glóbulo de gordura	0,4
Total	30-35

Livney (2010).

3.2. Queijo de coalho

Queijo é o produto elaborado a partir da coalhada de leite de animais, por meio da coagulação das caseínas pela ação de renina e outras em meio ácido (ácido láctico). Eventualmente, pode passar por tratamentos posteriores com calor, pressão, salga e cura (AMARANTE, 2015).

É, portanto, um concentrado proteico-gorduroso, resultante da coagulação do leite. A produção de queijo consiste basicamente na concentração do leite, por meio da eliminação de água pelo soro, tornando-o um produto de volume reduzido, fácil conservação, alto valor nutritivo, fácil digestão e, sobretudo, excelente qualidade sensorial (AMARANTE, 2015).

Tradicional da região nordeste do Brasil, o queijo de coalho é amplamente produzido e consumido nos estados: Pernambuco, Ceará, Paraíba e Rio grande do Norte. Denomina-se desta forma por ter sido tradicionalmente produzido com o uso de pedaços de estômago de animais (mocó, preá, cabrito, bezerro), que devidamente preparado servia como coalho (AQUINO, 1983).Esse queijo é definido como o produto obtido com uso de enzimas apropriadas, complementada ou não pela ação de bactérias lácteas selecionadas e geralmente consumido com até 10 dias de produção (BRASIL, 2001). Apresenta em suas características sensórias: consistência semi-dura e elástica; textura compacta e macia; cor branco amarelado; odor ligeiramente ácido que lembra massa coagulada; crosta fina e sem trinca; não é comum a formação de casca; com ausência ou presença de pequenas olhaduras (BRASIL, 2001).

Mesmo tendo grande importância econômica e popularidade na região, a fabricação de queijo de coalho na maioria dos casos não conta de tecnologia apropriada para a melhoria de sua qualidade. É necessário que o processo tradicional, geralmente artesanal e com utilização de leite cru, seja substituído por processamentos industrializados, já realizados em outros queijos nacionais, favorecendo assim, a segurança alimentar (LIMA *et al*., 1998).

Dentre os fatores que mais preocupa a segurança alimentar nos queijos de coalho destaca-se a contaminação microbiológica que ocorre em toda a cadeia produtiva, desde a matéria-prima à comercialização. Infelizmente, o leite ainda é obtido sob condições higiênico-sanitárias inadequadas e, em consequência, apresenta elevado número de microrganismos, o que constitui um risco à saúde dos consumidores, principalmente quando consumido sem tratamento térmico. Dessa forma, para o leite e seus derivados, devem-se ter cuidados higiênicos desde a ordenha até a comercialização (CATÃO; CEBALLOS, 2001).

O queijo de coalho, quando produzido em grande quantidade, com utilização de leite cru e sem os devidos cuidados de higiene, em pequenas propriedades rurais ou em pequenas indústrias que não adotam as Boas Práticas de Fabricação, não apresenta os requisitos necessários à segurança microbiológica e padronização da qualidade (FEITOSA *et al*., 2003).

Nutricionalmente, o queijo de coalho constitui uma fonte proteica bastante adequada e geralmente apresenta todos os aminoácidos essenciais. É um alimento com elevado conteúdo de proteína e gordura (ANDRADE, 2006). A tabela 3, a seguir mostra a composição nutricional desse queijo.

Tabela 3.Composição nutricional do queijo de coalho

COMPONENTES	VALOR PERCENTUAL
Umidade	47,92
Energia	301 Kcal
Proteínas	24,86
Lipídios totais	21, 62
Carboidratos totais	1,86
Cinzas	3,74

Axiotes (1991).

3.3. Fermentação

Evidências arqueológicas têm indicado que o processo de fermentação em alimentos foi descoberto acidentalmente milhares de anos atrás. Entretanto, logo se tornou óbvio que muitos alimentos fermentados tinham maior vida útil e melhor valor nutritivo em comparação a seu alimento equivalente não fermentado, fazendo desta forma de alimento, uma técnica popular. Não é surpresa, portanto, encontrar que muitos alimentos incluindo vegetais, frutas, cereais, carne e peixe têm sido todos convertidos para produtos agradáveis pela fermentação (MARTINS, 2006).

Os fermentos lácticos atuam no queijo desde o início da fabricação até o final da maturação. A primeira ação é a acidificação rápida do meio, que permite controlar o desenvolvimento da flora natural do leite e proporcionar a queda do pH, que favorece a atividade coagulante do coalho. Os fermentos contribuem também para o desenvolvimento de aroma por sua ação metabólica na formação de componentes voláteis (AMIOT,1991).

A cultura iniciadora, grupo de microrganismos conhecido como ácido-lácticos, é utilizada no processo de fabricação de queijos com principal objetivo a produção de ácido láctico pela fermentação da lactose. Este ácido é o responsável pelo sabor fresco e ácido dos queijos não maturados e é de grande importância na formação e características da textura da coalhada (VARNAM; SUTHERLAND, 1985).

Além disso, os cultivos iniciadores desempenham outras funções importantes, como a produção de componentes aromáticos voláteis, a síntese de enzimas proteolíticas e lipolíticas que atuam na maturação de queijo e na eliminação de microrganismos patogênicos (VARNAM; SUTHERLAND, 1985). A cultura iniciadora protege o meio contra a invasão dos microrganismos deteriorantes, contribuindo assim para a conservação do produto e o desenvolvimento do aroma (BOUGEOIS; LARPENT, 1985).

3.4. Maturação

O termo maturação refere-se ao período de tempo necessário para que haja combinações e transformações nos componentes do produto; desta forma, resultando em melhoria do sabor, aroma e conservação do alimento. De modo geral, a maturação implica em atividades biológicas no produto, envolvendo reações de caráter enzimático (OLIVEIRA, 1986).

As enzimas podem ser exógenas dos ingredientes, ser adicionadas, ou ser oriundas de desenvolvimento microbiano de culturas especialmente usadas para este fim. Um queijo só é considerado maturado, quando é armazenado por um período de tempo após a salga, objetivando promover alterações no sabor, textura, consistência e cor, de modo a torna-lo diferente do queijo fresco (OLIVEIRA, 1986).

A maturação dos queijos é resultado de um complexo conjunto de reações bioquímica e bacteriológicas simultâneas ou sucessivas, que permitem transformar a coalhada fresca em queijo. Nesse processo ocorrem de forma distinta os fenômenos primários de cura (proteólise, lipólise, fermentações) e os secundários, no decorrer dos quais os compostos formados ou degradados conduzem a novos compostos, susceptíveis também de serem metabolizados em fenômenos terciários (BONASSI, 1985).

Esse processo deve ocorrer em condições de temperatura e umidade controlada. Então, ocorre à hidrólise de gorduras, proteínas e carboidratos da massa do queijo ocasionada pela ação da cultura iniciadora (fermento láctico) e outros microrganismos secundários. A maturação é responsável por modificações de aroma, sabor e textura correspondente à ação de várias enzimas, com destaque para as proteases que agem sobre a textura e na liberação de peptídeos e aminoácidos e que podem ser transformados em compostos de flavor (aldeídos, aminas, ácidos) (KOBLITZ, 2008).

Ainda nesse contexto, o queijo de coalho para apresentar todas as suas características sensórias desejáveis deve obedecer às condições de maturação: tempo de dez dias, em câmara fria, observando-se a temperatura no intervalo de 10 e 12ºC e umidade relativa do ar de aproximadamente 85%. Assim obedecido às condições, tal queijo apresentará: sabor, textura e aroma próprios e apreciáveis por parte dos consumidores (NASSU; MACEDO; LIMA, 2006). Os tópicos seguintes descrevem as principais mudanças bioquímicas que ocorrem na maturação dos queijos, influenciando na formação dos compostos voláteis.

3.4.1. Principais vias de síntese de voláteis em queijo

O aroma e o sabor dos queijos são consequência de uma série de transformações bioquímicas decorrentes da coagulação e da maturação. Também ocorrem pela interação de bactérias lácticas da cultura iniciadora com enzimas. As enzimas podem ser próprias do leite, do coalho, de lipases e da flora microbiológica secundaria não pertencente a cultura iniciadora (URBACH, 1997). Em suma, os inúmeros compostos relacionados ao sabor e ao aroma de queijos são sintetizados através de três mecanismos metabólicos essenciais: catabolismo de lactose, proteínas e lipídios (MOLIMARD & SPINNLER, 1996). Os tópicos a seguir discorrem com maior profundidade sobre tais eventos de catalise de metabólicos tão essenciais a formação dos aromas em queijos, principalmente maturados.

3.4.1.1. Proteólise

A proteólise é o evento bioquímico realizado por enzimas, tendo como resultado a conversão de proteínas em componentes de menor peso molecular, os chamados peptídeos e os aminoácidos. Tais enzimas que atuam na hidrolise proteica, durante a maturação de queijos, podem ser oriundas de fontes vegetais, animais e principalmente microbiológica (ONIPCHENKO, 2012), essas agem nas proteínas (α_{s1}-, α_{s2}-, β- e κ-caseína), tendo como consequência a produção de compostos de aromas e sabor (ONIPCHENKO, 2012).

Em meio aos compostos liberados na proteólise estão os amidos ácidos livres, esses servem como fonte de nitrogênio que é usado como substrato para o desenvolvimento de microrganismos. São as reações envolvendo os microrganismos e os amidos livres que resultam na formação de inúmeros compostos voláteis e não voláteis que contribuem para o aroma e sabor dos queijos (McSWEENEY, 2004).

Os compostos formados no catabolismo de amino ácidos são principalmente, aldeídos, fenóis, álcoois, ésteres e cetonas (McSWEENEY, 2004). Esses compostos são conhecidos por apresentarem caráter volátil e são encontrados em diversos queijos, como: roncal e caciocavallo palermitano (GUARRASI *et al*., 2017; IZCO, TORRE, 2000). A figura 1 mostra o esquema de catabolismo de amino ácidos livres por ação microbiana em queijos e os produtos formados.

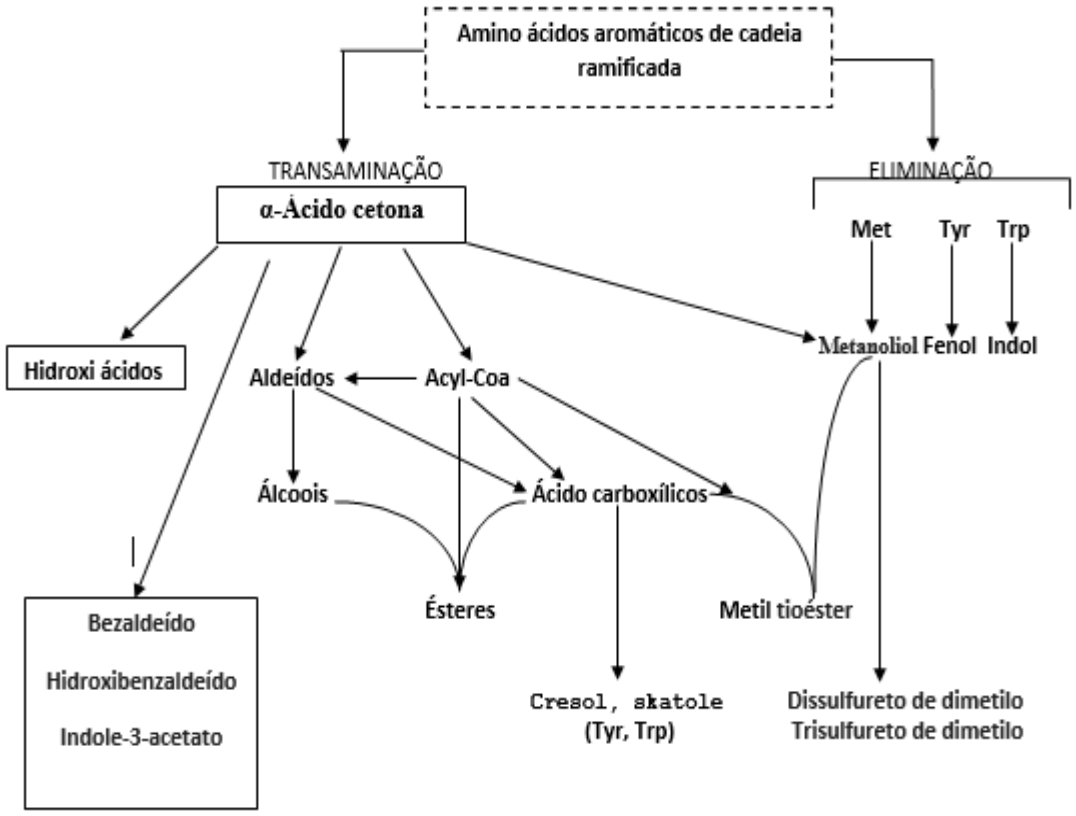


Figura 1. Catabolismo de amino ácidos livres por microrganismos, em queijos durante a maturação (McSWEENEY, 2004).

3.4.1.2. Lipólise

A hidrolise lipídica é dos principais eventos bioquímicos que contribui para a formação de compostos voláteis em queijos. Isso ocorre não somente porque os lipídios são convertidos em ácidos graxos livres, contribuindo diretamente para o aroma, como também pela característica desses compostos servirem como substratos para outras reações adicionais de alta capacidade de formação de compostos aromáticos (MOLIMARD & SPINNLER, 1996). A figura 2 mostra o metabolismo de ácidos graxos livres e os principais produtos formados.

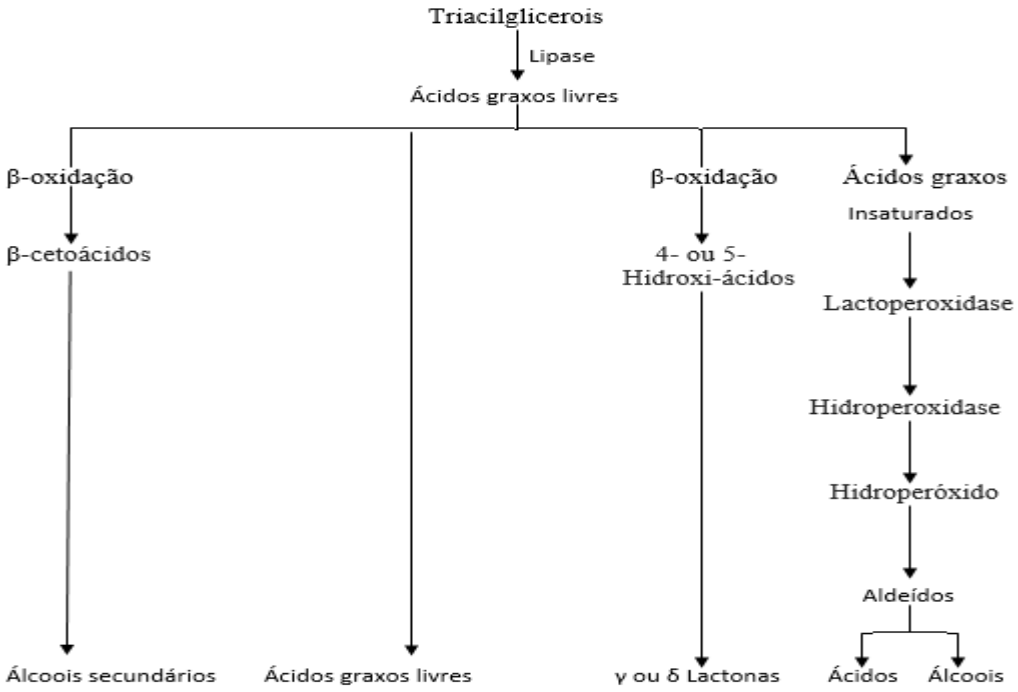


Figura 2. Catabolismo de ácidos graxos livres (MOLIMARD & SPINNLER, 1996).

3.4.1.3. Glicólise

A glicólise trata-se de um conjunto de reações metabólicas envolvendo microrganismos, tendo como principal consequência a conversão da lactose (açúcar do leite) em ácido láctico. Este, por sua vez, serve como substrato para o desenvolvimento microbiano. Intermediário ao ácido láctico é formado o piruvato que se converte facilmente em vários outros componentes voláteis, a exemplo: diacetil, acetona, acetaldeído, etanol e acetato, contribuindo para o aroma (VOIGET *et al*., 2010; MOREIRA, 2011).

O ácido láctico oriundo do metabolismo da lactose é de grande relevância nos queijos, pois age na redução do pH do produto; dessa forma, influencia primeiramente a solubilidade e posteriormente a textura do queijo. Ainda falando sobre os compostos formados via metabolismo da lactose, entre eles também se encontram outros ácidos orgânicos que têm como característica a volatilidade, por consequência, contribuindo para o perfil aromático dos queijos (ONG; SHAH, 2009; SOUZA *et al*., 2014).

3.5. Compostos Voláteis

Os compostos voláteis de aroma são resultado das misturas de compostos químicos, biologicamente ativos, apresentando estruturas complexas de vários grupos funcionais, encontrados em baixas concentrações (UENOJO & PASTORE, 2006).

O estudo dos compostos voláteis tem grande importância na indústria de alimentos, cosmética, farmacêutica e química movimentando 20 bilhões de dólares, sendo que as 10 maiores empresas representam 73% desse mercado (LEFFINGWELL, 2013). Atualmente, a Europa é o maior mercado consumidor de aromas e fragrâncias, representado pelas Empresas Givaudan e Firmenich com cerca de 50% desse mercado, refletindo a tradição de manipulação e fabricação de perfumes pelos países do velho continente (SPEZIALI, 2012). Apesar do mercado de aromas serem bem consolidado e um grande número de compostos identificados, não existem relação destes compostos e sua aplicação industrialmente (PINHEIRO & PASTORE, 2004).

Compostos voláteis podem ser formados a partir do metabolismo de lipídios, aminoácidos e carboidratos. No metabolismo dos lipídios os produtos primários formados são aldeídos e cetonas, como também quantidades substanciais de ácidos, alcoóis, lactonas e ésteres são produzidos pelas reações de oxidações, reduções e esterificações. As diferentes vias que ocorrem esses processos incluem a β-oxidação, clivagem de hidroxiácidos (produção de lactonas) e a oxidação via enzimas lipoxigenases. O metabolismo dos aminoácidos produz muitos compostos de aroma tais como alcoóis metílicos ramificados, ésteres, cetonas, compostos voláteis que contém enxofre. Alguns compostos voláteis têm origem na tirosina e fenilanina, como é o caso do eugenol (HEATH & REINECCIUS, 1986).

A importância de alguns compostos voláteis para o aroma, assim como sua origem, está resumida a seguir, considerando-se as distintas classes químicas a que pertencem.

ÁCIDOS

Poucos ácidos orgânicos encontrados durante o processo fermentativo são suficientemente voláteis para contribuírem com seu aroma. Porém, tem grande contribuição por serem substratos para a biossíntese de outros compostos de aroma tais como em produtos lácteos (ARMSTRONG & BROWN, 1994). Os ácidos carboxílicos são relativamente baratos e de grande importância para a indústria de aromas, seja pelo seu intenso aroma ou como substrato em reações enzimáticas (SCHRADER et al., 2004). Os ácidos propanóico, 2-

metilpropanóico e 3-metilpropanóico são produtos laterais do metabolismo de proteínas das leveduras, enquanto os ácidos graxos lineares saturados com número par de átomos de carbono surgem do metabolismo dos lipídios (SPONHOLZ et al., 1981).

ALCOÓIS

Alcoóis primários e secundários destacam-se como compostos de aroma importantes para os alimentos. São os menores contribuintes para o aroma, a não ser que estejam presentes em altas concentrações (ppm), ou seja, insaturados (por ex. octen-3-ol). Os alcoóis são importantes como precursores para futuras bioconversões, como, por exemplo, para ésteres e aldeídos (ARMSTRONG & BROWN, 1994). Os alcoóis nunca foram considerados como fator de qualidade, pois a maioria apresenta odor desagradável; com algumas exceções, como o 2-feniletanol (2-FE) foi descrito com notas agradáveis como "de perfume" (ETIÉVANT, 1991). Além disso, os alcoóisterpênicos (linalol, geraniol, nerol, α-terpineol, etc.) contribuem positivamente na qualidade aromática. Alcoóis com mais de 2 átomos de carbono e com ponto de ebulição superior ao etanol são chamados de alcoóis superiores ou fúseis. A maioria dos alcoóis fúseis é formada como produtos laterais da fermentação (Bidan, 1975).

Alcoóis podem surgir da via metabólica primária de um microrganismo ou pela redução de uma carbonila ao álcool correspondente. A produção de um álcool através do metabolismo de aminoácidos pode ocorrer por transaminação, descarboxilação e redução ou por desaminaçãooxidativa seguida de descarboxilação e redução. Nas duas vias de produção o produto é sempre um aminoácido menos um grupo amino e um átomo de carbono. Na fermentação alcoólica, além do etanol, a levedura produz alcoóis de cadeia longa e complexa. Estes compostos e os seus ésteres derivados têm interessantes propriedades organolépticas. (HEATH & REINECCIUS, 1986).

ALDEÍDOS

Os aldeídos são compostos bastante voláteis, de aromas penetrantes e enjoativos, dependendo do tamanho da cadeia e quantidade presente. De modo geral, aldeídos com até oito átomos de carbono tais como acetaldeído (C_2H_4O), formaldeído (CH_2O) e furfural ($C_5H_4O_2$), apresentam aromas indesejáveis enquanto que os de cadeia maiores, acima de dez carbonos, apresentam aromas agradáveis e são geralmente formados pela redução de ácidos

graxos, sendo de ocorrência da fermentação alcoólica (NYKÄNE, 1986; RODRÍGUEZ & MANGAS, 1996; ALCARDE *et al*., 2011).

Os aldeídos têm grande importância comercial, com destaque para o acetaldeído, visto que este contribui para a nota de frescor e pungência em alimentos e bebidas. Outro exemplo é a vanilina (4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído), que é o aroma químico mais apreciado mundialmente (SINHA *et al*., 2008).

Outro importante aldeído é o hexanal, que tem sido utilizado nas indústrias cosmética, para produção de fragrâncias, e alimentar, devido às suas propriedades antimicrobianas (GRIFFIN *et al*., 1999; SCHADE *et al.* 2003). O benzaldeído é um importante intermediário na indústria de perfumes, corantes, alimentar (como aromatizante), farmacêutica e agroquímica (DUDAREVA *et al*., 2004).

CETONAS

Cetonas e dicetonas são caracterizadas pela presença do grupo carbonila e podem ser classificadas em alifáticas, aromáticas ou derivadas de fenol. Cetonas alifáticas, como acetona e diacetil são importantes em aroma de queijos maturados por fungos. As cetonas produzidas por via biotecnológica são na sua maioria alifáticas como, por exemplo, as 2-alcanonas (metilcetonas) produzidas por fungos (ARMSTRONG & BROWN, 1994).

A cetona β-ionona, possui aroma de rosas, apresenta limite de percepção de 0,005 mg L^{-1}. É muito utilizado em perfumaria devido ao seu aroma floral característico, quando diluído em solução aquosa. Alguns descritores de aroma para esta cetona incluem também "fruta", "banana" e "doce" (ZEA *et al*., 2001; LEDAUPHIN *et al*., 2003; PEINADO *et al*., 2004).

ÉSTERES

Os ésteres estão entre os compostos mais importantes para a indústria de aromas. São importantes tanto para alimentos naturais, como frutas, quanto em alimentos fermentados, presentes consideravelmente em baixas concentrações (1 a 100ppm) (KEMPLER, 1983).

O principal contribuinte dos aromas frutais em produtos fermentados são os ésteres acetatos, destacando-se: acetato de isoamila, acetato de etila e acetato de feniletila (YOSHIKAWA, 1999; HÉRNANDEZ-ORTE *et al*., 2002; TORREA *et al*., 2003).

Os ésteres foram os primeiros compostos produzidos sinteticamente, porém sabe-se que podem ser produzidos por rotas microbiológicas ou enzimáticas (JANSSENS *et al*., 1992;

JONG & BIRGMINGHAM, 1993). Muitos dos ésteres detectados durante a fermentação são formados enzimaticamente, através da proteólise da acilcoenzima-A correspondente, pela ativação dos cetoácidos ou por esterificação de um ácido orgânico com um álcool (ARMSTRONG & BROWN, 1994). A segunda via, pode levar a inúmeros ésteres de importância econômica como butirato de etila.

LACTONAS

São ésteres cíclicos de hidroxiácidos, potentes compostos de aroma encontrados em grande variedade de alimentos. Estão associados com aromas de frutas, como coco (δ-dodecalactona) e pêssego (4-decalactona), manteiga (jasmina), doce (δ-dodecalactona) e nozes (γ-decalactona) (KEMPLER, 1983; JANSSENS *et al*., 1992). Contudo, podem ser responsáveis por odores indesejáveis como o de ranço. As lactonas têm alto valor comercial devido ao seu baixo valor de threshold (JONG & BIRGMINGHAM, 1993). As lactonas podem ser formadas a partir de aminoácidos (HEATH & REINECCIUS, 1986) ou ácidos graxos (FERON *et al*., 1996). A maioria das lactonas é produzida quimicamente, porém a utilização de microrganismos tem a vantagem da produção de lactonas opticamente ativas (GATFIELD, 1995). Alguns fungos do gênero *Tricoderma* produzem a 6-pentil-α-pirona, que possui aroma de coco e apresenta propriedades antimicrobianas.

PIRAZINAS

São compostos heterocíclicos que contem nitrogênio e contribuem significativamente para o aroma de muitos alimentos. São frequentemente associados a aroma típico de alimentos tostados, formados na reação de Maillard. As pirazinas têm sido isoladas de vegetais e associadas à características sensoriais de alimentos como pipoca, batatas, pimentão (HEATH & REINECCIUS, 1986; JONG & BIRGMINGHAM, 1993). Com a atual demanda de alimentos pré-prontos, as pirazinas têm sido usadas como aditivos para contribuir no aroma (LONGO & SANROMÁN, 2006). Alguns exemplos de pirazinas utilizadas como aromas são 3-metoxi-isopropil-pirazina (aroma de ervilha, batata), 2-metoxi-3-isobutil-pirazina (aroma de pimenta), 2,5-dimetil-pirazina (aroma de nozes) (REINECCIUS, 2006).

COMPOSTOS SULFURADOS

Os compostos sulfurados apresentam valores de "threshold" muito baixo e, portanto, podem ser percebidos em concentrações muito baixas, além do fato de pequenas variações positivas em sua concentração poderem causar aroma desagradável no produto. Normalmente, associa-se uma conotação negativa ao cheiro emanado pelos compostos sulfurados (DARRIET *et al*., 1999). Os compostos sulfurados podem ocorrer devido à processos de degradação enzimáticos ou não enzimáticos. O processo enzimático envolve a degradação de aminoácidos, ou de outros produtos oriundos do processo fermentativo que contenham enxofre. A via não enzimática inclui reações térmicas, fotoquímicas e outros tipos de reações de compostos sulfurados durante o processo (MESTRES *et al*., 2000). Os compostos dimetil sulfito, 3-metiltiopropanol (metionol), 4-metiltiobutanol foram identificados como aromas de impacto favoráveis em alimentos e bebidas (DARRIET *et al*., 1999).

TERPENOS

Os terpenos são os maiores constituintes e responsáveis pelo aroma característico dos óleos essenciais. Tais compostos são hidrocarbonetos, compostos de unidades de isopreno, podendo ser cíclicos, com cadeia aberta, saturados ou insaturados e oxidados. Os terpenos com propriedades aromatizantes podem ser sintetizados como metabólitos secundários por uma grande variedade de vegetais superiores e microrganismos, principalmente Ascomicetos e Basiodiomicetos, capazes de produzir terpenos como citronelol, geraniol, linalol, nerol e α-terpineol (JANSSENS *et al*., 1992). Estes fungos são adequados aos processos biotecnológicos devido ao seu comportamento nos meios de cultura, crescendo tanto em meio líquido ou semissólido, de composição simples. Terpenos são substratos favoritos para o processo de bioconversão. Muitos microrganismos são capazes de hidrolizar terpenos, produzindo compostos de maior valor. Os mais recentes avanços nesta área foram obtidos na biotransformação do limoneno em α-terpineol, composto muito usado em cosmética e produtos alimentícios (JANSSENS *et al*., 1992; LONGO & SANROMÁN, 2006; BICAS *et al*., 2010). Um dos primeiros relatos na conversão do limoneno a α-terpineol foi utilizando *Cladosporium* sp, onde foi obtido cerca de 1g/L do composto (KRAIDMAN *et al*., 1969).

3.6. Compostos voláteis em queijo

Segundo Mulder, (1952), o aroma é consequência do balanceamento de uma complexa mistura de compostos voláteis. Essa teoria implica que o todo é mais importante que as partes, ou seja, a mistura de diferentes componentes em concentrações adequadas forma o aroma e não necessariamente, os componentes individuais. Por outro lado, há outros autores como Woo & Lindsay, (1984) e Brennand, Ha, & Lindsay (1989) que afirmam que há compostos ou classe de compostos que dão aroma característico aos queijos; tais compostos são denominados de marcadores voláteis do aroma.

Dentre as classes de compostos voláteis que mais contribuem para o aroma de queijos, destacam-se: os ácidos, ésteres, álcoois, cetonas e aldeídos (CAPORASO *et al*., 2015; BOLTAR *et al*., 2014), encontrados em queijos como, nanos, conciato romano, (CAPORASO *et al*., 2015; BOLTAR *et al*., 2014;), respectivamente. As classes de compostos aqui citadas são mais bem detalhadas ao decorrer do texto, com destaque para os tipos de notas aromáticas a elas atribuídas e também em quais queijos já foram encontradas conforme a literatura.

Adentrando nas classes de compostos voláteis, especificamente nos ácidos, destacam-se os: acético, octanoico, butanoico, hexanoico, decanoico e dodecanoico como os que mais contribuem para o aroma de queijos de maneira geral (PINHO *et al*., 2002). Cada um deles possui suas características próprias e atribui nota de aromas especifica, assim auxiliando na formação do aroma do queijo em que se encontra. Os referidos compostos foram reportados por Caporaso *et al*. (2015), Guarrasi *et al*.(2017) e Pinho *et al*. (2002) e estes são comuns na maioria dos queijos maturados.

Em se tratando de ésteres, esses junto aos ácidos são considerados os principais compostos de aroma em queijo (HAYALOGLU *et al*., 2013) e já foram reportados em diversos trabalhos como de Bezerra *et al*. (2016), Salum *et al*. (2017) e Sulejmani *et al*. (2016). Esses compostos são associados aos aromas: pungente, mostarda, ligeiramente frutado, caráter de cebola fresca, rabanete, frutado, doce, fruta madura, gorduroso, vinícola, conhaque, ceroso e muitos outros (HERBRAND *et al*., 2007).

Outra classe de composto que também tem relevância são os álcoois, os quais já foram identificados em queijo como brie, camembert e cheddar por Calzada *et al*.(2013), Pionnier *et al*. (2001) e Hou *et el*. (2014), respectivamente. Esses compostos são atribuídos aos aromas como: repolho fermentado, floral, doce, defumado, frango assado, caramelo queimado de açúcar, dentre muitos outros (FRANK *et al*., 2004).

Cetonas são atribuídos aos aromas como mofado, verniz, doce, frutado, verde e outros (FRANK *et al*., 2004). Esses compostos já foram encontrados em queijo como: roncal, caciocavallo palermitano e queijo azulado por respectivamente, IZCO *et al*.(2000); GUARRASI *et al*.(2017); CALZADA *et al*. (2013).

Finalmente, apresentam-se, os aldeídos como os compostos responsáveis pelos aromas amanteigado, gorduroso e pepino nos queijos; esses compostos foram encontrados em queijos roncal, caciocavallo palermitano e queijo azulado nos trabalhos realizados respectivamente, por Izco *et al*.(2000); Guarrasi *et al*. (2017) e Calzada *et al*. (2013).

Os compostos aqui destacados são sintetizados, principalmente durante o estádio de maturação e na fermentação, através de transformações bioquímicas (RANDAZZO *et al*., 2010), conforme apresentado anteriormente nos tópicos **3.4.1.1, 3.4.1.2 e 3.4.1.3.**

De acordo com a literatura, a Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS) vem se destacando como a principal ferramenta para o estudo de compostos voláteis em queijo. Com o uso desse equipamento, é possível a separação, quantificação e identificação dos analitos a serem estudados (MOREIRA *et al.,* 2013). Tais equipamentos possuem alta sensibilidade, sendo capazes de detectar substâncias em concentrações muito baixas (MOREIRA *et al.,* 2013).

Em meio aos métodos de extração de voláteis empregados ao longo dos últimos anos, tem-se destacado o SPME (Solid Phase Microextraction) que em português significa Microextração em Fase Sólida. Tem sido a técnica mais utilizada no estudo de voláteis em queijos, e tem como principal vantagem a dispensa da utilização de solventes (STEFFEN, 1996). Neste tipo de extração, são utilizadas fibras que ficam no interior de uma agulha, sendo expostas no momento conveniente. O tipo de fibra a ser utilizada é fator de grande relevância, pois interfere na captura dos compostos voláteis. A seleção da fibra é feita de acordo com a amostra e na maioria das vezes fazem-se necessários testes experimentais para obtenção de melhor resultado o que significa a maior captura de compostos voláteis (CALDAS *et al*., 2011).

Existem várias fibras, como: polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), polidimetilsoloxiano / divilbenzeno (PDMS-DVB), carboxen / polidimetilsiloxiano (CAR-PDMS), carbowax / divinilbenzeno (CW-DVB) e Polidimetilsiloxano / divilbenzeno / Carboxen (PDMS-DVB-CAR). O PDMS e o PA extraem analitos baseados no processo de absorção e os demais revestimentos no processo de adsorção (CALDAS *et al*., 2011). Além disso, outros parâmetros como tempo de equilíbrio, tempo de extração e temperatura devem ser experimentalmente otimizados para se obter as condições ideais de extração,

possibilitando dessa forma, a captura de quantidades elevadas de compostos voláteis. Tais fatores podem afetar o coeficiente de difusão do analito. Também pode ocorrer a degradação de compostos presentes na amostra e a formação de outros não específicos dela (PÉREZ-PALACIOS *et al*., 2012). O tempo de equilíbrio influencia no aumento da massa extraída (PÉREZ-PALACIOS *et al*., 2012).

3.7. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO, SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS.

Conhecer a composição volátil de qualquer alimento ainda é uma tarefa complexa uma vez que trata-se de compostos sensíveis que podem estar sujeitos a modificações. Assim sendo, a etapa de extração é considerada a mais importante. Nesta etapa qualquer aumento na temperatura pode acarretar em reações ou rearranjos na composição original do aroma. Este fato deve-se as mais diferentes propriedades químicas, aos quais os aromas pertencem, como também a sua pequena quantidade presente na amostra. (BICAS *et al*., 2010).

A investigação da composição aromática de um alimento envolve quatro etapas fundamentais: 1) o isolamento dos compostos voláteis; 2) a separação por cromatografia gasosa de alta resolução; 3) a identificação dos compostos voláteis e 4) a análise sensorial.

3.7.1. Extração dos compostos voláteis

Dentre as etapas acima mencionadas, o isolamento dos compostos voláteis é considerado a etapa mais crítica, devido a sua sensibilidade e manuseio (CURIONIAJ & BOSSET, 2002; MARTÍNEZ-CASTRO *et al* 2001). Sabe-se que qualquer modificação causada na amostra inicial não poderá representar o perfil autêntico dos componentes do aroma de cada amostra (CURIONIAJ & BOSSET, 2002; MARTÍNEZ-CASTRO *et al* 2001). Existem várias técnicas de isolamento (*headspace* estático e dinâmico, extração e destilação simultânea, *Purge & Trap,* SPME (*Solid Phase Micro Extraction*), SBSE (*Stir Bar Sorptive Extraction*), cujos procedimentos têm suas limitações, como tempo e temperatura, favorecendo a degradação e a perda dos compostos de interesse, além da introdução de artefatos (CURIONIAJ & BOSSET, 2002; MARTÍNEZ-CASTRO *et al* 2001). Devido a estes fatores, autores reportam o uso de técnicas específicas de extração dos compostos voláteis para as mais diferentes matrizes.

Das técnicas acima citadas para a extração dos compostos voláteis, SPME vem apresentando maior aplicação por apresentar as seguintes vantagens: sensibilidade,

especificidade, não utilização de solventes, pouco volume de amostra necessário e facilidade de extração dos compostos voláteis (CURIONIAJ & BOSSET, 2002; MARTÍNEZ-CASTRO *et al* 2001).

3.7.1.1. SPME – *Solid Phase Micro Extraction*

A técnica de SPME foi desenvolvida por Pawliszyn em 1997. Consiste de uma técnica de extração rápida sendo de fácil utilização e que tem como vantagem adicional a aplicação direta do analito no cromatografo, utilizar peque no volume de amostra, alta sensibilidade, além de que a injeção da amostra permanece livre de solventes e contaminantes (PAWLISZYN *et al.*, 1992; KATAOKA *et al*.,2000; KOZIEL & NOVAK, 2002; VESELY *et al*., 2003; DENG *et al*., 2014). Além disso, SPME proporciona rapidez e praticidade na análise dos autênticos constituintes químicos de sabor dos queijos (KATAOKA *et al*., 2000).

Esse método é baseado na técnica de sorção (absorção e/ou adsorção). A desorção é realizada diretamente com a exposição no injetor aquecido de um cromatógrafo a gás, onde os analitos sofrem desorção térmica e são subsequentemente analisados (ZHANG *et al*., 2007; BOSH-FUSTÉA *et al*., 2007. O método de SPME é uma ferramenta sensível e poderosa para a caracterização de compostos orgânicos voláteis em matrizes complexas (IBÁÑEZ *et al*., 1998; HAYASAKA *et al*., 2003). As primeiras publicações nessa área foram de Berlardi & Pawliszyn (1989) e Arthur & Pawliszyn (1990). O sistema básico para SPME (Figura 3) consiste de um “holder”, um êmbolo e uma agulha de aço. Quando o êmbolo é deslocado para baixo, a haste metálica é exposta, e na extremidade dessa haste contêm a sílica recoberta pelo polímero com diferentes fases estacionárias, podendo ser polímero (polidimetilsiloxano - PDMS, poliacrilato - PA, divinilbenzeno - DVB ou carbowax - CW) ou de um sólido adsorvente (carvão ativo microparticulado = carboxen - CAR).

A espessura do revestimento e a sua natureza polar (PA, CW-DVB), apolar (PDMS), bipolar ou semi-polar (PDMS-DVB, CAR-PDMS) e a dotada de triplo revestimento de polaridade intermediária (DVB-CAR-PDMS) são as principais características que governam a seletividade e a eficiência da extração (DAMASCENO, 2007). As características do revestimento da fibra utilizada na extração devem ser escolhidas de acordo com as características dos analitos a serem extraídos.

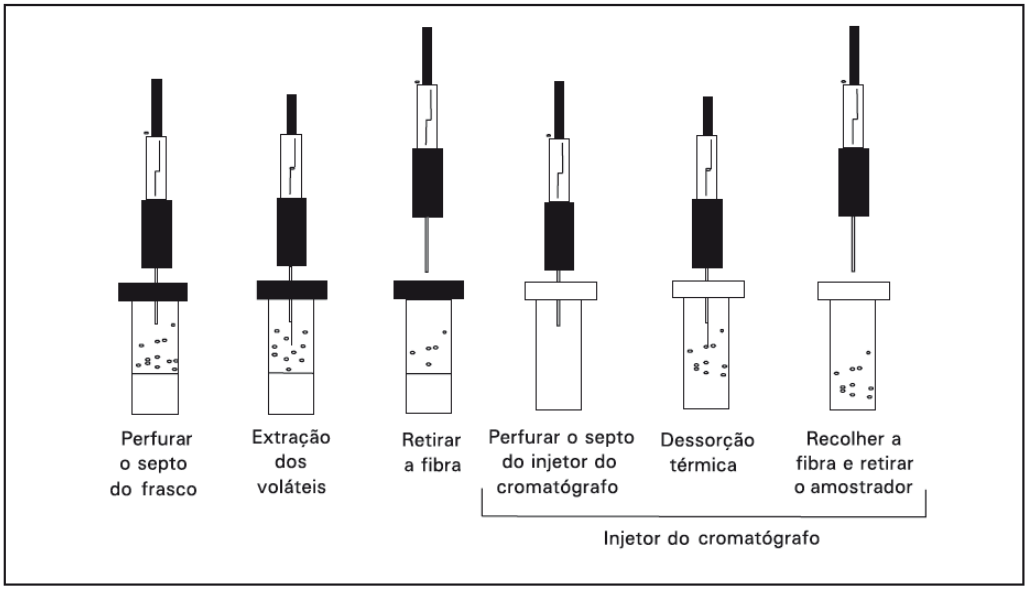


Figura 3- Dispositivo de SPME com detalhes da técnica de extração.

Fonte: Canuto *et al.* (2011)

A extração por SPME pode ser feita por dois métodos: a extração direta e ou a indireta. Na extração direta, a fibra é mergulhada diretamente na amostra líquida, e é indicada para analitos pouco voláteis. Para compostos de alta volatilidade, a extração indireta é a mais utilizada, conhecida como *headspace* (HS), onde a fibra é exposta à atmosfera confinada dentro do recipiente que contém a amostra, deste modo a vida útil da fibra é prolongada, já que ela não é imersa na amostra, (BATISTA, 2010). Na Figura 4 estes dois métodos de extração podem ser observados.

Quando se deseja aperfeiçoar a extração por SPME o estudo de alguns parâmetros na SPME são de extrema importância, já que estão diretamente ligados com a capacidade da fibra em absorver os compostos voláteis, sendo eles: o volume da amostra e do *headspace*, tipo e espessura do revestimento polimérico, adição de sal, pH da solução, temperatura de extração, agitação, assim como a composição do produto fermentado (BEGALA*et al*., 2002; FRANCO & JANZANTTI, 2004; HOWARD*et al*, 2005; ANTALICK*et al*, 2010).

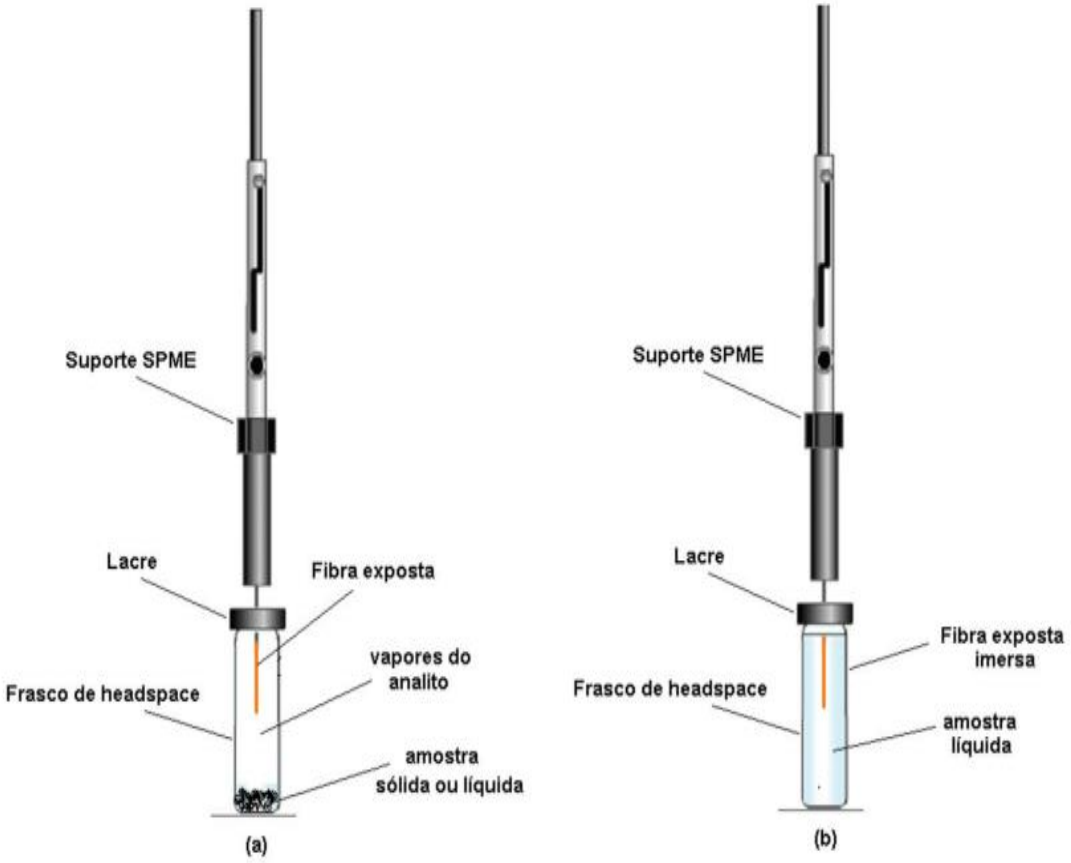


Figura 4-Métodos de extração por SPME: extração direta (esquerda) e extração indireta (direita)

Fonte: Batista (2010)

A aplicação de SPME para diferentes áreas em análise química tem aumentado. Nos últimos anos, esta metodologia tem sido amplamente adotada em muitos campos, incluindo a farmacêutica, clínica, forense, ambiental, físico-química e aplicações de sabor e fragrâncias. Na área de alimentos tem sido relatado um grande número de trabalhos nos últimos anos com relação à composição de aroma dos alimentos como por exemplo, vinhos, frutos, entre outros (CÂMARA *et al.*, 2007; DÍAZ *et al.*, 2009).

Segundo Jelén *et al.* (2012) dentre os tipos de alimentos em que a técnica de SPME foi utilizada para análise de compostos voláteis o maior grupo foi o vinho, seguido de frutas/legumes, produtos lácteos, bebidas, carnes, especiarias e ervas, cereais, petiscos, gorduras e óleos, frutos do mar/peixes e mel.

4. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1. Queijo de coalho artesanal

As amostras de queijo de coalho artesanal foram adquiridas com cinco produtores rurais do município de Monte Alegre-SE. Os queijos foram produzidos conforme descrito na figura 5. Conforme destacado, a etapa de salga pode ser realizada após o corte da massa ou depois da dessorassem.

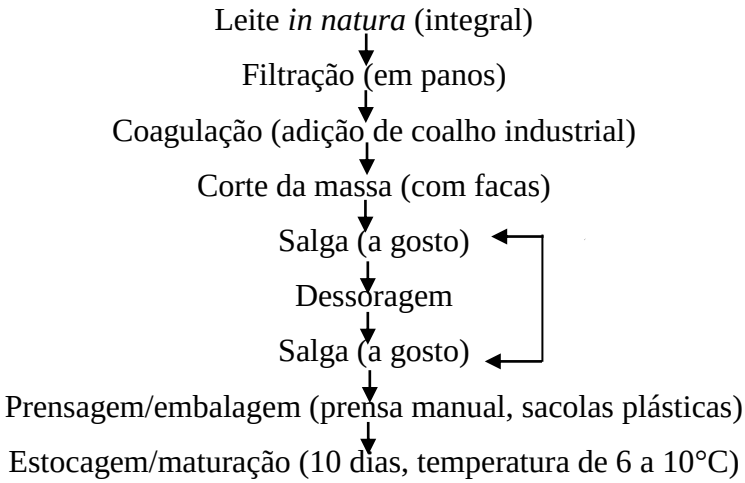


Figura 5. Fluxograma da fabricação do queijo de coalho artesanal

Os queijos foram codificados com a sigla QCA (queijo de coalho artesanal) e numerados de 1 a 5, para a identificação do produtor. Assim, tem-se: QCA1, QCA2, QCA3, QCA4 e QCA5. As amostras foram coletadas no tempo zero de fabricação, transportadas em recipientes térmicos e levadas para serem analisadas no Laboratório de Flavor e de Análise Cromatográficas (LAF), da Universidade Federal de Sergipe.

4.2. Queijo de coalho industrializado

As amostras de queijo de coalho industrializados foram adquiridas em três empresas do município de Nossa Senhora da Glória-SE. Os queijos foram produzidos conforme descrito na figura 6.

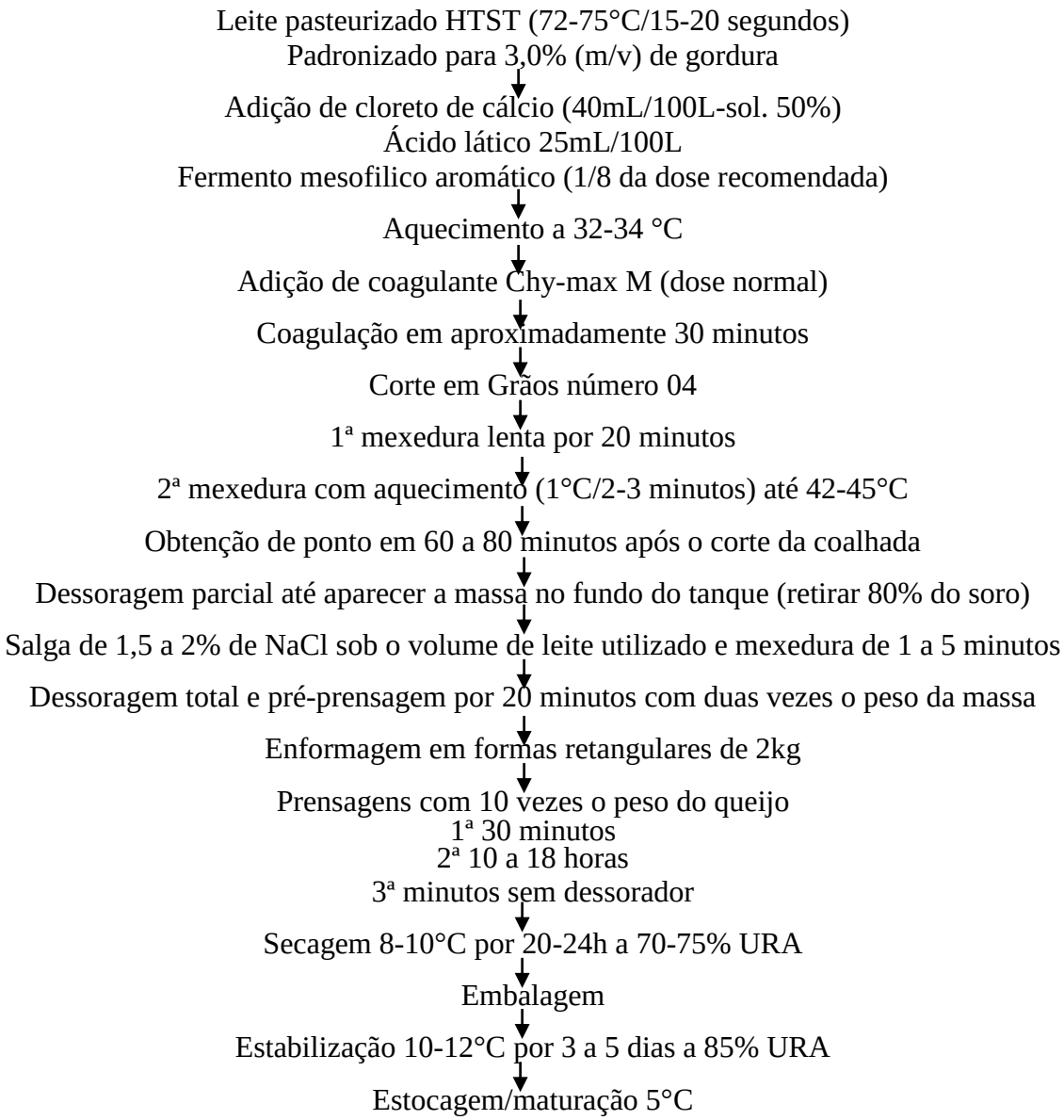


Figura 6. Fluxograma da produção de queijo de coalho industrial

Os queijos foram codificados com a sigla QCI (queijo de coalho industrializado) e numerados de 1 a 5, para a identificação da empresa. Assim, tem-se: QCI1, QCI2, QCI3, QCI4 e QCI5. As amostras QCI1, QCI2 e QCI3 foram adquiridas da mesma empresa, variando-se apenas o lote. Já as amostras QCI4 e QCI5 foram adquiridas de outras duas empresas. As amostras foram coletadas no tempo zero de fabricação, transportadas em recipientes térmicos e levadas para serem analisadas no Laboratório de Flavor e de Análise Cromatográficas(LAF), da Universidade Federal de Sergipe.

4.3. Maturação dos queijos

As amostras de queijo de coalho artesanal e industrial foram maturadas durante dez dias, a temperatura controlada entre 10 e 12°C.

4.4. Extração de compostos voláteis por SMPE

As amostras foram homogeneizadas e 10 g de queijo foram transferidas para vials de 30mL. Os vials foram fechados com tampa de rosca contendo um orifício central de 3 mm de raio. O sistema foi submetido a aquecimento a 56,2ºC, em banho-maria, por 10 minutos. Após esse período de aquecimento, a fibra de SPME (CAR/PDMS 75 μm, Supelco, Bellofonte) foi exposta ao *headspace*, por 85 minutos a 56,2ºC. Em seguida, a fibra foi retraída para dentro da agulha. Depois do processo concluído, a fibra foi inserida no injetor do cromatógrafo gasoso a 240 ºC, durante 3 minutos em modo splitless, onde ocorreu a dessorção dos compostos (SALUM *et al*., 2016). Tais extrações foram realizadas em todas as amostras, durante o estádio de maturação de dez dias, nos intervalos intercalados de 1, 5 e 10 dias. As amostras foram realizadas em triplicatas.

4.5. Análise cromatográfica CG/MS

Os compostos voláteis das amostras de queijo de coalho, artesanal e industrial, foram separados utilizando um cromatográfico a gás (7890A GC System, Agilent Technologies), acoplado a um detector de massas (7000 GC/MS Triple Quad, Agilent Technologies), pelo uso de uma coluna polar VFMs (30m x 0,25mm x 0,25μ, VARIAN). A programação da temperatura do forno do cromatográfo gasoso foi iniciada a 40 °C (mantendo-se assim até 2 minutos), seguida de rampa de 5°Cmin^{-1} até atingir 70 ºC (mantendo-se assim até 1 min), seguida de rampa de 10°Cmin^{-1} até atingir 240 ºC, mantendo-se nessa temperatura por 4 minutos, concluindo o tempo de corrida equivalente a 30 minutos. A temperatura do injetor foi mantida a 240 ºC e o gás hélio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão constante de 4 mL min^{-1}, modo Splitless. O espectrômetro de massa foi operado por impacto de elétrons com uma temperatura da fonte de 260 ºC, e com energia de ionização de 70 eV, variação de scan de m/z 30 a m/z 400 (SALUM *et al*., 2016).

4.6. Identificação dos compostos voláteis

A fim de identificar os compostos voláteis, uma solução padrão de n-alcanos homólogos (C7 - C30) foi analisada antes da injeção da amostra, para a obtenção do cálculo posterior do Índice de Retenção Linear (IRL) dos voláteis. Utilizou-se também para a identificação dos compostos, o banco de espectros da biblioteca, NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database (Version 2.0), comparando-se os espectros e os valores dos IRL dos voláteis dos extratos do queijo de coalho deste trabalho com os publicados na literatura.

4.7. Quantificação dos compostos voláteis

Os compostos voláteis foram quantificados utilizando uma curva analítica de padrões de compostos de aroma das diferentes classes de compostos como ésteres, álcoois, cetonas, aldeídos e terpenos.

4.8. Cálculo do OAV dos compostos voláteis

O cálculo do OAV dos compostos voláteis identificados foi realizado através da divisão da concentração dos compostos pelos seus threshold (limiar de percepção). A concentração foi dada em µg/kg.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Compostos voláteis no queijo de coalho artesanal e industrializado

Foram encontrados trinta e cinco compostos voláteis nas amostras de queijo de coalho artesanal (QCA1, QCA2, QCA3, QCA4, QCA5), em três intervalos de tempo de maturação (1, 5, 10 dias) como apresentado na tabela 4. Os compostos voláteis encontrados foram 7 álcoois, 8 cetonas, 9 ésteres, 6 ácidos, 2 aldeídos, 3 terpenos e 1 hidrocarboneto.

Nas mesmas condições de maturação foram encontrados trinta e dois compostos voláteis nas amostras de queijo de coalho industrial (QCI1, QCI2, QCI3, QCI4, QCI5) como apresentado na tabela 5. Entre esses, 14 eram álcoois, 7 ácidos, 6 cetonas, 3 aldeídos, 1 éster e 1 terpeno.

Destaca-se que o número de compostos voláteis identificados, trinta e seis (queijo de queijo artesanal) e trinta e dois (queijo de coalho industrial), foi maior que os reportados por Bezerra *et al*. (2016) que encontraram vinte e cinco compostos quando estudaram o queijo de coalho tradicional e complementado com diferentes culturas probióticas. Quando comparado com outros queijos maturados reportados na literatura, como por exemplos, os queijos Roncal, 68 compostos; caciocavallo palermitano, 43 compostos e queijo azul ovino, 97 compostos (CALZADA *et al*., 2013; GUARRASI *et al*., 2017; IZCO, TORRE, 2000). O número de compostos identificados neste estudo (36), foi menor, isso muito provavelmente estar associado ao curto tempo de maturação sofrido pelo queijo de coalho artesanal. Pois, é no estádio de maturação que ocorrem as principais atividades enzimáticas: proteólise, lipólise e glicose que são predominantemente responsáveis pela liberação dos compostos aromáticos em queijos (STEELE; BROADBENT; KOK, 2013).

No decorrer da maturação, ocorreram mudanças tanto no perfil de voláteis, com ausência de alguns compostos e aparecimento de outros, como também na concentração dos compostos voláteis encontrados; alguns aumentaram suas concentrações, enquanto outros diminuíram. Dentre todos os compostos, os ácidos foram os que apresentaram maior concentração total, em contra partida os aldeídos foram os que apresentaram menor concentração. As demais classes também apresentaram variação durante o tempo de maturação. Bezerra *et al*. (2017) também observaram tal comportamento.

Quando se realizou a identificação dos compostos aromáticos nas amostras de queijo de coalho artesanal, (QCA1, QCA2, QCA3, QCA4, QCA5), durante o estádio de maturação,

Tabela 4- Perfil volátil do queijo de coalho artesanal durante o período de maturação (1, 5 e 10 dias).

Compostos		**CAS**	**IR_{Lit}**	**IR_{Calc}**	**Tempo (Dias)**	**Amostras (µg/kg)**					**Tipo do Odor**
						QCA1	**QCA2**	**QCA3**	**QCA4**	**QCA5**	
Álcoois											
1	3-Metilbutanol	123-51-3	1187	1187	1	222,56	77,97	60,86	117,25	91,27	Maltado
					5	286,66	185,92	274,98	228,15	207,04	
					10	318,88	410,03	321,87	333,88	316,95	
2	Hexanol	111-27-3	1371	1358	1	ND	3,10	6,69	5,50	2,80	Planta, Verde
					5	13,63	7,11	13,10	10,05	5,76	
					10	9,20	9,64	10,43	6,81	11,72	
3	2,3-Butanodiol	513-85-9	1542	1546	1	ND	2,22	14,04	27,06	ND	amanteigado
					5	ND	16,62	0,00	4,81	4,12	
					10	16,22	11,28	8,83	8,33	8,28	
4	Octanol	111-87-5	1557	1560	1	34,35	10,51	14,56	15,92	10,18	Verde, grama
					5	11,01	7,95	14,60	16,97	9,76	
					10	14,18	7,95	8,09	12,26	11,13	
5	Metionol	505-10-2	1723	1725	1	21,66	10,51	14,56	11,26	7,77	cárneo
					5	4,58	12,37	4,82	4,36	5,59	

					10	21,66	7,46	7,26	10,89	5,28	
6	Álcool fenetítico	60-12-8	1923	1923	1	96,36	80,14	46,00	135,35	103,38	Floral
					5	23,34	36,45	85,69	30,16	85,13	
					10	40,58	67,29	89,10	131,79	17,22	
7	2-Fenoxietanol	122-99-6	2144	2157	1	ND	ND	ND	ND	ND	Floral
					5	2,54	3,65	2,09	ND	ND	
					10	ND	ND	ND	ND	ND	
Ácidos orgânicos											
7	Ácido propanoico	79-09-4	1556	1549	1	295,63	44,88	131,08	340,69	14,95	Pungente rançoso
					5	20,54	7,42	51,95	10,19	7,87	
					10	5,18	5,60	24,98	ND	22,05	
8	Ácido butanoico	107-92-6	1636	1635	1	4069,29	3044,64	1393,41	2213,19	1573,92	Rançoso, queijo pútrido, suave
					5	1799,92	1521,35	1344,69	663,86	1363,68	
					10	1165,07	1055,36	980,54	711,08	1152,98	
9	Ácido hexanoico	142-62-1	1857	1851	1	5888,55	4019,17	2474,35	4067,81	2446,64	Queijo, rançoso e
					5	2293,24	2318,92	2348,72	1383,71	2655,19	

					10	1974,07	2263,23	2001,91	1812,36	1853,71	gordo
10	Ácido octanoico	124-07-2	2070	2065	1	2731,88	1905,87	1164,95	2370,18	1342,38	Rançoso, áspero, queijo, ácido graxos
					5	910,78	760,54	770,03	460,10	1006,94	
					10	558,49	803,32	848,93	636,96	432,66	
11	Ácido acético	64-19-7	1415	1458	1	27480,66	40146,69	23827,68	36291,88	29689,43	Vinagre, azedo
					5	16887,15	15147,91	17540,82	7190,93	17153,43	
					10	17188,09	17241,49	14028,64	13164,72	12302,96	
12	Ácido decanoico	334-48-5	2279	2278	1	2398,37	1847,64	895,27	1828,80	1243,95	Gordura, Ranço desagradável
					5	535,90	417,90	457,08	264,73	491,12	
					10	273,14	429,99	477,29	425,22	156,15	
Cetonas											
13	2-Undecanona	112-12-9	1592	1593	1	25,83	ND	ND	ND	ND	Mofado
					5	ND	ND	ND	ND	ND	
					10	ND	ND	ND	ND	ND	
14	2-Tridecanona	593-08-8	1814	1815	1	7,24	ND	0,58	2,74	ND	Cera, coco
					5	ND	ND	ND	ND	ND	
					10	0,56	0,76	0,98	0,80	0,57	

15	2-Pentadecanona	2345-28-0	2027	2024	1	15,81	2,29	1,00	1,10	0,26	Floral
					5	ND	ND	ND	ND	ND	
					10	ND	ND	ND	ND	ND	
16	2-Nonanona	821-55-6	1386	1392	1	ND	6,41	12,27	10,28	3,30	Maltado, frutado, Queijo azuis
					5	10,31	7,80	11,23	30,56	17,13	
					10	25,76	16,30	13,06	ND	20,68	
17	Acetol	116-09-6	1326	1334	1	10,54	2,28	1,27	0,18	ND	Caramelo
					5	ND	ND	ND	ND	ND	
					10	ND	ND	ND	ND	ND	
18	δ-Decalactona	705-86-2	2216	2218	1	17,22	10,54	10,69	14,24	6,48	Cremoso, coco, pêssego
					5	7,01	5,61	6,22	4,65	6,41	
					10	5,32	7,63	7,83	7,43	3,80	
19	Acetoína	513-86-0	1314	1289	1	576,39	441,40	131,04	254,32	480,35	Amanteigado
					5	339,90	417,89	284,14	250,89	409,94	
					10	394,51	391,57	180,82	328,83	435,57	
20	2-Heptanona	110-43-0	1178	1184	1	73,48	37,07	32,87	26,50	14,50	Frutado, gorduroso, picante,
					5	38,78	14,59	37,77	38,96	36,04	
					10	23,06	23,08	15,27	18,04	18,08	

											herbáceas
Ésteres											
21	Hexanoato de etila	628-97-7	2253	2256	1	11,49	6,81	17,43	13,51	6,88	Frutado, anis
					5	ND	ND	ND	ND	ND	
					10	ND	ND	ND	ND	ND	
22	Octanoato de etila	106-32-1	1415	1416	1	1,57	10,14	12,51	26,47	14,77	Abacaxi, pera, floral
					5	34,23	11,46	36,70	15,29	31,19	
					10	16,63	30,41	13,62	47,52	17,60	
23	Acetato de fenila	103-45-7	1626	1823	1	10,42	34,26	75,35	69,92	34,85	Fenólico
					5	125,64	384,55	298,82	71,90	109,14	
					10	244,10	439,79	586,80	885,64	193,87	
24	Tetradecanoato de etila	124-06-1	2057	2050	1	2,17	1,58	25,10	4,71	2,10	Cera
					5	0,32	ND	3,13	1,28	0,97	
					10	0,55	0,73	2,22	0,71	0,50	
25	Decanoato de etila	110-38-3	1642	1642	1	ND	ND	ND	ND	ND	Frutado, doce agradável
					5	6,23	ND	41,91	ND	0,27	
					10	ND	8,79	6,78	9,65	6,84	
26	Dodecanoato de	106-33-2	1844	1839	1	3,43	1,92	9,70	1,93	1,02	

	etila				5	ND	ND	ND	ND	ND	Queijo flor
					10	ND	ND	ND	ND	ND	
27	Hexadecanoato de etila	628-97-7	2253	2256	1	11,49	6,81	17,43	13,51	6,88	Cera, frutal
					5	ND	ND	ND	ND	ND	
					10	ND	ND	ND	ND	ND	
28	Ácido valérico-2-Hidroxi-4-metil	40348-72-9	1470	1479	1	11,50	1,36	27,28	6,32	12,76	Queijo
					5	43,00	65,51	41,81	22,04	40,84	
					10	64,68	48,48	27,14	24,90	ND	
29	Isopentiletanoato	123-92-2	1126	1125	1	ND	ND	ND	ND	ND	Frutal, doce
					5	49,40	15,70	94,03	69,45	47,79	
					10	126,46	187,82	203,30	300,27	229,73	
Aldeídos											
30	Nonanal	124-19-6	1374	1397	1	121,00	36,16	43,19	31,55	12,82	Cítrico, maltado
					5	33,72	27,93	25,76	26,45	20,05	
					10	26,55	14,44	10,61	30,13	17,08	
31	2-Nonenal	18829-56-6	1542	1540	1	ND	ND	ND	12,26	8,95	Aveia, maltado
					5	ND	ND	ND	ND	ND	
					10	ND	ND	ND	ND	ND	

Terpenos											
32	D-Limonene	5989-27-5	1166		1	ND	ND	ND	ND	ND	Limão
					5	5,63	37,44	ND	ND	ND	
					10	61,30	33,02	52,70	90,56	ND	
33	β-Cariofileno	87-44-5	1607	1605	1	ND	266,36	34,53	39,19	45,10	Apimentado, doce
					5	230,96	152,99	188,82	174,46	160,95	
					10	187,77	252,27	275,87	205,67	193,69	
34	Alfa-copaene	3856-25-5	1465	1496	1	ND	ND	6,64	7,79	14,89	Amadeirado
					5	96,24	57,72	84,26	71,51	65,17	
					10	75,69	95,53	104,74	80,57	76,64	
Hidrocarbonetos											
35	Tetradecano	629-59-4	1402	---	1	ND	2,63	15,72	3,42	5,58	Cera Suave
					5	14,39	12,29	26,93	18,42	19,67	
					10	21,20	24,93	13,53	30,95	40,53	

observou-se que, alguns compostos que foram encontrados na amostra QCA1 no primeiro dia não apareceram no quinto e décimo dia. Entre eles estão 2-pentadecanona; 2-undecanona; 2-propanona, 1-hidroxi e ácido dodecanoico, éster etílico. Esse comportamento também pôde ser observado nas outras amostras.

O comportamento citado no parágrafo anterior também foi observado nas amostras de queijo de coalho industrial, porém com menor variação, isso muito provavelmente devido a padronização da matéria prima e de todo o processo de fabricação empregados pela indústria.

Tais variações sejam na quantidade de compostos voláteis ou na concentração podem ser atribuídas a falta de padronização no processamento do queijo de coalho artesanal por parte dos produtores e aos compostos voláteis sintetizados durante o armazenamento através das reações proteolíticas, lipolíticas e glicóliticas (STEELE; BROADBENT; KOK, 2013), pela atuação de enzimas bacterianas endógenas do leite e outras inerentes ao ambiente de processamento.

Tabela 5 - Tabela 5 - Perfil volátil do queijo de coalho industrializado durante o período de maturação (1, 5 e 10 dias).

Compostos		**CAS**	**IR_{Lit}**	**$IR_{Calc.}$**	**Tempo (Dias)**	**Amostras (µg/kg)**					**Aroma**
						QCI1	**QCI2**	**QCI3**	**QCI4**	**QCI5**	
Álcoois											
1	2-Fenoxietanol	122-99-6	2144	2157	1	1,95	3,72	2,19	2,73	3,35	Floral
					5	4,87	2,22	1,44	2,13	ND	
					10	3,36	7,03	3,00	3,66	ND	
2	Fenol	108-95-2	2015	2018	1	1,62	1,75	1,75	1,70	1,88	Fenólico
					5	2,83	2,32	2,26	2,08	2,32	
					10	2,86	3,18	3,09	2,85	2,86	
3	Dodecanol	112-53-8	1968	1968	1	1,79	6,69	3,90	6,41	4,57	Cera
					5	2,67	3,69	1,95	2,30	ND	
					10	6,65	1,97	4,11	ND	ND	
4	Álcool Fenetílico	60-12-8	1923	1923	1	8,45	6,37	24,34	14,73	35,47	Floral
					5	21,32	20,35	15,06	9,97	25,17	
					10	3,64	35,08	3,35	18,40	120,37	
5	Álcool Benzílico	100-51-6	1888	1888	1	ND	ND	ND	ND	ND	Frutado
					5	8,51	ND	ND	ND	1,80	

					10	ND	ND	ND	ND	ND	
6	Nonanol	124-19-6	1374	1383	1	58,69	40,36	19,40	28,89	22,51	Verde
					5	14,55	8,80	16,54	12,92	8,80	
					10	24,79	33,76	4,05	13,20	10,48	
7	2-Etil hexanol	104-76-7	1491	1492	1	4,12	10,01	3,65	12,32	14,96	Cítrico
					5	8,18	4,41	4,84	3,58	4,41	
					10	3,98	12,93	5,02	19,85	3,98	
8	3,7-Dimetil-1-octen-7-ol	18479-58-8	1470	1471	1	6,22	3,46	ND	5,92	ND	Cítrico
					5	ND	ND	ND	ND	ND	
					10	ND	ND	ND	ND	ND	
9	Heptanol	111-70-6	1460	1459	1	18,43	13,48	31,31	20,13	18,98	Uva doce
					5	8,65	8,47	5,31	3,59	8,47	
					10	4,69	33,76	10,36	63,21	4,69	
10	1-Octen-3-ol	3391-86-4	1445	1453	1	9,38	28,45	12,10	ND	ND	Cogumelo
					5	3,39	3,72	3,83	3,24	4,28	
					10	4,23	4,46	9,38	ND	ND	
11	Hexanol	111-27-3	1371	1363	1	18,08	16,34	32,18	17,73	19,57	Verde, grama

					5	13,74	15,58	6,11	6,74	15,58	
					10	10,70	11,32	14,05	11,43	8,62	
12	Pentanol	71-41-0	1574	1577	1	24,81	11,98	24,77	13,90	12,28	Frutado e balsâmico
					5	8,41	20,22	8,83	8,07	20,22	
					10	21,58	25,17	21,58	22,17	22,40	
13	3-Metil butanol	123-51-3	1187	1188	1	123,74	69,34	213,88	100,17	175,16	Maltado
					5	183,62	162,46	200,81	112,31	162,46	
					10	475,02	502,03	460,30	377,07	453,74	
14	Octanol	111-87-5	1557	1557	1	26,09	18,16	38,84	24,12	24,97	Verde, grama
					5	10,89	12,96	10,71	8,07	12,96	
					10	9,50	16,46	19,37	13,31	9,50	
Ácidos orgânicos											
15	Ácido acético	64-19-7	1465	1464	1	1887,25	2376,07	3421,96	2063,29	2941,97	Vinagre, azedo
					5	2570,41	3872,85	4050,88	3023,97	45,11	
					10	6223,25	10191,91	6859,34	4492,65	6223,25	
16	Ácido propanoico	79-09-4	1552	1547	1	2988,43	5943,20	3084,71	2423,43	1409,02	Pungente, rançoso, soja
					5	890,34	2257,90	1472,93	1029,12	2257,90	
					10	625,16	2024,88	2404,85	672,26	625,16	

17	2-metil ácido propanoico	79-31-2	1574	1577	1	ND	ND	117,80	65,93	149,07	Ácido
					5	127,48	344,74	344,74	144,59	344,74	
					10	589,01	875,23	480,97	496,30	589,01	
18	Ácido butanoico	107-92-6	1637	1637	1	1209,18	1424,49	1792,45	1217,04	1566,32	Rançoso, queijo pútrido, suave
					5	1339,53	2509,94	2564,20	2308,87	2509,94	
					10	4176,77	6173,65	3444,25	2728,61	4176,77	
19	3-metil ácido butanoico	503-74-2	1678	1678	1	148,94	283,93	826,70	339,70	918,00	Queijo
					5	1307,33	141,32	1682,86	1071,34	2259,74	
					10	8473,35	9328,33	5866,21	3853,03	8473,35	
20	Ácido hexanóico	142-62-1	1851	1857	1	1501,75	2307,77	3067,08	1723,83	2198,29	Queijo, rançoso, gordo
					5	1588,98	24,40	28,68	27,01	24,56	
					10	6142,29	23,91	145,06	41,11	39,08	
21	Ácido octanoico	124-07-2	2070	2064	1	265,71	524,85	1009,34	497,25	629,16	Rançoso, áspero, queijo, Ácido graxos
					5	581,58	958,42	1260,69	1260,69	958,42	
					10	1919,51	1504,08	1060,95	17,53	1919,51	
Cetonas											
22	2-Heptanona	110-43-0	1178	1177	1	17,30	9,98	36,02	ND	44,50	Frutado, gorduroso,
					5	7,13	25,74	10,82	ND	25,74	

					10	82,61	51,22	0,37	ND	72,30	picante, herbáceas
23	Acetoína	513-86-0	1314	1320	1	91,12	100,14	158,93	127,49	125,79	Amanteigado
					5	7,05	8,16	2,47	2,85	8,16	
					10	261,90	350,67	350,67	243,75	285,26	
24	Metil heptanona	110-93-0	1342	1344	1	0,78	0,43	ND	2,16	2,43	Cítrico
					5	1,08	ND	0,40	ND	0,32	
					10	ND	ND	ND	2,16	ND	
25	2-nonanona	821-55-6	1386	1387	1						Maltado, frutado, Queijo azuis
					5	8,34	14,56	6,90	5,60	14,56	
					10	20,83	23,51	34,06	10,22	24,69	
26	δ-Decalactona	705-86-2	2216	2217	1	0,83	1,10	1,80	1,48	1,92	Cremoso, coco, pêssego
					5	1,18	1,01	1,40	0,95	1,01	
					10	3,63	2,23	2,55	2,45	0,26	
27	2-Hidroxi-3-pentanona	5704-20-1	1360	1366	1	4,42	2,15	5,93	4,31	7,70	Brigadeiro
					5	7,82	6,56	4,33	3,82	6,56	
					10	12,71	15,86	18,97	10,89	15,46	
Ésteres											
28	Octanoato de	106-32-1	1415	1416	1	6,22	1,40	ND	6,14	ND	Abacaxi, pera,

	etila				5	1,69	1,92	2,57	2,27	2,66	floral
					10	3,05	4,22	2,29	4,21	3,20	
Aldeídos											
29	Nonanal	124-19-6	1374	1383	1	87,07	59,58	28,13	42,38	32,80	Cítrico, maltado
					5	20,86	12,23	23,85	18,42	12,23	
					10	36,23	49,68	5,10	18,83	14,76	
30	2-octenal	2548-87-0	1435	1435	1	5,28	4,40	6,21	ND	ND	Gordo
					5	2,02	1,56	1,43	ND	1,61	
					10	ND	ND	ND	ND	ND	
31	2-nonenal	18829-56-6	1542	1543	1	5,79	3,45	5,04	4,62	2,45	Aveia, maltado
					5	2,66	4,78	6,80	3,61	4,78	
					10	1,19	20,90	4,37	7,67	1,19	
Terpenos											
32	D-limoneno	5989-27-5	1168	1166	1	19,39	32,35	15,06	35,96	60,82	Limão
					5	34,36	18,92	8,10	11,56	15,77	
					10	35,32	69,12	85,06	95,31	7,16	

5.1.1. Álcoois

Foi identificado um total de 7 álcoois no queijo de coalho artesanal (Tabela 4). Resultado similar foi reportado por Bezerra *et al* (2017) que estudaram o queijo de coalho produzido com leite caprino e com utilização de diferentes culturas probióticas entretanto identificaram 6 álcoois: etanol, 2-pentanol, hexanol, octanol, nonanol e decanol.

Considerando a amostra QCA1, nela foram encontrados 4álcoois no primeiro dia de maturação, 5 no quinto e 6 no décimo, totalizando uma concentração de 471,25; 277,66 e 372,28 µg/kg, respectivamente. Logo se percebe que houve decréscimo na concentração total do primeiro dia ao quinto e posteriormente aumento do quinto ao décimo. O 3-metil-butanol foi o álcool que mais contribuiu para a concentração total, apresentando 318,88 µg/kg no primeiro dia de maturação, 222,56 µg/kg no quinto e 286,66µg/kg no décimo, representando aproximadamente 67% da concentração total no primeiro, 80% no quinto e 77% no décimo, dias de maturação avaliados, como apresentado no gráfico da Figura 7. Carbonell *et al*. (2002) apresentam o 3-metil-butanol como sendo importante para o aroma de queijos frescos e maturados por curto período de tempo.

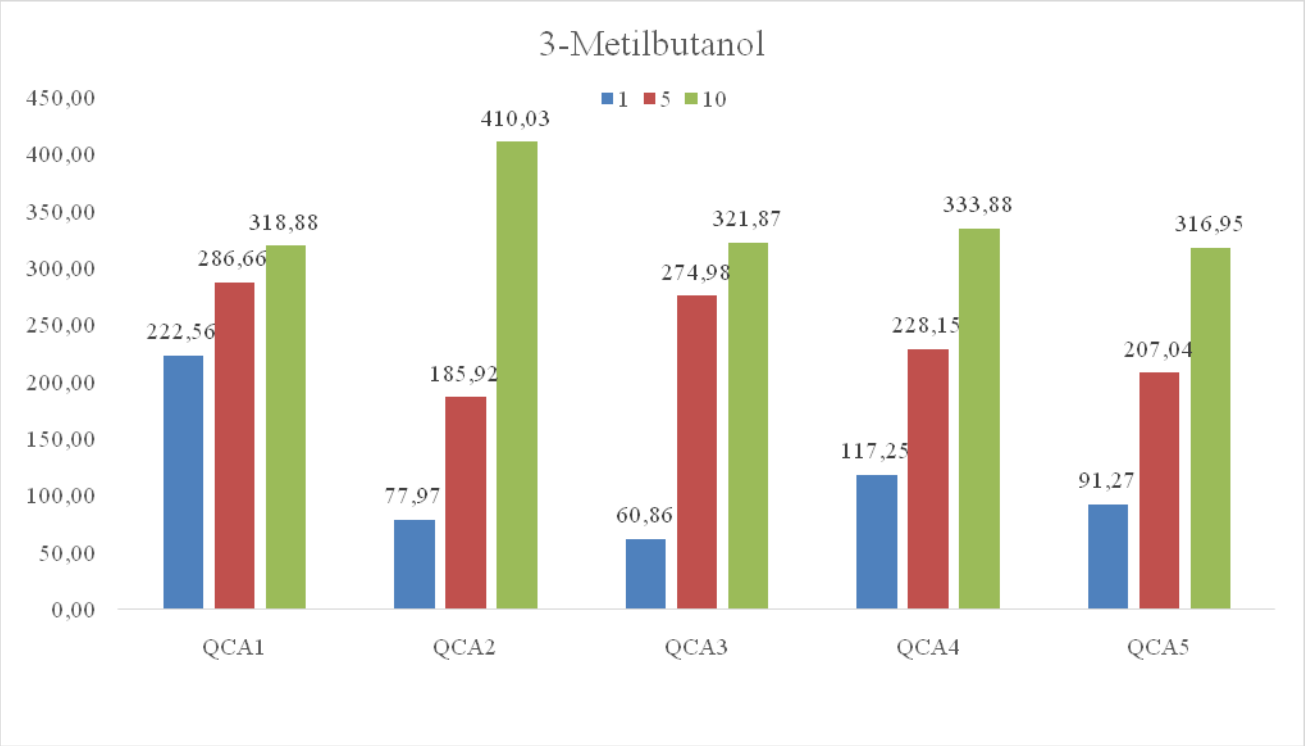


Figura 7- Variação da concentração do 3-metilbutanol durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal.

Ainda discorrendo acerca da amostra QCA1, outro composto que também se destacou por sua concentração relativamente alta, foi álcool fenetítico com 96,36, 23,34, 40,58µg/kg nos respectivos dias analisados conforme citado anteriormente. Na amostra QCA2, foram identificados 6 álcoois no primeiro dia, 7 no quinto e 6 no décimo. Referente à concentração total, a mesma foi de 184,45, 270,07 e 513,65 µg/kg nos dias 1, 5 e 10, respectivamente. Novamente o 3-Metil-butanol foi o principal composto em termos de concentração.

A amostra QCA3 apresentou em seu perfil de álcool: 6, 7 e 6 compostos e concentrações 156,71µg/kg, 395,29 e 445,58 nos dias 1,5 e 10, na devida ordem. A amostra QCA4 e QCA5 apresentaram, de forma respectiva, 6 e 5 álcoois no dia 1 e 6 nos dias 5 e 10.

Relativo à concentração total de álcool, essas duas amostras exibiram as seguintes concentrações: 312,294,5 e 503,96 µg/kg para a amostra QCA4 e215,4, 317,4 e 370,58 µg/kg para QCA5. De maneira geral, os álcoois presentes no queijo de coalho artesanal apresentaram tendência de aumento em número e concentração total durante o período de maturação de 10 dias. Somente as amostras QCA1 e QCA4 demonstraram declínio na concentração de álcoois do primeiro ao quinto dia, porém crescendo do quinto ao décimo dia.

Apresentando o perfil de álcoois voláteis do queijo de coalho industrializado, na pesquisa constatou-se a presença de 14 compostos, (Tabela 5), onde novamente o 3-metilbutanol foi o álcool que foi encontrado em maior concentração durante o período de maturação, como apresentado na Figura 8.

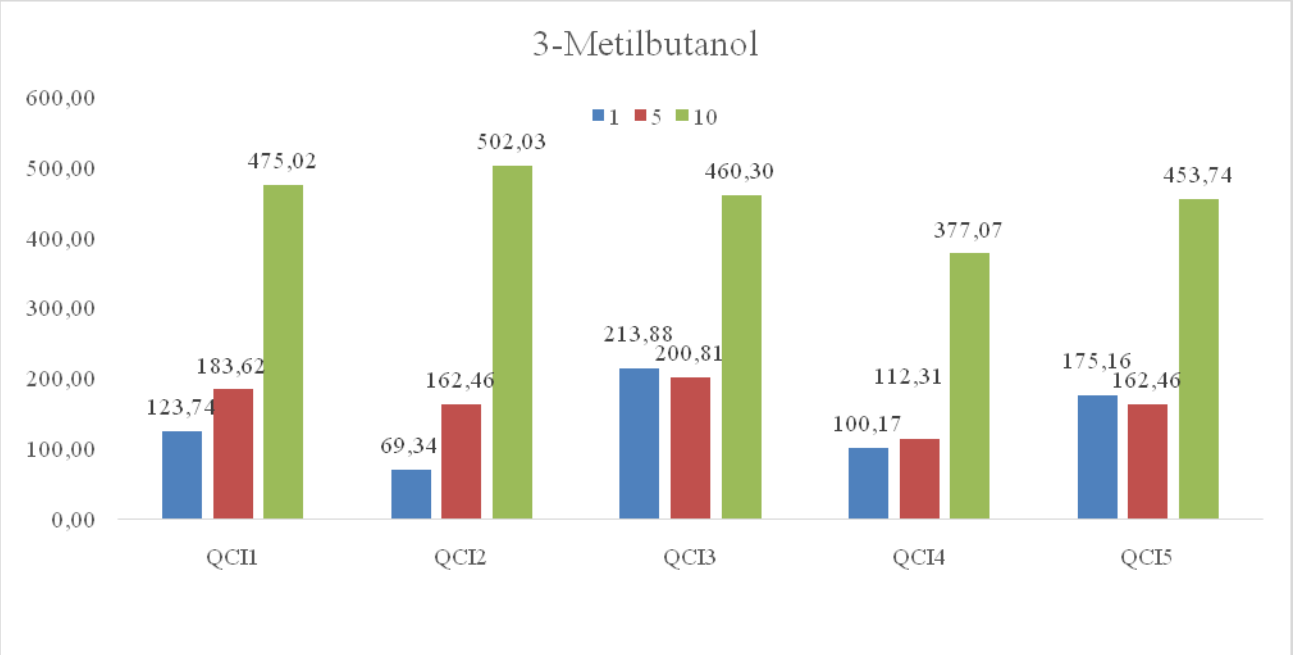


Figura 8 - Variação da concentração do 3-metilbutanol durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho industrializado.

Bovolenta *et al*. (2014) ao estudarem o queijo montasio identificaram 11 álcoois, dentre eles, o 3-metil-butanol, hexanol, butanol, pentanol, compostos também identificados neste trabalho. Na amostra QCI1, foram identificados 14, 13 e 12 álcoois nos respectivos dias, 1, 5 e 10 dias. No que tange a concentração, na devida ordem dos dias de análise, foram quantificadas: 303,37, 291,63 e 571 µg/kg, respectivamente. O decréscimo na concentração total de álcoois do primeiro ao quinto dia e o aumento do quinto ao décimo, também pôde ser evidenciado na amostra QCA1. Na amostra QCI1, assim como nas amostras de queijo de coalho artesanal, o 3-metil-butanol foi o composto que apresentou maior concentração, correspondendo a aproximadamente 40% da concentração total de álcoois no primeiro dia, 62% no quinto e 83% no décimo dia.

A amostra QCI2 apresentou 13 álcoois em seu perfil aromático no primeiro dia de maturação e 12 nos demais dias avaliado. Foi quantificado 230,11, 265,2 e 668,39 µg/kg nos dias de 1,5 e 10, respectivamente. Nas mesmas condições a amostra QCI3 apresentou as

seguintes concentrações: 194,43, 277,69 e 558,32 µg/kg, o qual mostra a manutenção da tendência de crescimento na concentração ao longo da maturação.

A amostra QCI4 teve comportamento semelhante a QCA1 e QCI1 com decréscimo na concentração no primeiro intervalo (do primeiro ao quinto dia) e aumento no segundo intervalo (do quinto ao décimo dia). Os seguintes valores foram registrados no período avaliado: 248,75, 174,97 e 541,49 µg/kg nos respectivos 1, 5 e 10dias.

A amostra QCI5 apresentou o comportamento padrão identificado nas demais amostras, com tendência de crescimento da concentração total de álcoois ao longo da maturação. Nos dias 1, 5 e 10, foram quantificadas as concentrações: 333,7, 266,77 e 630,64 µg/kg, na devida ordem.

Foi notória a grande diferença entre o número de álcoois presentes nos queijos de coalho, o industrial apresentou o dobro de álcoois em comparação ao queijo de coalho artesanal. No queijo de coalho industrializado, o leite é pasteurizado e a massa é pré-aquecida, também ocorre o controle adequado da temperatura em todas as etapas do processamento e armazenamento, não favorecendo o crescimento de culturas estranhas prevalecendo à cultura iniciadora do fermento lácteo (BRASIL, 2001).

Por outro lado, o queijo de coalho artesanal é processado em pequenas queijarias, fazendas e residências sem o emprego de tratamento térmico do leite e nem o aquecimento da massa, o que favorece o desenvolvimento de variadas culturas de microrganismos distintos (NASSU *et al*., 2006). Em ambos os casos, as culturas presentes sejam a intencional (do fermento) ou contaminante (do ambiente, leite, manipuladores) associada ao método de processamento podem ter sido as responsáveis pela diferença nos perfil de álcoois dos queijos de coalho.

Diante do exposto, percebe-se que os álcoois tenderam a aumentar durante o estádio de maturação dos queijos de coalho, tanto artesanal como do industrial. Esse comportamento é justificado levando em consideração que os álcoois podem ser sintetizados através de inúmeras vias metabólicas diferentes, entre elas, o metabolismo da lactose com redução de cetonas, o metabolismo de aminoácidos e a degradação de ácidos graxos (ATASOY *et al*., 2013; CURIONI & BOSSET, 2002; DELGADO *et al*., 2010), reações essas que acontecem principalmente durante o estádio de maturação dos queijos.

5.1.2. Ácidos orgânicos

Segundo Hayaloglu *et al*. (2013), os ácidos em conjunto com os ésteres constituem os principais compostos de impacto no aroma de queijos. Os autores ainda comentam que a

formação dos ácidos resultada da lipólise e metabolismo da lactose, que dão origem principalmente ao ácido acético tão comum em variados tipos de queijos, a exemplo o queijo de coalho, objeto deste estudo.

Os queijos de coalho artesanal e industrial apresentaram perfil de ácidos volátil bastante semelhante, no primeiro identificou-se os seguintes ácidos: propanoico, butanoico, hexanoico, octanoico, acético e decanoico, enquanto no segundo foram encontrados: acético, propanoico, 2-metil ácido propanoico, butanoico, hexanoico e octanoico, (Tabelas 4 e 5).

Foram identificados 6 ácidos no queijo de coalho artesanal, conforme apresentado na tabela 4, sendo os que estiveram em maior concentração foram o ácido hexanóico e o butanoico. As variações na concentração de alguns ácidos, durante os estádios de maturação dos queijos está apresentado nas figuras 9 e 10. Resultado similar ao de Bezerra *et al.* (2017) que igualmente reportaram a presença de 6 ácidos, dentre eles, o acético, o octanoico e o decanoico foram comuns aos aqui identificados. Na amostra QCA1 foram encontrados os mesmos 6 ácidos em todos os pontos da maturação. Entretanto, a concentração total desses compostos foi variável, no primeiro dia, registrou-se uma concentração total de 42864,38 µg/kg, no quinto, 22447,53 µg/kg e no décimo, 21164,04 µg/kg.

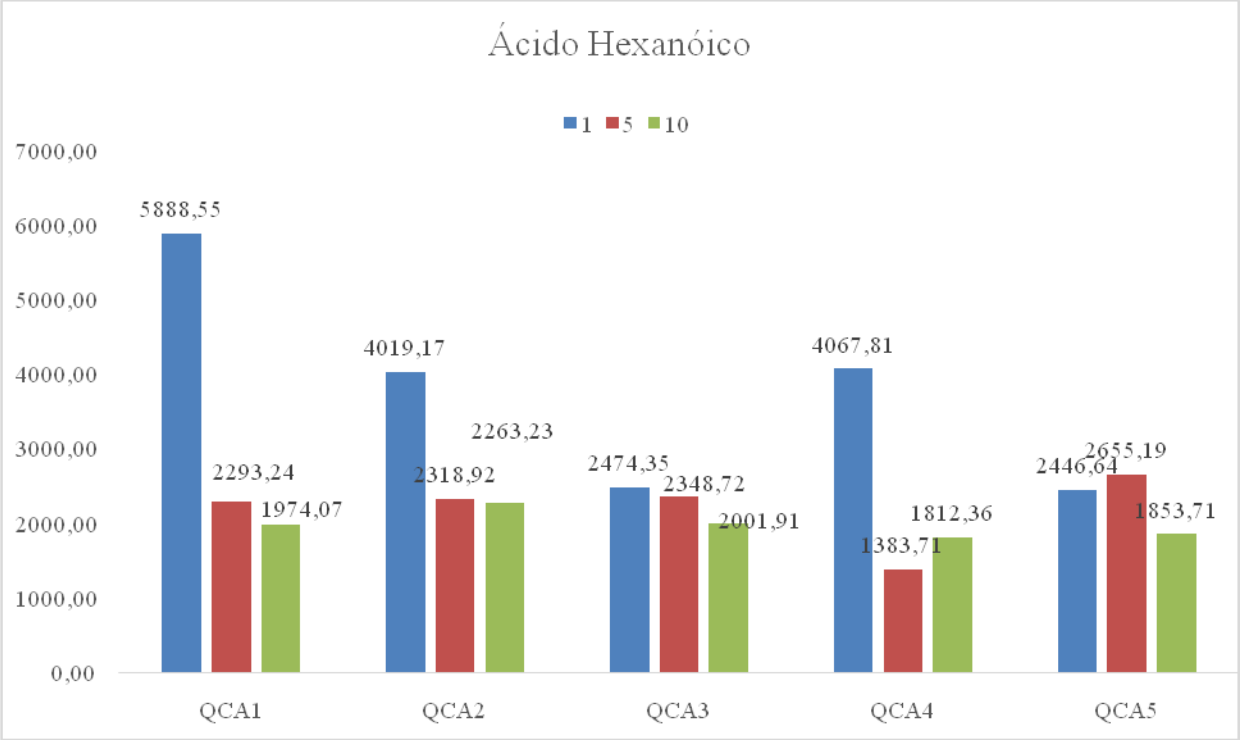


Figura 9 - Variação da concentração do ácido hexanóico durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal.

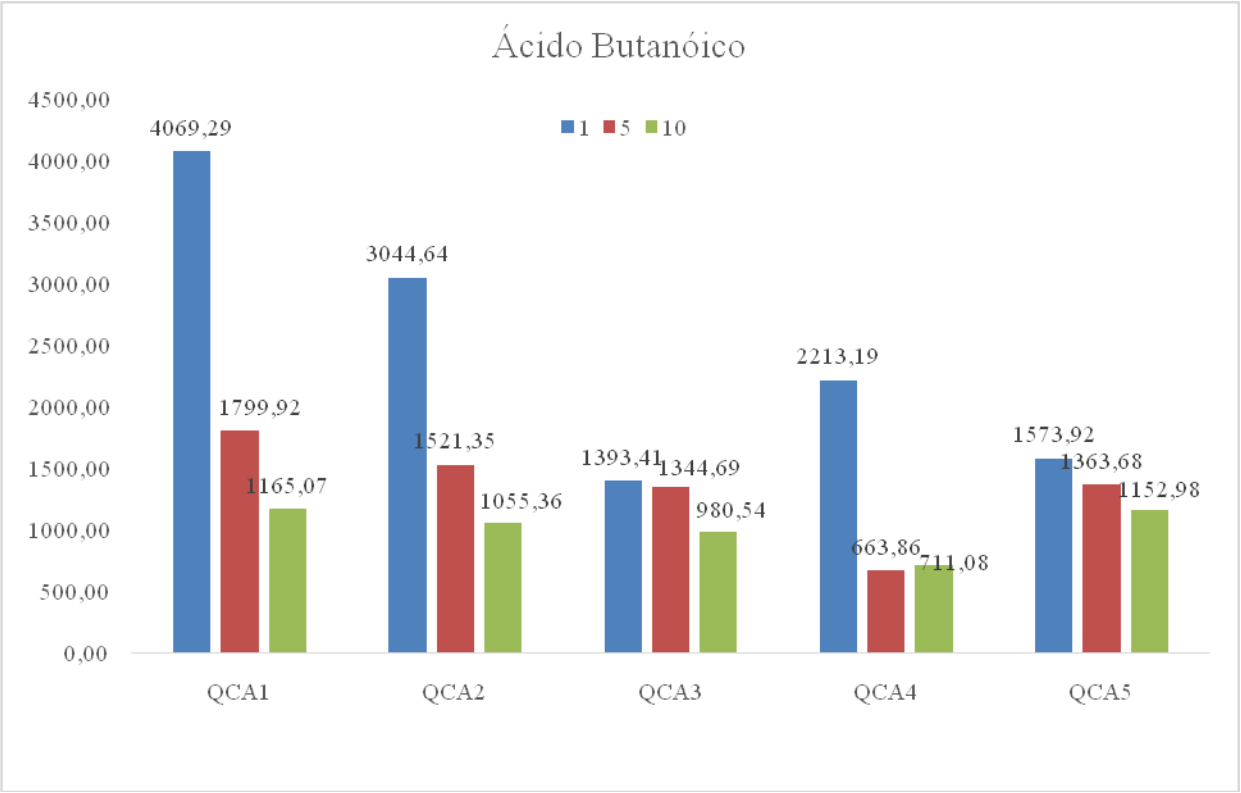


Figura 10 - Variação da concentração do ácido butanóico durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal.

A amostra QCA2 assim como a QCA1 também apresentou 6 ácidos em todos os dias de maturação. A concentração desses compostos foi de 46989,72 µg/kg no primeiro dia analisado, 20174,04 µg/kg no quinto e 21798,99 µg/kg no décimo, comportamento similar a amostra QCA1.

Mantendo o mesmo comportamento das amostras QCA1 e QCA2, a amostra QCA3 apresentou 6 ácidos em seu perfil volátil, esses com concentração inicial de 29886,74 µg/kg, intermediaria de 22513,29 µg/kg e final de 18362,29 µg/kg. A amostra QCA4 exibiu 6 ácidos no primeiro dia de maturação, 5 no quinto e 6 no décimo e as respectivas concentrações foram 10820,6774, 9973,5274 e 16750,3474 µg/kg, respectivamente.

A amostra QCA5 apresentou de forma uniforme 6 ácidos em todos os dias de maturação e concentrações de 34968,89 µg/kg, 2678,23 µg/kg e 15920,51 µg/kg nos três pontos estudados (1, 5 e 10 dias). Assim como as demais amostras também houve decréscimo na concentração total de ácidos do primeiro ao último dia de maturação.

Em relação ao perfil de ácidos orgânicos do queijo de coalho industrializado, foram identificados 7 ácidos, conforme apresentado na tabela 5. A amostra QCI1 exibiu 6 ácidos no primeiro dia de maturação e 7 nos demais dias e as respectivas concentrações de 8001,26, 8405,65 e 28149,34 µg/kg, respectivamente nos 1, 5 e 10 dias de maturação. Dentre os ácidos identificados, o 2-metil ácido propanoico foi único que não foi identificado no primeiro dia. No entanto, houve comportamento semelhante à amostra QCI1, a QCI2 apresentou 6 ácidos no primeiro dia de maturação e 7 nos demais; as concentrações foram de 12860,31 µg/kg, 10109,57 µg/kg e 30121,99 µg/kg, respectivamente nos 1, 5 e 10 dias de maturação. Os ácidos que mais apareceram em maior quantidade durante o período de maturação foram os ácidos hexanóico e o ácido 3-metilbutanoico, como apresentado na figura 11 e 12.

A amostra QCI3 exibiu de forma uniforme 7 ácidos voláteis em todos os dias estudados e as seguintes concentrações: 13320,04, 11404,98 e 20261,63 µg/kg foram encontrados nos 1, 5 e 10 dias de maturação, respectivamente. Assim como as amostras QCI3, e QCI4 também apresentaram 7 ácidos em todos os dias, variando apenas nas concentrações: 8330,47, 8865,59 e 7808,84 µg/kg nos 1, 5 e 10 dias de maturação, respectivamente. Assim como as amostras anteriores, a amostra QCI5 apresentou 7 ácidos nos dias de avaliação (1, 5 e 10 dias) e quantificou-se as seguintes concentrações de ácidos: 9811,83, 8400,41 e 21457,12 µg/kg nos 1, 5 e 10 dias de maturação, respectivamente.

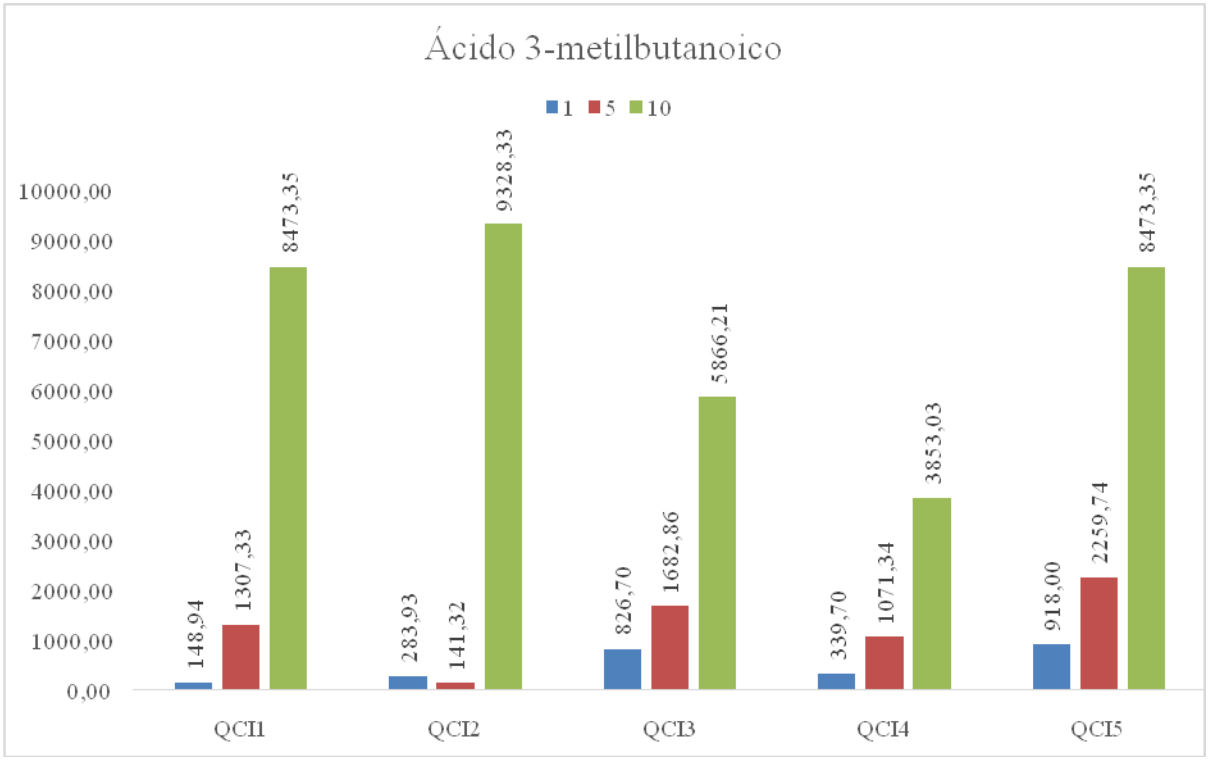


Figura 11-Variação da concentração do ácido 3-metilbutanóico durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho industrializado.

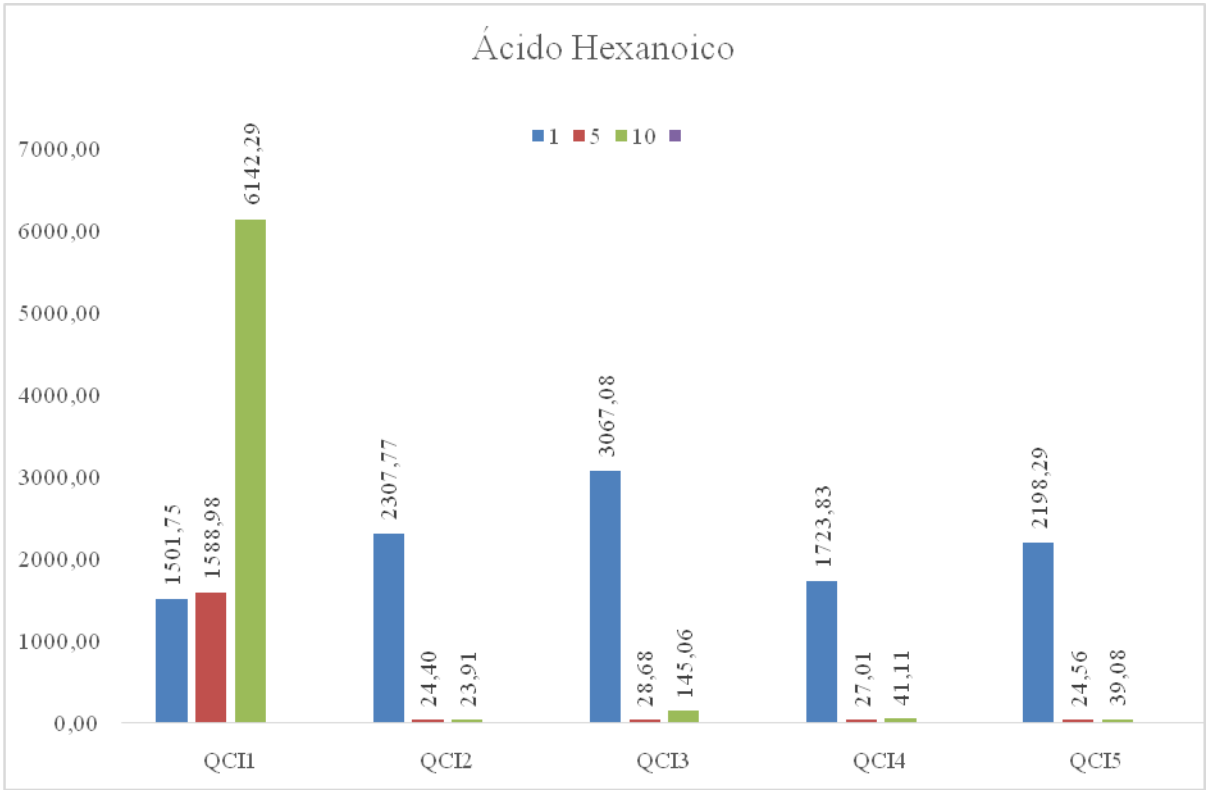


Figura 12-Variação da concentração do ácido hexanóico durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho industrializado.

Alguns dos ácidos identificados neste estudo também foram encontrados na pesquisa reportada por Ercan *et al*. (2011) que encontraram os ácidos: acético, hexanoico, butílico, heptanoico, octanoico, 4-metil octanoico, decacoico e dodecanoico.

Vélez *et al*. (2017) estudaram queijo de consistência dura e massa cozida e identificaram ácidos comuns aos identificados neste estudo. Dentre eles, acético, butanoico, hexanoico, octanoico, decanoico e dodecanoico.

De maneira geral, os ácidos apresentaram elevadas concentrações em todas as amostras analisadas, com destaque para o ácido hexanoico com 5888,55, 2293,24 e 1974,07 µg/kg nos 1, 5 e 10 dias, respectivamente. Apesar disso, nota-se que houve uma drástica diminuição na concentração total de ácidos do primeiro ao décimo dia de maturação, esse evento pode ter acontecido devido às reações como esterificação que ocorrem entre ácidos e álcoois resultando na formação de ésteres.

5.1.3. Cetonas

Foram detectadas 8 cetonas no queijo de coalho artesanal (2-undecanona, 2-tridecanona, 2-pentadecanona, 2-nonanona, acetol, δ-decalactona, acetoína e 2-heptanona). Reportando a amostra QCA1, nela foi identificado, 6 cetonas no primeiro dia de maturação, 4 no quinto e 5 no décimo e as respectivas concentrações de 726,51, 396 e 449,21 µg/kg nos 1, 5 e 10 dias, respectivamente.

A amostra QCA2 apresentou 7 cetonas no primeiro dia, e 5 no quinto e no décimo dia enquanto as concentrações foram de 499,99, 445,89 e 439,34 µg/kg, respectivamente.

A amostra QCA3 se comportou diferente das amostras anteriores (QCA1 e QCA2), pois exibiu aumento na concentração total de cetonas nos dias de avaliação, no primeiro dia teve concentração total de 189,72 µg/kg, no quinto 339,36 µg/kg e por fim, 217,96 µg/kg no décimo.

Assim como na amostra QCA3, também houve aumento na concentração total de cetonas na amostra QCA4, apresentando concentrações de 309,36, 325,06 e 355,1 µg/kg, respectivamente aos dias estudados.

Não diferente das duas primeiras amostras (QCA1 e QCA2), a amostra QCA5 apresentou redução na concentração total de cetonas, indo de 504,89 µg/kg no primeiro dia para 469,52 µg/kg no quinto e 469,52 µg/kg no décimo.

O decréscimo na concentração total de cetonas do primeiro ao décimo dia de maturação pode ser explicado de acordo com Bontinis *et al*. (2012) que disseram que esses

compostos, assim como os aldeídos são transitórios ou intermediários que se reduzem a outros compostos voláteis como álcoois secundários.

Discorrendo acerca do perfil volátil de cetonas do queijo de coalho industrial, foram identificados 6 cetonas (2-heptanona, acetoína, metil heptanona, 2-nonanona, δ-decalactona e 2-hidroxi-3-pentanona) ao longo da maturação, conforme mostrado nas tabelas 4 e 5. A amostra QCI1 exibiu 5 cetonas no primeiro dia de maturação, 6 no quinto e 5 no décimo. Quanto à concentração, nessa amostra registrou-se, 114,45, 32,6 e 381,68 µg/kg nos 1, 5 e 10 dias, respectivamente.

A acetoína foi a cetona encontrada em maior quantidade em todos os queijos produzidos artesanalmente e seu comportamento durante o período de maturação está apresentado na figura 13. Essa cetona é um composto comumente encontrado no aroma de queijos que não possuem um período de maturação não prolongado.

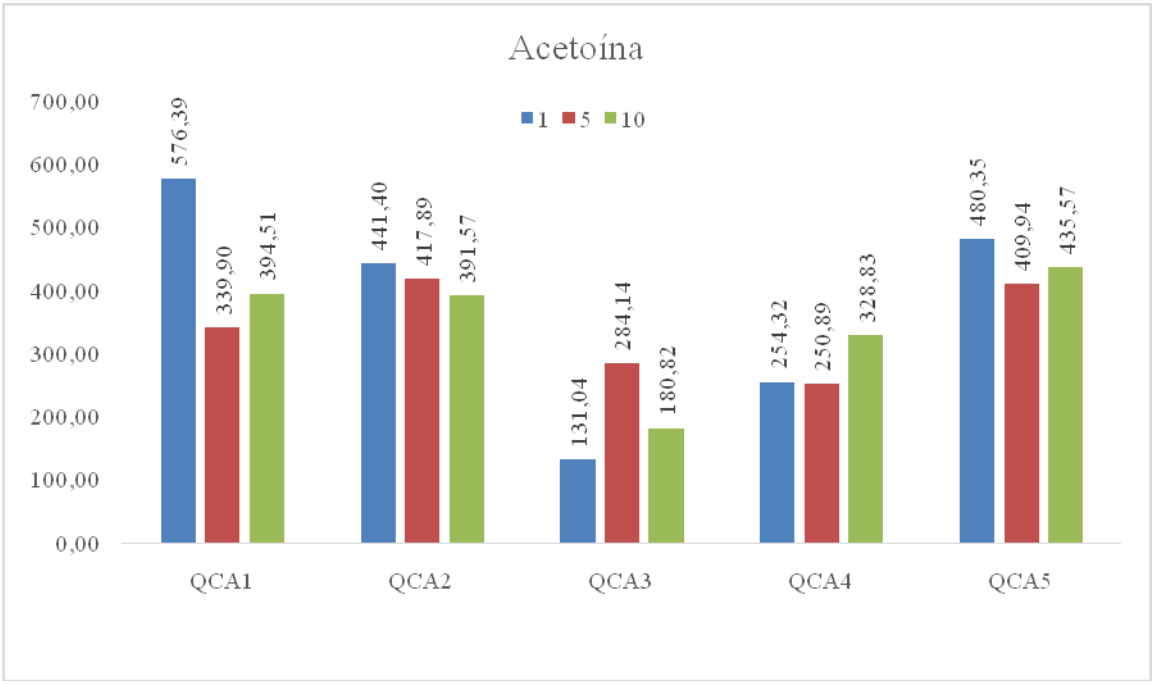


Figura 13- Variação da concentração da acetoína durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal.

Na amostra QCI2 foram encontradas 5 cetonas no primeiro e no quinto dia de maturação, com as concentrações de 113,8µg/kg e 56,03µg/kg, respectivamente e no décimo dia, registrou-se 443,49 µg/kg. Mantendo o mesmo padrão das duas amostras anteriores, na QCI3 foi registrado aumento na concentração de cetonas ao longo da maturação, no primeiro

dia foram identificadas 4 cetonas (totalizando, 202,68 µg/kg), no quinto 6 (24,92 µg/kg) e no décimo 5 (406,62 µg/kg).

Da mesma forma que as amostras QCI1, QCI2, QC3, a QCI4 e QCI5 também apresentaram aumento na concentração de cetonas durante o período de maturação. A primeira exibiu as concentrações de 135,44, 13,22 e 269,47 µg/kg nos 1, 5 e 10 dias, respectivamente e a segunda: 182,34, 56,35 e 397,97 µg/kg, respectivamente. Novamente a acetoína apresentou-se como cetona em maior quantidade no perfil volátil dos queijos coalho, sendo que para os queijos coalho industrializados seu comportamento durante o período de maturação foi inusitado, já que no quinto dia de maturação ocorreu uma redução drástica de sua concentração, voltando a aumentar no décimo dia de maturação, como pode ser observado na figura 14.

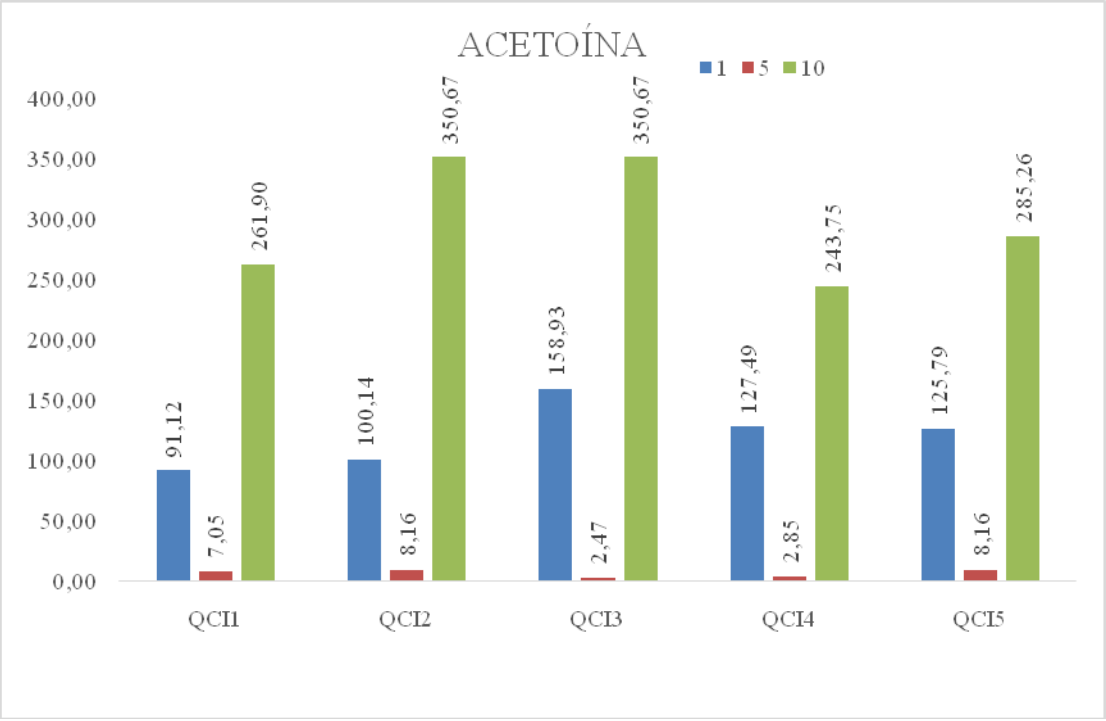


Figura 14- Variação da concentração da acetoína durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho industrializado.

As cetonas encontradas no queijo de coalho artesanal se comportaram como compostos não estáveis como descrito por Bontinis et al. (2012), por outro lado, as cetonas encontradas no queijo de coalho industrial se apresentaram mais estáveis e com tendência de crescimento (BEZERRA et al., 2017).

Bezerra et al. (2017) estudaram os voláteis do queijo de coalho caprino e identificaram 3 cetonas: 2-pentanona, 2-heptanona e 2-nonana.As cetonas, em geral, dispõem de baixo limiar de percepção, o diacetil e a acetoína conferem aroma amanteigado em queijos (MOLIMARD AND SPINNLER, 1996; MOIO AND ADDEO, 1998).

Bovolenta et al. (2014) reportaram em sua pesquisa dos compostos voláteis do queijo montasio a presença de 10 cetonas, entre essas:2-propanona, 2-butanona, 2-pentanona, diacetil, acetoína e 2-undecanona.

5.1.4. Aldeídos

Os aldeídos são produzidos por duas vias principais, a primeira é o catabolismo de aminoácidos por microrganismos e a segunda é a descarboxilação de ceto-ácidos. Uma característica importante a ser ressaltada é que os aldeídos podem ser convertidos em outros compostos como álcoois e ácidos correspondentes, assim espera-se que pequenas quantidades sejam encontradas em queijos maturados (HAYALOGLU *et al*., 2013).

Em consonância com a afirmação de Hayaloglu *et al*. (2014), poucos aldeídos (nonanal e 2-nonenal) foram identificados nas amostras de queijo de coalho artesanal, conforme apresentado na tabela 4. A amostra QCA1 exibiu somente o nonanal nos 3 intervalos de tempo estudados; as concentrações constatadas foram de 121,00, 33,72 e 26,55 µg/kg. Como já esperado houve decréscimo na concentração total desses compostos ao longo da maturação, como pode ser observado na figura 15.

Comportamento similar foi percebido na amostra QCA2 que também só apresentou o nonanal no período de avaliação e decréscimo nas concentrações registradas de 36,16 µg/kg no primeiro, 27,93 µg/kg no quinto e 14,44 µg/kg no décimo dia.

Não diferente das duas amostras anteriores (QCA1, QCA2), a QCA3 manteve o comportamento de diminuição, apresentando as concentrações de 43,19 µg/kg, 25,76 µg/kg e 10,61 µg/kg nos 1, 5 e 10 dias, respectivamente.

As amostras QCA4 e QCA5 apresentam 2 aldeídos no primeiro dia de maturação e apenas 1 no quinto e no décimo. Na primeira constataram-se as concentrações de 43,81, 26,45 e 30,13 µg/kg e a segunda: 21,77, 20,05 e 17,08 µg/kg, respectivamente aos 1, 5 e 10 dias de análises.

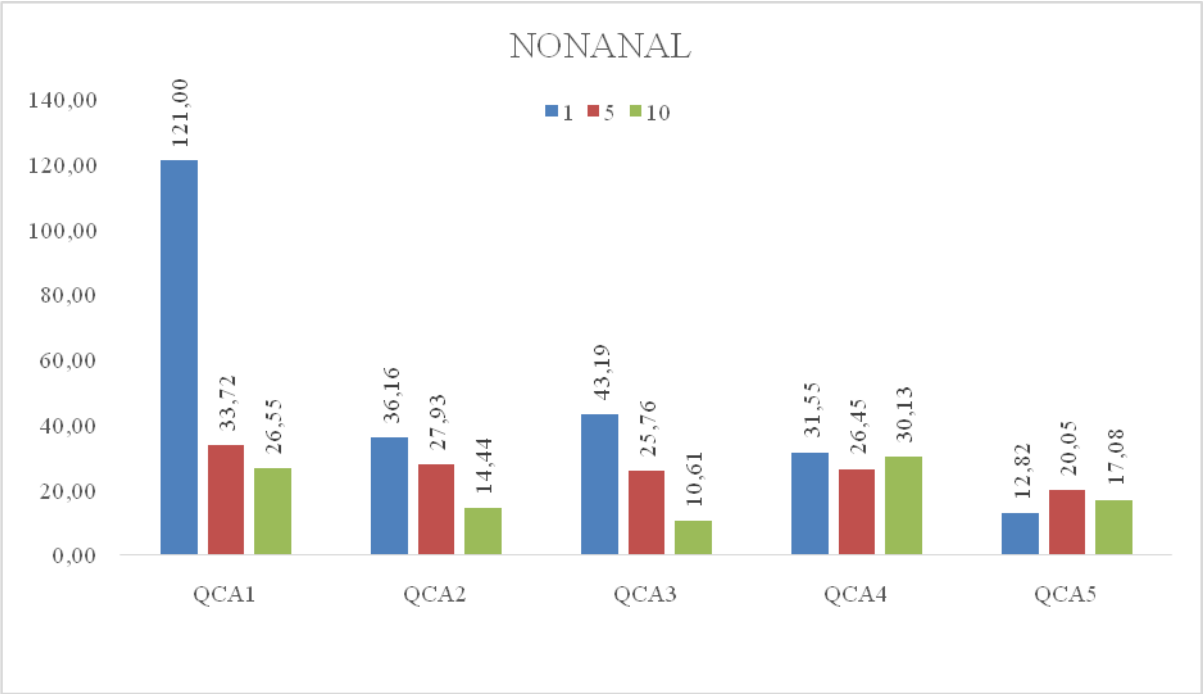


Figura 15- Variação da concentração do nonanal durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal.

Assim como no queijo de coalho artesanal, no industrializado foram identificados poucos aldeídos (nonanal, 2-octenal e 2-nonenal). A amostra QCI1 apresentou 3 aldeídos no primeiro e no quinto dia de maturação e 2 no décimo, com as respectivas concentrações de 98,14; 25,54 e 37,42 µg/kg. As amostras QCI2 e QCI3 exibiram o mesmo perfil da amostra QCI1, a primeira com as concentrações: 67,43; 18,57 e 70,58 µg/kg e a segunda: 39,38; 32,08 e 9,47 µg/kg, respectivamente. O comportamento dos aldeídos ao longo do período de maturação é apresentado na figura 16.

Na amostra QCI4 foram encontrados 2 aldeídos em todos os dias de maturação. As concentrações foram de 47, 22,03 e 26,5 µg/kg nos 1, 5 e 10 dias, respectivamente. Finalmente a amostra QCI5 mostrou em seu perfil, 2 aldeídos no primeiro dia de maturação, 3 no quinto e 2 no décimo e as respectivas concentrações: 35,25; 18,62 e 15,95 µg/kg.

Na investigação feita por Bezerra et al (2017), também estudando o queijo de coalho, foram encontrados 3 aldeídos; heptanal, 2-metil-2-butenal e 2-pentanal, porém nenhum em comum com os identificados neste trabalho.

Na pesquisa feita por Karali *et al*. (2012) identificaram-se 6 aldeídos em queijo Kopanisti, um tradicional queijo grego feito com leite cru, quantidade superior a identificada nas amostras de queijo de coalho, mas inferior a outras classes de compostos mais estáveis, como alcoóis, ácidos e ésteres.

Outros autores como Ocak *et al* (2015), Guarrasi *et al* (2017) e Carbonell *et al* (2002) reportaram a presença de 5 aldeídos no queijo Van Herby, 9 no queijo cacio Cavallo palermitano e 12 no queijo la serena, respectivamente. Alguns dos compostos identificados pelos três autores foram n-propanal, 2-propanal, n-hexanal, n-nonanal e n-decanal, compostos esses não encontrados nos queijos de coalho seja artesanal ou industrializado.

5.1.5. Ésteres

Segundo Irigoyen *et al.* (2007) os ésteres geralmente são desejáveis na composição voláteis de queijos devido a sua alta volatilidade e aroma frutal que mascara os odores indesejáveis oriundos de outros compostos, como ácidos e aldeídos.

As amostras de queijo de coalho artesanal apresentaram 9 ésteres (hexanoato de etila, octanoato de etila, acetato de fenila, tetradecanoato de etila, decanoato de etila, dodecanoato de etila, hexadecanoato de etila, ácido valérico-2-hidroxi-4-metil, isopentiletanoato) durante o período de maturação avaliado (Tabela 4). Entre eles, a maioria foram ésteres de radical etila destacados como sendo os principais ésteres em queijos (WOLF *et al*., 2010).

A amostra QCA1 exibiu 7 ésteres no primeiro dia de maturação, 6 no quinto e 5 no décimo e as concentrações de 52,07; 258,82 e 452,42 µg/kg, respectivamente. Já a amostra QCA2 mostrou as seguintes concentrações de ésteres durante o período de estudo: 413,17 µg/kg no primeiro dia, 126,93 µg/kg no quinto e no décimo 716,02 µg/kg, sendo o acetato de fenila o composto de maior concentração ao decorrer do período de maturação, como apresentado na figura 16.

Assim como a amostra QCA1, a amostra QCA3 demonstrou crescimento na concentração total de ésteres em todos os intervalos de dias analisados. Foram registradas as concentrações de 175,1 µg/kg no primeiro dia, 516,4 µg/kg no quinto e 839,86 µg/kg no décimo.

Mantendo o padrão de crescimento na concentração total de ésteres ao longo do período de maturação avaliado, na amostra QCA4, foi constatado a presença de 7 no primeiro dia, 5 no quinto e 6 no décimo. Registraram-se as concentrações de 138,35; 177,98 e 1268,69 µg/kg nos 1, 5 e 10 dias, respectivamente.

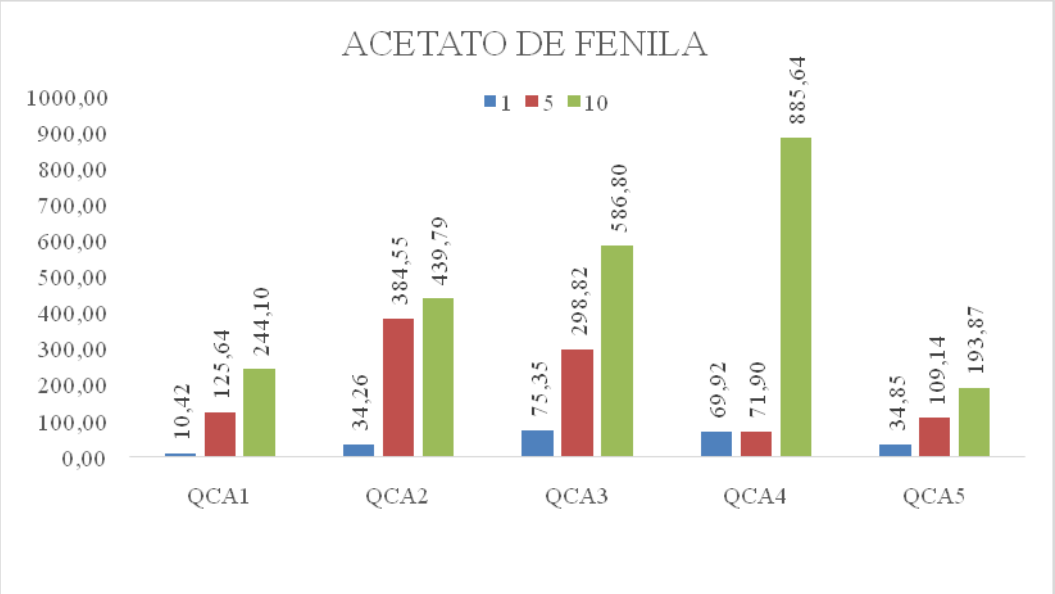


Figura 16- Variação da concentração do acetato de fenila durante período de maturação (1, 5 e 10 dias) no queijo coalho artesanal.

Enfim, a amostra QCA5 apresentou as seguintes concentrações de ésteres: 79,26 µg/kg, 226,3 µg/kg, 363,81 µg/kg, nos respectivos dias 1, 5 e 10 o que demonstra tendência de crescimento na concentração de ésteres durante a maturação. Em todas as amostras de queijo de coalho artesanal, o acetato de fenila foi o éster que mais contribuiu para a concentração total de ésteres.

Em relação ao perfil de ésteres do queijo de coalho industrializado ao longo da maturação de 10 dias, apenas um éster foi identificado (octanoato de etila). A amostra QCI1 exibiu as seguintes concentrações de octanoato de etila: 6,22; 1,69 e 3,05 µg/kg, nos 1, 5 e 10 dias, respectivamente. Nas mesmas condições a amostra QCI2 apresentou: 1,4; 1,92 e 4,22 µg/kg.

Na amostra QCI3 registrou-se ausência de ésteres no primeiro dia e teve as concentrações: 2,57 µg/kg no quinto e 2,29 µg/kg no décimo. A QCI4: 6,14 µg/kg, 2,27 µg/kg e 4,21 µg/kg e a QCI5: ausente no primeiro dia e: 2,66 µg/kg e 3,2 µg/kg nos demais dias, respectivamente.

Sádecká *et al.* (2014) estudaram o queijo bryndza com a utilização da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa e olfatometria e identificaram o octanoato de etila, composto também presente no queijo de coalho (ver tabelas 3 e 4), como sendo responsável

pelos aromas: frutado, fresco e doce. Os autores ainda relataram a presença de hexanoato de etila, composto associado aos aromas: fermentado, parecido-vinho e conhaque.

Os autores Karali *et al*. (2012) reportaram em sua pesquisa feita em queijo kopanistia presença de mais de 30 ésteres; a quantidade é muito grande em comparação a identificada no queijo de coalho, acredita-se que um dos fatores responsáveis por essa enorme diferença seja o curto tempo de maturação do queijo de coalho, não favorecendo as reações de catabolismo de aldeídos e esterificação de alcoóis e ácidos.

5.1.6. Terpenos

Os terpenos são compostos aromáticos oriundos principalmente de plantas utilizadas pelas vacas na alimentação, dessa forma são transferidos para o leite e consequentemente para os seus derivados (WOLF *et al*., 2010). Como são provenientes da alimentação animal, especificamente da pastagem, a presença desses compostos no leite varia de acordo com localização geográfica, clima e solo. Vale salientar que os terpenos também podem ser formados por microrganismos tais como leveduras e especialmente *Kluyveromyces lactis* (MARTIN *et al*., 2001).

Foram identificados 3 terpenos (D-limoneno, β-cariofileno e α-copaeno) no queijo de coalho artesanal. A amostra QCA1 não apresentou terpenos no primeiro dia de maturação, porém foram constatados 2 terpenos no quinto e no décimo dia. Quanto as concentrações foram de 332,83 µg/kg no quinto dia e 324,76 µg/kg no décimo dia.

A mostra QCA2 exibiu 1 terpeno no primeiro dia de maturação e 3 no quinto e no décimo dia. As concentrações registradas foram de 266,36, 248,15 e 380,82 µg/kg, respectivamente.

Na amostra QCA3 foram identificados 2 terpenos no primeiro e no quinto dia de maturação e 3 no décimo, cujas as concentrações foram de 41,17; 273,08 e 433,31 µg/kg, respectivamente.

Assim como a amostra anterior, as amostras QCA4 e QCA5 tiveram aumento nas concentrações de terpenos ao longo da maturação. A primeira exibiu as concentrações de 46,98 µg/kg, 245,97 µg/kg e 376,8 µg/kg e a segunda: 59,99 µg/kg, 226,12 µg/kg e 270,33 µg/kg, na devida ordem dos dias de análises.

O D-limonene foi o único terpeno identificado nas amostras de queijo de coalho industrializado, conforme a tabela 5. Considerando os três intervalos de maturação, registraram-se, na amostra QCI1 as concentrações: 19,39; 34,36 e 35,32 µg/kg,

respectivamente. 32,35; 18,92 e 69,12 µg/kg na amostra QCI2, 15,06 ; 8,1 e 85,06 µg/kg na amostra QCI3, 35,96; 11,56; 95,31 µg/kg na amostra QCI4, enfim 60,82; 15,77 e 7,16 µg/kg.

No trabalho feito por Stuknyte *et al*. (2014) foram encontrados 9 terpenos em queijo bitto, produzido nas montanhas italianas, com denominação de origem (COMMISSIONREGULATION, 1996). Acredita-se que essa diferença entre o número de terpenos encontrados no queijo de coalho bitto seja devido às variáveis citadas num parágrafo anterior.

Ozturkoglu-Budak *et al* (2016) estudaram o perfil volátil do queijo turco divle cave e identificaram 12 terpenos. Tratou-se de um estudo feito durante um período de maturação longo de 120 dias, se apoiando na ideia de Martin *et al.*, (2001) citada anteriormente, onde pode-se inferir que durante a maturação dos queijos pode ocorrer a formação de terpenos.

5.1.7. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos, embora sejam frequentemente identificados em queijos (DELGADO *et al*., 2010; BONTINIS *et al*., 2012), não contribuem significantemente para o aroma, pois são encontrados em baixas concentrações e possuem como característica alto limiar de percepção (BONTINIS *et al*., 2012).

Foi identificado apenas 1 hidrocarboneto aromático (tetradecano) no queijo de coalho artesanal. Na amostra QCA1 registraram-se as concentrações de 14,39 µg/kg no quinto dia de maturação e no décimo 21,2 µg/kg.

Nos três intervalos de maturação (1, 5 e 10 dias), a amostra QCA2 exibiu as concentrações de 2,63, 12,29 e 24,93 µg/kg, respectivamente. Nas mesmas condições, na amostra QCA3 observou-se: 15,72, 26,93 e 13,53 µg/kg, respectivamente.

As amostras QCA4 e QCA5 apresentaram tendência de aumento na concentração de tetradecano. A primeira com as seguintes concentrações: 3,42; 18,42 e 30,95 µg/kg e a segunda: 5,58, 19,67 e 40,53 µg/kg nos 1, 5 e 10 dias, respectivamente. Nenhum hidrocarboneto volátil foi identificado nas amostras de queijo de coalho industrial.

Bezerra *et al* (2017) pesquisaram o queijo de coalho caprino e encontraram 4 hidrocarbonetos; 2,2-dimetil butano, octano, tolueno e decano, enquanto que, Ozturkoglu-Budak *et al*. (2016) identificaram 18 hidrocarbonetos em queijo Divle cave, entre eles o tolueno, o estireno e o 1,2-dicloro-benzeno foram os compostos mais comuns em todos os dias de maturação. Na investigação realizada por Ocak *et al* (2015) constatou-se a presença de 14 hidrocarbonetos no queijo van herby produzido com leite cru e pasteurizado, de diferentes espécies (vaca, ovelha e cabra).

A maioria dos trabalhos aqui citados utilizaram a técnica SPME para a extração dos compostos voláteis presentes nos queijos. Dentre as variáveis encontradas em tais trabalhos estão: tempo, temperatura e também o tipo de fibra, sendo usada a mais adequada à amostra e aos equipamentos cromatográficos (OCAK *et al*., 2015; OZTURKOGU-BUDAK; *et al*.,2016; BEZERRA *et al*., 2017).

5.2.Determinação e avaliação do OAV (Odor Active Value) dos Queijos Coalho Artesanal e Industrial

A olfatometria é considerada uma importante ferramenta para determinação dos compostos, com participação maior no aroma da amostra estudada. Entretanto, somente com a utilização dessa técnica não é possível determinar quais composto participam efetivamente de todo o aroma (FUCHSMANN, *et al* 2015; QIAN & REINECCIUS, 2002). Para ajudar na confirmação dos compostos é utilizado o OAV que é resultado da divisão da concentração do composto presente na amostra pelo seu *threshold*. No presente trabalho os OAV's dos dois queijos estão apresentados na s tabelas 6 e 7

Dos 35 compostos identificados no perfil volátil dos queijos coalhos comercializados, apenas 14 deles contribuíram para o aroma dos queijos, como demonstrado na tabela 06, já que apresentaram OAV > 1. Entre os álcoois os compostos que mais contribuíram para o aroma ao longo do processo de maturação foram o octanol e o 3-metil butanol. O 3-metil butanol possui notas de aroma frutal e fermentado, enquanto que o octanol possui uma nota de aroma descrita como "cera". É possível perceber, de acordo com a tabela 6 que a participação do composto octanol aumenta com o tempo de maturação, o que justificaria o aumento do aroma característico de ranço com o envelhecimento do queijo. Matera *et al.* (2018), em seu trabalho sobre aroma de diversos queijos brasileiros, relataram que os álcoois, cetonas e aldeídos são as principais classes de compostos responsáveis pelo aroma do queijo coalho.

Tabela 6 -Thresholds e OAV's de compostos encontrados nos 5 queijos coalho artesanais durante o período de maturação (1, 5 e 10 dias)

Compostos		**Odor Threshold**	**Tipo de Odor**	**Tempo (Dias)**	**OAV**				
					QCA1	**QCA2**	**QCA3**	**QCA4**	**QCA5**
Álcoois									
1	Nonanol	8	Verde	1	7,34	5,05	2,42	3,61	2,81
				5	1,82	1,10	2,07	1,62	1,10
				10	3,10	4,22	0,51	1,65	1,31
2	1-Octen-3-ol	6	Cogumelo	1	1,56	4,74	2,02		
				5	0,57	0,62	0,64	0,54	0,71
				10	0,70	0,74	1,56		
3	3-Metil butanol	250	Maltado	1	0,49	0,28	0,86	0,40	0,70
				5	0,73	0,65	0,80	0,45	0,65
				10	1,90	2,01	1,84	1,51	1,81
Ácidos orgânicos									
4	Ácido propanoico	480	Pungente, rançoso, soja	1	6,23	12,38	6,43	5,05	2,94
				5	1,85	4,70	3,07	2,14	4,70
				10	1,30	4,22	5,01	1,40	1,30
5	Ácido butanoico	4800	Rançoso, queijo pútrido, suave	1	0,25	0,30	0,37	0,25	0,33
				5	0,28	0,52	0,53	0,48	0,52
				10	0,87	1,29	0,72	0,57	0,87
6	3-metil ácido butanoico	2800	Queijo	1	0,05	0,10	0,30	0,12	0,33
				5	0,47	0,05	0,60	0,38	0,81
				10	3,03	3,33	2,10	1,38	3,03
7	Ácido hexanoico	93	Queijo, rançoso, gordo	1	16,15	24,81	32,98	18,54	23,64
				5	17,09	0,26	0,31	0,29	0,26
				10	66,05	0,26	1,56	0,44	0,42
8	Ácido octanoico	910	Rançoso, áspero, queijo, Ácido graxos	1	0,292	0,577	1,109	0,546	0,69
				5	0,639	1,053	1,385	1,385	1,05
				10	2,109	1,653	1,166	0,019	2,11
Cetonas									
9	2-nonanona	5	Maltado, frutado, Queijos azuis	1					
				5	1,67	2,91	1,38	1,12	2,91

				10	4,17	4,70	6,81	2,04	4,94
Ésteres									
10	Octanoato de etila	5	Abacaxi, pera, floral	1	1,245	0,279		1,227	
				5	0,339	0,384	0,514	0,453	0,53
				10	0,611	0,843	0,458	0,841	0,64
Aldeídos									
11	Nonanal	8	Cítrico, maltado	1	10,883	7,447	3,517	5,297	4,10
				5	2,607	1,529	2,981	2,302	1,53
				10	4,528	6,210	0,638	2,354	1,84
Terpenos									
12	D-limoneno	4	Limão	1	4,847	8,086	3,765	8,989	15,20
				5	8,591	4,729	2,026	2,889	3,94
				10	8,831	17,281	21,264	23,828	1,79

Compostos que no tempo inicial de maturação possuíam uma maior contribuição no aroma foram os ácidos butanoico e hexanoico que possuem notas de aroma caracterizadas de "queijo, gordura e amanteigado" sendo responsáveis pelo aroma do produto nos dias iniciais de maturação. A diminuição da contribuição do aroma dos ácidos pode ser percebida no aumento da contribuição da cetona "2-nonanona", já que de acordo com Karali *et al.*, (2012), as cetonas são formadas a partir da oxidação enzimática dos ácidos graxos. Outros compostos que tiveram sua influência no aroma aumentada no decorrer de 10 dias de maturação foi o acetato de isoamila com nota de aroma Frutal.

Foram também calculados os OAV's dos queijos obtidos de forma industrial como apresentado na tabela 07. Os queijos industrializados tiveram uma menor quantidade de compostos participando no aroma, um total de 12 compostos.

Tabela 7- Thresholds e OAV's de compostos encontrados nos 5 queijos coalho industrializados durante o período de maturação (1, 5 e 10 dias).

Compostos		**Odor Threshold**	**Tipo de Odor**	**Tempo (Dias)**	**OAV**				
Álcoois					**QCI1**	**QCI2**	**QCI3**	**QCI4**	**QCI5**
1	3-Metilbutanol	250	Maltado	1	0,89	0,31	0,24	0,47	0,37
				5	1,15	0,74	1,10	0,91	0,83
				10	1,28	1,64	1,29	1,34	1,27
2	Octanol	42	Verde, grama	1	1,22	3,99	2,88	2,64	4,12
				5	3,82	5,28	2,88	2,48	4,30
				10	2,96	5,28	5,19	3,43	3,77
Ácidos carboxílicos									
3	Ácido butanoico	240	Rançoso, queijo pútrido, suave	1	16,96	12,69	5,81	9,22	6,56
				5	7,50	6,34	5,60	2,77	5,68
				10	4,85	4,40	4,09	2,96	4,80
4	Ácido hexanoico	93	Queijo, rançoso, gordo	1	63,32	43,22	26,61	43,74	26,31
				5	24,66	24,93	25,26	14,88	28,55
				10	21,23	24,34	21,53	19,49	19,93
5	Ácido octanoico	910	Rançoso, áspero, queijo, Ácido graxos	1	3,00	2,09	1,28	2,60	1,48
				5	1,00	0,84	0,85	0,51	1,11
				10	0,61	0,88	0,93	0,70	0,48
6	Ácido decanoico	2200	Gordura, Ranço, desagradável	1	1,09	0,84	0,41	0,83	0,57
				5	0,24	0,19	0,21	0,12	0,22
				10	0,12	0,20	0,22	0,19	0,07
Cetonas									
7	2-Nonanona	5	Maltado, frutado, Queijo azuis	1	-	1,28	2,45	2,06	0,66
				5	2,06	1,56	2,25	6,11	3,43
				10	5,15	3,26	2,61	-	4,14
Ésteres									
8	Octanoato de etila	5	Abacaxi, pera, floral	1	0,31	2,03	2,50	5,29	2,95
				5	6,85	2,29	7,34	3,06	6,24
				10	3,33	6,08	2,72	9,50	3,52
9	Acetato de fenila	40	Fenólico	1	0,26	0,86	1,88	1,75	0,87
				5	3,14	9,61	7,47	1,80	2,73
				10	6,10	10,99	14,67	22,14	4,85
10	Decanoato	8	Frutado,	1	-	-	-	-	-

	de etila		doce agradável	5	0,78	-	5,24	-	0,03
				10	-	1,10	0,85	1,21	0,86
11	Acetato de isoamila	2	Frutal, doce	1	-	-	-	-	-
				5	24,70	7,85	47,01	34,73	23,90
				10	63,23	93,91	101,65	150,13	114,87
Aldeídos									
12	Nonanal	8	Cítrico, maltado	1	15,12	4,52	5,40	3,94	1,60
				5	4,21	3,49	3,22	3,31	2,51
				10	3,32	1,80	1,33	3,77	2,14
Terpenos									
13	D-Limonene	4	Limão	1	-	-	-	-	-
				5	1,41	9,36	-	-	-
				10	15,32	8,26	13,17	22,64	-
14	β-Cariofileno	90	Apimentado doce	1	-	2,96	0,38	0,44	0,50
				5	2,57	1,70	2,10	1,94	1,79
				10	2,09	2,80	3,07	2,29	2,15

No trabalho de Matera *et al.* (2018), não foi reportada a presença de terpenos como contribuição no aroma. No entanto, neste trabalho dois terpenos foram indicados como participando do aroma, sendo eles o D-limoneno e o β-cariofileno, que não participavam do aroma no 1° dia de maturação, sendo encontrados apenas nos 5° e 10° dias de maturação contribuindo com notas cítricas ao aroma dos queijos. O álcool 3-metilbutanol teve sua contribuição no aroma dos queijos coalho industrializada e o mesmo aumentou durante o período de maturação, com notas de frutal e de banana.

Para o queijo industrializado QCI1 houve um aumento na contribuição do aroma do ácido hexanóico, o que pode indicar oxidação lipídica, já que esse composto é um importante ácido graxo que contribui para o aroma de queijo com notas que dão aroma característico de ranço. Um importante composto que aumenta sua contribuição ao longo do período de maturação é o D-limoneno que possui notas cítricas e de limão.

Foi importante notar que para os queijos artesanais a contribuição dos ésteres foi maior no aroma, quando comparado ao queijo industrializado, ao longo do período de maturação de 10 dias, o que contribuiu para um aroma mais agradável, reduzindo assim o efeito de odores indesejáveis proveniente de outros compostos (Bezerra *et al.*, 2017). Sendo assim, o OAV transforma-se em uma importante ferramenta para controlar a qualidade de produtos alimentícios e aliado à análise sensorial deve ser utilizado na compreensão do aroma dos alimentos.

6. CONCLUSÃO

Diante do trabalho realizado e dos resultados obtidos, pôde-se concluir que:

- ✓ Foram identificados 35 e 32 compostos voláteis presentes no queijo de coalho artesanal e industrializado, respectivamente, durante o estádio de maturação de diversos períodos (1,5 e 10 dias);
- ✓ Dentre os compostos quantificados no queijo artesanal, os ácidos carboxílicos:ácido butanoico, ácido hexanóico, ácido octanóico, ácido decanóico foram em maior quantidade, seguidos pela acetoína e o 3-metil-butanol;
- ✓ Dentre os compostos quantificados para o queijo industrializados os quantificados em maior quantidade foram também os ácidos carboxílicos tais como ácido propanoico, ácido butanoico, 3-metil-ácido butanoico, ácido hexanoico e ácido octanóico, seguidos pelo 3-metil-butanol e pela acetoína;
- ✓ Os OAVs revelaram a importância de compostos como ácido hexanoico, ácido butanoico, 3-metil-butanol, acetoína e 2-nonanal como principais contribuintes para o aroma característico de ambos os queijos de coalho artesanal e industrial;
- ✓ Os dados dos OAV revelaram que os principais compostos marcadores do aroma do queijo de coalho artesanal foram ácido butanoico, ácido hexanóico, ácido octanóico, ácido decanóico, acetato de isoamila e o 3-metil-butanol ao final do período de maturação;
- ✓ Os dados dos OAV revelaram que os principais compostos marcadores do aroma do queijo de coalho industrial foram nonanol, 3-metil-butanol, ácido hexanóico, nonanal e 2-nonanona;
- ✓ A principal diferença no perfil de voláteis entre os dois queijos de coalho artesanal e industrial durante a maturação por até 10 dias foi nos compostos da classe dos ésteres, que ao final do 10° dia de maturação apresentou uma maior quantidade, favorecendo um aroma agradável com notas frutais, reduzindo assim a influência de aromas indesejáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCARDE, A.R.; SOUZA, P.A.; BELLUCO, A.E.S. Chemical profile of sugarcane spirits produced by double distillation methodologies in rectifying still. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 31, p.355-360, 2011.

AMARANTE, J. O. A. do. Queijos do Brasil e do mundo: Para iniciantes. São Paulo: Mescla, 2015.

AMIOT, J. Ciencia y Tencologia de laleche: Principios e aplicaciones. Zaragosa, 1991.

ANDRADE, A. A. de. Estudo do perfil sensorial, físico-químico e aceitação de queijo coalho produzido no estado do Ceará. 2006. 127 p. Dissertação (Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Ceará.

ANTALICK, G., PERELLO, M. C., & DE REVEL, G. (2010). Development, validation and application of a specific method for the quantitative determination of wine esters by headspace-solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry. Food Chemistry, 121, 1236–1245.

AQUINO, M. T. F. Produção do queijo de coalho no Estado da Paraíba: acompanhamento das caraterísticas físico-químicas do processamento. 1983. 74 p.Tese (Ciência e Tecnologia de Alimentos) -Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

ARMSTRONG, D.W.; BROWN, L.A. Aliphatic, aromatic and lactone compounds. In: Gabelman, A. Bioprocess Production of Flavor, Fragance and Color Ingredients. New York: John Wiley & Sons Inc., p.41-94. 1994.

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desertion using fused silica optical fibers. Analytical Chemistry, v. 62, p. 2145-2148, 1990.

ATKINS, P.; JONES L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Nova York: Artmed, 2012. 941p.

ATSOY, A.F.; HAYALOGLU, A.A.; KIRMAI, H.; LEVENT, O.; TURKOGLU, H. Effects of partial substitution of caprine for ovine milk on the volatile compounds of fresh and mature Urfa cheeses. Small Ruminant Research, v. 115, n. 1-3, p. 113-123, 2013.

BEGALA, M., CORDA, L., PODDA, G., FEDRIGO, M. A., & TRALDI, P. (2002). Headspace solidphasemicroextraction gas chromatography/mass spectrometry in the analysis of the aroma constituents of ‘Cannonau of Jerzu’ wine. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 16, 1086–1091.

BERLARDI, R.; PAWLISZYN, J. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organic water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns. Water Pollution Research Journal of Canadá, v. 24, p. 179, 1989.

BEZERRA, A.K.T.; ARAÚJO, R.A.; ARCANJO, S.H.L.S.; QUEIROGA, G.R.C.R.; MADRUGA, S.M. Optimization of the HS-SPME-GC/MS technique for the analysis of volatile compounds in caprine Coalho cheese using response surface methodology, Food Sci. Technol, Campinas, 36(1): 103-110, Jan.-Mar. 2016.

BEZERRA, A.K.T.; ARCANJO, O.M.N.; ARAÚJO, R.R.A.; QUEIROZ, M.L.A.; OLIVEIRA, G.E.M.; GOMES, P.M.A.; MADRUGA, S.M. Volatile profile in goat coalho cheese supplemented with probiotic lactic acid bacteria, LWT - Food Science and Technology, 2017.

BICAS, J.L.; SILVA, J.C.; DIONÍSIO, A.P.; PASTORE, G.M. Biotechnological production of bioflavors and functional sugars. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 30, p.7-18, 2010.

BIDAN, P. Relation entre la teneur des vins en alcohols supérieurset la teneur des moûts en substances azotes en particulier en acidesanimés. Bulletin de L'OIV, v.536, p. 842-867, 1975.

BOLTAR I.; ČanžekMajhenič, A.; Jarni, K, Jug, T. Erratum to: Volatile compounds in Nanos cheese: Their formation during ripening and seasonal variation, Association of Food Scientists & Technologists (India) 2014.

BONASSI, I. A. Liberação de ácidos graxos livres voláteis em queijo minas padronizado. Instituto de Laticínios Cândido Tostes, Juiz de Fora, MG, v. 40, p. 37–48, 1985.

BONTINIS, T.G.; MALLATOU, H.; PAPA, E.C.; MASSAURAS, TH.; ALICHANIDIS, E. Study of proteolysis, lipolysis and volatile of a traditional Greek goat cheese during ripening. Small RuminantResearch, v. 105, n. 1-3, p. 193-201, 2012.

BOUGEOIS, M. C.; LARPENT, P. J. Microbiologia Alimentária: Fermentos Alimentares Zaragosa. [S.l.]: Zaragosa, 1985.

BOVOLENTA, S.; RAMOANZIN, A.; CORAZZIN, M.; SPANGHERO, M.; APREA, E.; GASPERI, F.; PIASENTIER, E. Volatile compounds and sensory properties of Montasio cheese made from the millk of simmental cows grazing on alpine pastures, J. Dairy Sci. 97: 7373-7385, 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2011). Instrução Normativa Nº 62, de 29 de Dezembro DE 2011: Regulamento técnico de produção, identidade e qualidade do leite tipo A, regulamento técnico de identidade e qualidade de leite cru refrigerado, regulamento técnico de identidade e qualidade de leite pasteurizado e o regulamento técnico da coleta de leite cru refrigerado e seu transporte a granel, 2011.

BRASIL. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijo de Coalho. 2001. Disponível em: <http://www.agais.com/normas/leite/queijo_coalho.htm>. Acesso em 24/02/2018.

BRENNAND, C. P.; HA, J. K.; LINDSAY, R. C. Aroma properties and thresholds of some branched-chain and other minor volatile fatty acids occurring in milkfat and meat lipids. journal of sensory studies, 1989 4, 105-120.

CALDAS, S.S.; GONÇALVES, F.F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M.L.; ZANGELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia gasosa com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. Química Nova, v.34, n.9,p. 1604-1617, 2011.

CALZADA, J.; DEL OLMO, A.; PICON, A.; GAYA, P, NUÑEZ, M. High-pressure processing decelerates lipolysis and formation of volatile compounds in ovine milk blue-veined cheese, J. Dairy Sci. 96 :7500–7510, 2013.

CARBONELL, M.; NUÑEZ, M.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, E.; Evolution of the volatile components of ewe raw milk La Serena cheese during ripening correlation with flavour characteristics, lait 82, 683-698, 2002.

CATÃO, R. M. R.; CEBALLOS, B. S. O. de. Listeria spp., coliformes totais e fecais e E. coli no leite cru e pasteurizado de uma indústria de laticínios, no estado da paraíba (Brasil). Ciênc. Tecnol. Aliment, Campinas, 2001.

COPORASO, N.; ARMENTO, V.; SACCHI, R. Volatile profile of Conciato Romano cheese, a traditionalItaliancheese, duringripening, Eur. J. Lipid Sci. Technol, 117, 1422–1431, 2015.

DAMASCENO, F. C. Microextração em fase sólida no modo headspace aplicada ao estudo de substâncias voláteis de plantas infestadas por galhas foliares entomógenas. 2007, 143 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

DARRIET P., LAVIGNE-CRUÈGE V., TOMINAGA T. Unparadoxe: lescomposéssoufrésvolatilsresponsables de défauts et de qualitésdanslesvins. Journal International des Sciences de la Vigneet Du Vin, v.40, p.137-143. 1999.

DELGADO, F. J.; GONZÁLEZ-CRESPO, J.; CAVA, R.; GARCÍA-PARRA, J.; RAMÍREZ, R. Characterisation by SPME-GC-MS of the volatile of a spanishsolftcheesse P.D.O. Torta del casar during ripening. Food Chemistry, v. 118, n. 1, p. 182-189, 2010.

DUDAREVA, N.; PICHERSKY, E.; GERSHENZON, J. Biochemistry of plant volatiles. Plant Physiology, v.135, p.1893-1902. 2004.

ERCAN, D.; KOREL, F.; KARAGU-YUCEER, Y.; KINIK, Ö. Physicochemical, textural, volatile, amd sensory profiles of traditional Sepet cheese, J. Dairy Sci. 94:9300-4312, 2011.

ETIÉVANT, P.X. WINE. In Volatile Compounds in Foods and Beverages. H. Maarse (Ed.), pp. 483-546. Marcel Dekker, New York, 1991.

FEITOSA, T. Ciênc. Tecnol. Aliment, Campinas, p. 162–165, 2003.

FERON, G.; BONNARME, P.; DURAND, A. Prospects for the microbial production of food flavours. Trends in Food Science and Technology, v. 17, p. 285-293, 1996.

FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: Franco, M. R. B. (Ed.). Aroma e Sabor de Alimentos: Temas Atuais. São Paulo: Varela, 2004. Cap. 1, p. 17-27.

GATFIELD, I.L. Enzymatic and microbial generation of flavor. Perfurmer&Flavorist, v. 20, p. 5-14, 1995.

GRIFFIN, S.G.; WYLLIE, S.G.; MARKHAM, J.L.; LEACH, D.N. The role of structure and molecular properties of terpenoids in determining their antimicrobial activity. Flavour and Fragrance Journal, v.14, p.322-332. 1999.

GUARRASI, S. G.; MOSCHETTI, M.; BONANNO, A.; GRIGOLI, D, A.; SETTANNI, L. The individual contribution of starter and non-starter lactic acid bacteria to the volatile organic compound composition of CaciocavalloPalermitano cheese, International Journal of Food Microbiology, 2017.

HAYALOGLU, A.; KARABULUT, I. SPME/GC-MS characterization and comparison Of volatiles of eleven varieties of Turkish Cheeses, International Journal of Food Properties, 16:1630–1653, 2013.

HAYASAKA, Y., MANAMARA, K., BALDOCK, G. A., TAYLOR, R. L., & POLLNITZ, A. P. Application of stir bar sorptive extraction for wine analysis. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v.375, p.948–955. 2003.

HEATH, H.B.; REINECCIUS, G. Flavor chemistry and technology, biogenesis of flavor in fruits and vegetables. New York: Van Nostrand Reinhold Company, p. 43-54, 1986.

HERNRAND, K.; HAMMERSCHMIDT, J. F.; LIEBIG, M.B.S.; LÖSING, G.; SCHMIDT, O.C.; GATFIELD, I.; KRAMMER, G.; HEINZ-JÜRGEN, B. Identification of all esters in garlic cheese, J. Agric. Food Chem, 55, 7874–7878, 2007.

HOU, L.; HANNON, A, J.; MSCWEENEY, L.H.P.; BERESFORD, P. T.; GUINEE, P.T.; Effect of curd washing on cheese proteolysis, texture, volatile compounds, and sensory grading in full fat Cheddar cheese, International Dairy Journal 34, 190-198, 2014.

HOWARD, K. L., MIKE, J. H., & RIESEN, R. (2005). Validation of a solid-phase microextraction method for headspace analysis of wine aroma components. American Journal of Enology and Viticulture, 56, 37–45.

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

IRIGOYEN, A.; ORTIGOSA, M.; JUANSARAS, I.; ONECA, M.; TORRE, P. Influence of an adjunct culture of Lactobacillus o the amino acids and volatile compounds in a Roncal-tyoe ewe's milk cheese. Food Chemistry, v. 100, n. 1, p. 71-880, 2007.

IZCO, M. J.; TORRE, P. Characterization of volatile flavour compounds in Roncal cheese extracted by the `purge and trap' method and analyzed by GC-MS. Food Chemistry, 2000.-

JANSSENS, L. DE POOTER, H.L.; SCHAMP, N.M.; VANDAMME, E.J. Production of flavours by microorganisms. Process Biochemistry, v. 27, p. 195-215, 1992.

JANSSENS, L. DE POOTER, H.L.; VANDAMME, E.J.; SCHAMP, N.M. Biosynteshis of esters by *Geotrichum penicillatum*. In: Peter Schreier (Ed.) Bioflavour 87. Analysis – Biochemistry – Biotechnology., P. 465-471. 1988.

Jong, S.C.; Birgmingham, J.M. Mushrooms as a source of natural flavor and aroma compounds. Hong Kong: The Chinese University Press, 1993.

KARALI, F.; GEORGALA A.; MASSOURAS T.; KAMINARIDES, S. Volatile compounds and lipolysis levels of Kopanisti, a traditional Greek rawmilk cheese, *Sci Food Agric*2013; 93: 1845–1851.

KEMPLER, G.M. Production of flavor compounds by microorganisms. Advances in applied microbiology, v. 29, p. 29-51, 1983.

KOBLITZ, M. G. B. Bioquimica de alimentos: teoria e aplicações práticas. 1. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan - Grupo Gen, 2008.

KRAIDMAN, G.; MUKHERJEE, B. B.; HILL, J. D. Conversion of D-limonene into an optically active isomer of α-terpineol by a *Cladosporium* species. Bacteriological Proceedings, v. 69, p. 63, 1969.

LEDAUPHIN, J.; Guichard, H.; Saint-Clair, J.-F.; Picoche, B.; Barillier, D.; Chemical and Sensorial Aroma Characterization of Freshly Distilled Calvados. 2. Identification of volatile compounds and key odorants. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.51, p. 433-442. 2003.

LEFFINGWELL. The Flavor & Fragrance Market Disponível em < http://www.leffingwell.com>. Acesso em 15 jan. 2013.

FUCHSMANN P, STERN MT, BRÜGGER YA, BREME K. Olfactometry profiles and quantitation of volatile sulfur compounds of Swiss tilsit cheeses. J Agric Food Chem. 2015 Sep 2;63(34):7511-21.

LIMA, M. H. P. et al. Elaboração de queijo de coalho a partir de leite pasteurizado e inoculado com *Streptococcus thermophyllus* e *Lactobacillus bulgaricus*: Aspectos bioquímico e sensorial. B. CEPPA, v. 16, p. 37–44, Janeiro 1998.

LONGO, M.A.; SANROMÁN, M.A. Production of food aroma compounds: microbial and enzymatic methodologies. Food Technological Biotechnological, v.44, p. 335-353, 2006.

MAPA. Instrução Normativa nº 30, de 26 de junho de 2001: Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de queijo de coalho, 2001. Acessado: 18/09/2017, disponível em http://www.agais.com/normas/leite/queijo_coalho.htm>.

MAPA. Instrução normativa nº 51, de 18 de setembro de 2002: Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de leite pasteurizado, 2002. Acessado: 12/09/2017, disponível em <http://www.agais.com/normas/leite/leite_pastrest.htm>.

MARTINS, L. S. P. Monitoramento da produção de ácidos orgânicos em amostras de leite fermentado pelos grãos de Kefir e do Tibet utilizando Téncicas voltamétricas e HPLC. 2006. 176 p. Tese (Química analítica) — Universidade de São Paulo.

McSWEENEY, P. L. H. Biochemistry of cheese ripening: Introduction and overview. In P. F. Fox, P. L. H. McSweeney, T. M. Cogan, & T. P. Guinee (Eds.), Cheese Chemistry, physics and microbiology (pp. 347–360). London: Elsevier Academic Press, 2004.

MESTRES, M.; BUSTO, O.; GUASH, J. Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. Journal of Chromatography A, v.881, p. 569-581, 2000.

MOLIMARD, P.; SPINNLER, H. E. Review: Compounds involved in the flavor of surface mold-ripened cheeses: Origins and properties. J. Dairy Sci. 79: 169–184, 1996.

MOREIRA, C.P.M. Desenvolvimento de metodologias analíticas para queijos. 2011. 71f. Dissertação de mestrado (Engenharia alimentar- Qualidade e Segurança Alimentar) - Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

MOREIRA, N.; MEIRELES, S.; BRADÃO, T.; PINHO, P.G. Optimization of the HS-SME-GC-IT/MS method using a central composite design for volatilcarboyl compounds determination in beers. **Talanta**, V 117,p. 523-532, 2013.

MULDER, H. Taste and flavour forming substances in cheese. Netherlands Milk and Daitry journal of Dairy Science, 1952, 60, 327-362.

NASSU, R. T.; MACEDO, B. A.; LIMA, M. H. P. Queijo de Coalho. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

NASSU, R.T. *et al*. Diagnóstico das condições de processamento e caracterização físico-química de queijos regionais e manteiga no Rio Grande do Norte. ISSN 1679-6543**.** Embrapa, Fortaleza, CE, dezembro, 2003.

NYKÄNEN, L. Formation and occurrence of flavour compounds in wine and distilled alcoholic beverages. American Journal of Enology and Viticulture, v. 37, p. 84-96, 1986.

OCAK, E.; JAVIDIPOUR, I, TUNCTURK, Y. Volatile compounds of Van Herby cheeeses produced raw and pasteurized milks from different species. J FoodSciTechnol, 52:4315-4323, 2015.

OLIVEIRA, S. J. Queijos: Fundamentos tecnológicos. 2. ed. São Paulo: Unicamp, 1986.

ONG, L.; SHAN, N.P. Probiotic Cheddar cheese: Influence of ripening temperatures on survival of probiotic microorganisms, cheese composition and organic acid profiles. LWT-Food science and Technology, v. 42, 7, p. 1260-1268, 2009.

ONIPCHENKO, N. Distribution of casein molar fractions in pasta filata cheeses (PhD thesis). Zlín: Tomas Bata University, 2012.

OZTURKOGLU-BUDAK, S.; GURSOY, A.; AYKAS, P.D.; KOÇAK, C.; DÖNMEZ, S.; VRIES, R.R.; BRONLL, P.P. Volatile compounds profiling of Turkish Divle Cave cheese during production and ripening. J. Food Sci. 99:5120-5131, 2016.

PEREDA, J. A. O. et al. Tecnologia de Alimentos: Alimentos de origem animal. Artmed, 2005. ISBN 85-363-0431-6.

PÉREZ-PALACIOS, T.; PETISCA, C.; MELO, A.; FERREIRA, I.M.P.L.V.O. Quantification of furanic compounds in coated deep-fried products simulating normal preparation and consumption: Optimisition of HS-SPME analytical. Food chemistry, v. 135, p. 1337-1343.

PINHO, O.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; FERREIRA, A. M. Solid-Phase Microextraction in combination with GC/MS for quantification of the major volatile free fatty acids in Ewe Cheese, Anal. Chem. 2002, 74, 5199-5204.

PIONNIER, E.; ENGEL, E.; SALLES, C.; LE QUÉRÉ, J.L. Interactions between non-volatile water-soluble molecules and aroma compounds in Camembert cheese, Food Chemistry, January 2002, Vol.76(1), pp.13-20.

RANDAZZO, C.L.; PITINO, I.; RIBBERA, A.; CAGGIA, C. Pecorino Crotonese cheese: study of bacterial population and flavour compounds. Food Microbiology, v. 27, n. 3, p. 363-74, 2010.

REINECCIUS, G. Flavor Chemistry and Technology. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.

RIBEIRO, M. G. Princípios terapêuticos na mastite em animais de produção e de companhia. 3. ed. São Paulo, 2008.

RODRÍGUEZ, R.; MANGAS, J. Obtención de aguardiente de sidra mediante alambique com columna de rectificación. Alimentaria, v. 77, p. 89-93, 1996.

SÁDECKÁ. J.; KOLEK, E.; PANGALLO, D.; VALÍK, L.; KUCHTA, T. Princial volatile odorants and dynamics of their formation during the production of may Bryndza cheese. Food chemistry, 150: 301-306, 2014.

SALUM, P.; ERBAY.; KELEBEK, H.; SELLI, S. Optimization of Headspace Solid-Phase Microextraction with different fibers for the analysis of volatile compounds of white-brined cheese by using response surface methodology, Food Anal. Methods, 10:1956–1964, 2017.

SCHADE, F.; THOMPSON, J.; LEGGE, R.L. Use of a plant derived enzyme template for the production on the green note volatile hexanal. Biotechnology and Bioengineering, v.84, p.265-273. 2003.

SCHRADER, J.; ETSCHMANN, M.M.W.; SELL, D.; HILMER, J.M.; RABENHORST, J. Applied biocatalysis for the synthesis of natural flavor compounds – Current industrial processes and future prospects. Biotechnology Letters, v.26, p.463-472, 2004.

SINHA, A.K.; SHARMA, UK.; SHARMA, N. A comprehensive review on vanilla flavor: extraction, isolation and quantification of vanillin and others constituents. International Journal of Food Science and Nutrition, v. 59, p.299-326. 2008.

SOUZA, A. B.; COSTA JÚNIOR, L.G.; PERRONE, I.T.; STEPHANI, R.; ALMEIDA, D.F. Parâmetros de textura em queijos processados: influência da utilização de concentrações proteicos de leite e de soro. Revista do Instituto de laticínios Cândido Tostes, v.69, n.3,p. 181-192, 2014.

SPEZIALI, M.G. De aromas e perfumes, o mercado da indústria do "cheiro". Química Nova, v. 35, p. 861-964. 2012.

SPONHOLZ, W. R.; DITTRICH, H. H.; HASS, F.; WÜNSCH, B. Die Bildung von flüchtigen Fettsaürendurch Saccaromyces-Hefenwährend der Vergärung von Traubenmost. Zeitschirift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, v.173, p. 297-300, 1981.

STEFFEN, A.; PAWLISZYN, J. Analysis of flavor volatiles using headspace solid-phase microextraction. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, 2187–2193, 1996.

STELELE, J.; BROADBENT, H.; KOK, J. Perspectives on the contribution of lactic acid bacteria to cheese flavor development. Current opinion in biotechnology, v.24, n. 2, p. 135-41, 2013.

STUKNYTE, M.; CATTANEO, S.; MASOTTI, F.; NONI, D.I, Variations in the volatile fraction of bitto cheese produced during herd transhumance. J. Food Sci., v.26, 2014.

SULEJMANI, E.; HAYALOGLU, A, A. Influence of curd heating on proteolysis and volatiles of Kashkaval cheese, Food Chemistry 211 (2016) 160–170.

OSSET, O; CURIONIAJ, P.M.G. Key odorants in various cheese types as determined by gas chromatography-olfactometry, Volume 12, Issue 12, 2002, Pages 959-984.

QIAN M, REINECCIUS G. Identification of aroma compounds in Parmigiano-Reggiano cheese by gas chromatography/olfactometry,J Dairy Sci. 2002 Jun;85(6):1362-9.

TORREA, D.; FRAILE, D.; GARDE, T.; ANCÍN, C. Production of volatile compounds in the fermentation of Chardonnay musts inoculated with two strains of *Saccharomyces cerevisiae* with different nitrogen demands. Food Control, v.14, p.565-571, 2003.

UENOJO, M.; PASTORE, G.M. Isolamento e seleção de microrganismos pectinolíticos a partir de resíduos provenientes de agroindústrias para produção de aromas frutais. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.26, n.3, p. 509-515. 2006.

URBACH, G. The flavour of milk and dairy products: II. Cheese: contribution of volatile compounds. Int. J. Dairy Technol. 50:79–89, 1997.

VARNAM, H. A.; SUTHERLAND, P. J. Leche y produtos, Tecnologia, Química y Microbiologia. [S.l.]: Zaragosa, 1985.

VELÉZ, A.; ERICA, R.; CARLOS, H.; MEINARDI, A.; VERÓNICA, I.; MARIA, W.; PEROTTI, C. Cheese milk low homogenization enchanced early lipolysis and volatiles compounds production in hard cooked cheeses, Food Research International, 215-225, 2017.

VALERO E, SANZ J, MARTÍNEZ-CASTRO I. Direct thermal desorption in the analysis of cheese volatiles by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry: comparison with simultaneous distillation-extraction and dynamic headspace.

VOIGT, D. D., F.; CHEVALIER, M. C.; QIAN, A. L.; Kelly. Effect of high-pressure treatment on microbiology, proteolysis, lipolysis and levels of flavor compounds in mature blue-veined cheese. Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 11:68–77, 2010.

WOLF, I.; PEROTTI, M.C.; BERNAL, S.M.; ZALAZAR, C.A. Study of the chemical composition, proteolysis, lipolysis and volatile compouds profile of commercial Reggianito Argentino cheese: Characterization of Reggianito Argentino cheese. Food Research international, v.43,n.4: 1211, 2010.

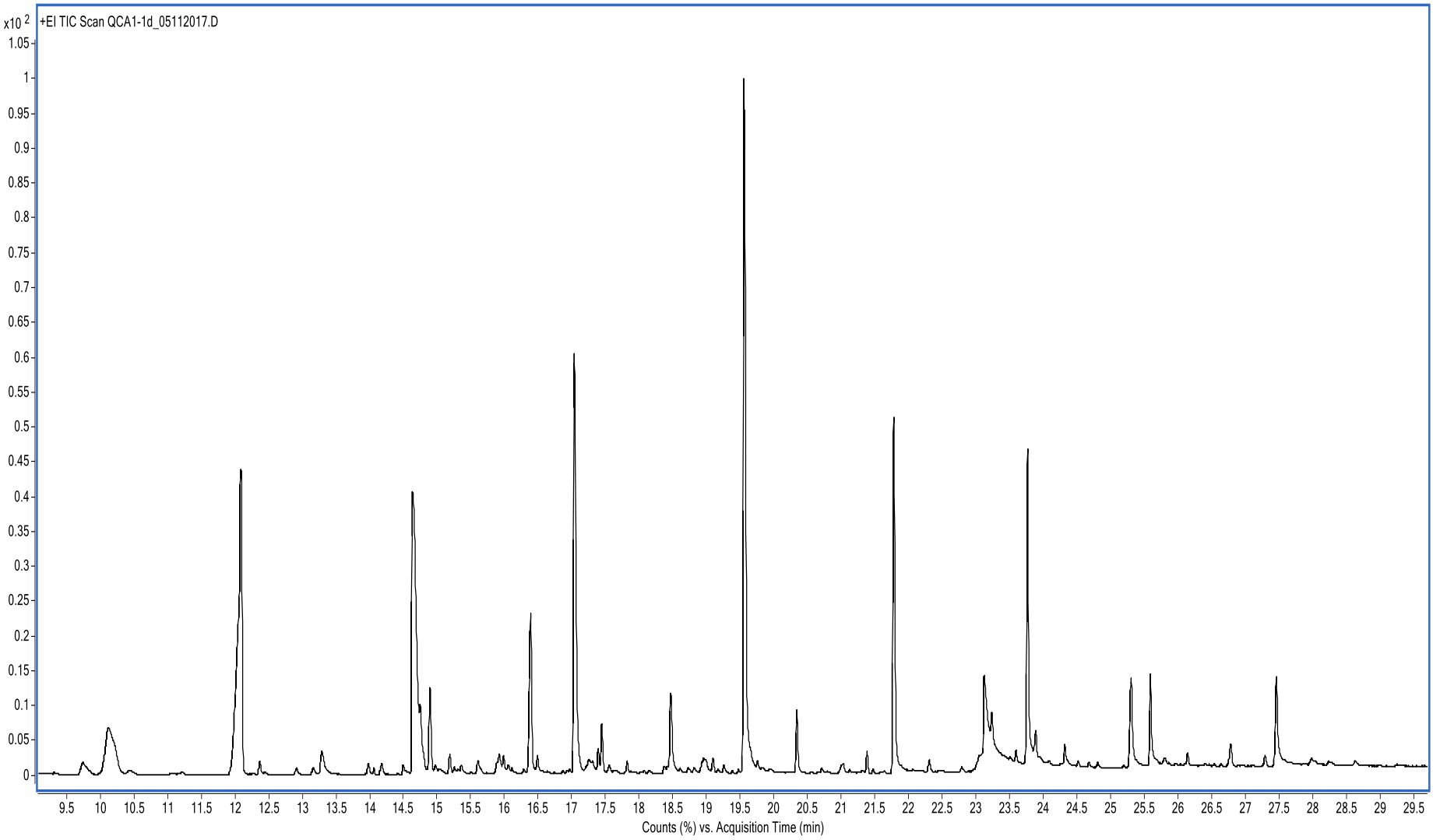
WOO, A. H.; LINDSAY, R. C. Concentrations of major free fatty acids and flavour development in Italian cheese varieties, Journal of Dairy Science, 67, 960-968, 1984.

YOSHIKAWA, K. Sake: production and flavor. Food Reviews International, v.5, p. 83-107. 1999.

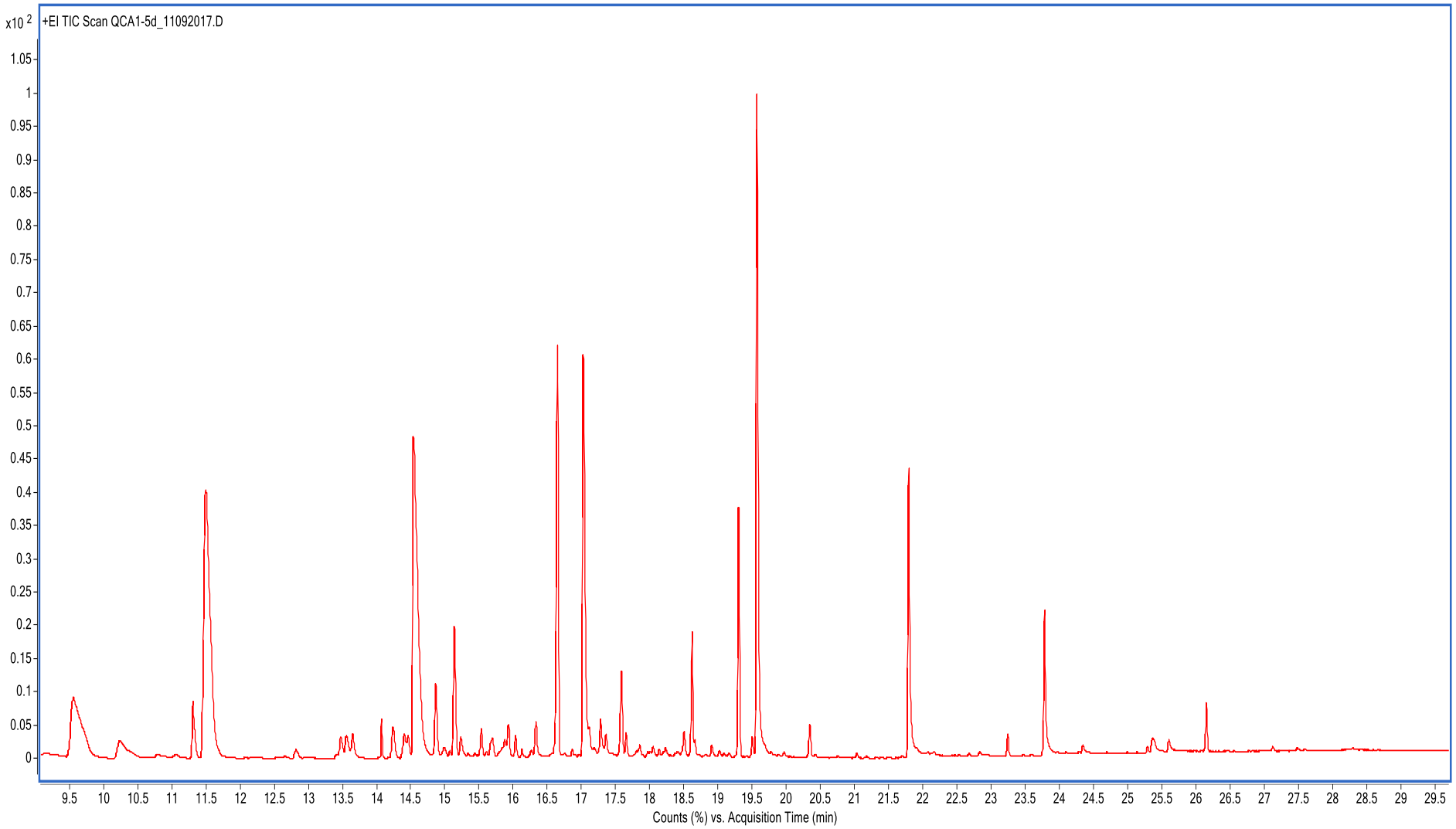
ZEA, L.; MOYANO, M.; MORENO, J.; CORTES, B.; Medina, M. Discrimination of the aroma fraction of Sherry wines obtained by oxidative and biological ageing. Food Chemistry, v.75, p.79-84. 2001.

ZHANG, M., XU, Q., DUAN, C., QU, W., & WU, Y. Comparative study of aromatic compounds in young red wines from Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, and Cabernet Gernischet varieties in China. Journal of Food Science, v.72, p.248–252. 2007.

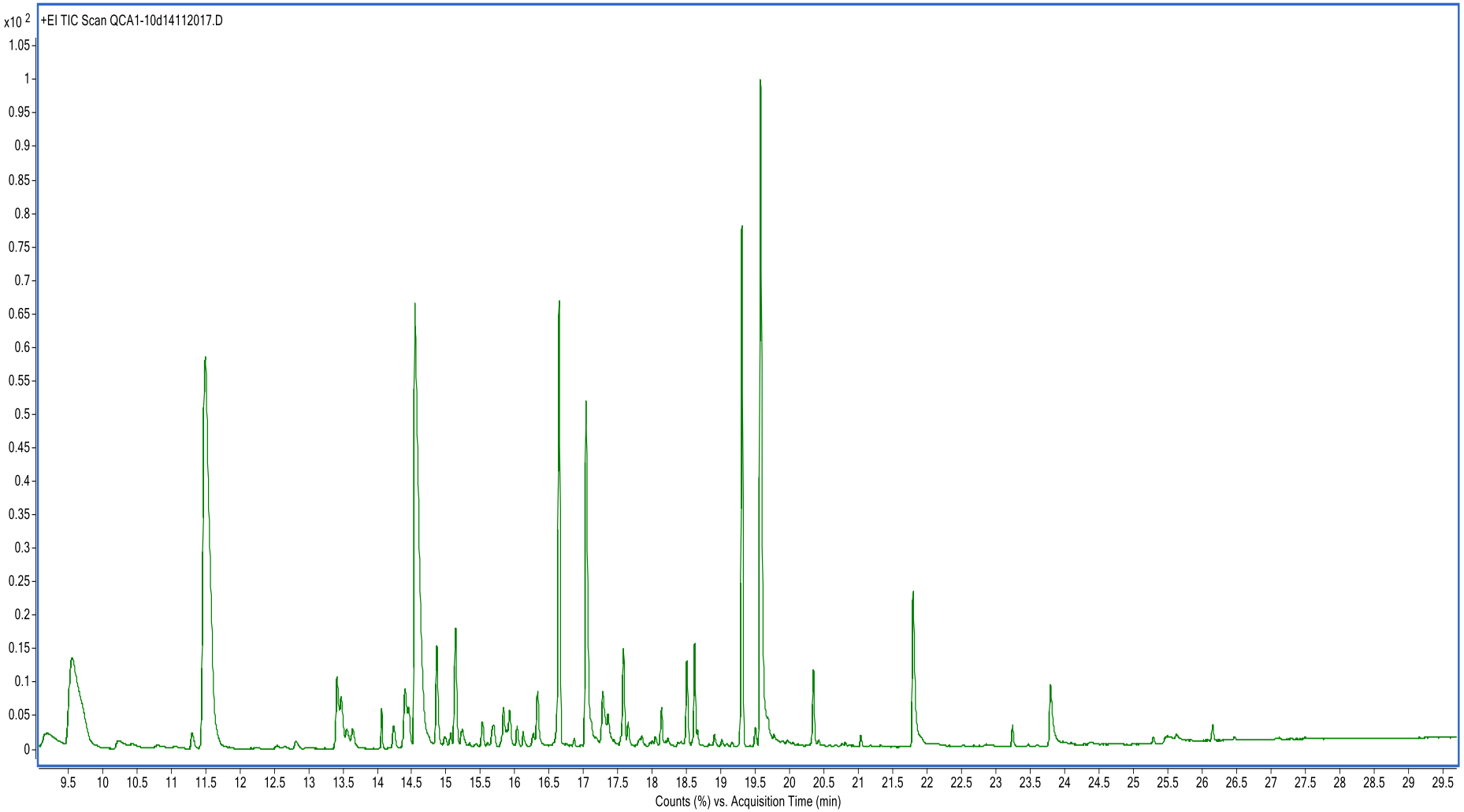
APÊNDICE A – CROMATOGRAMA DO QUEIJO COALHO ARTESANAL NO 1º DIA DE MATURAÇÃO



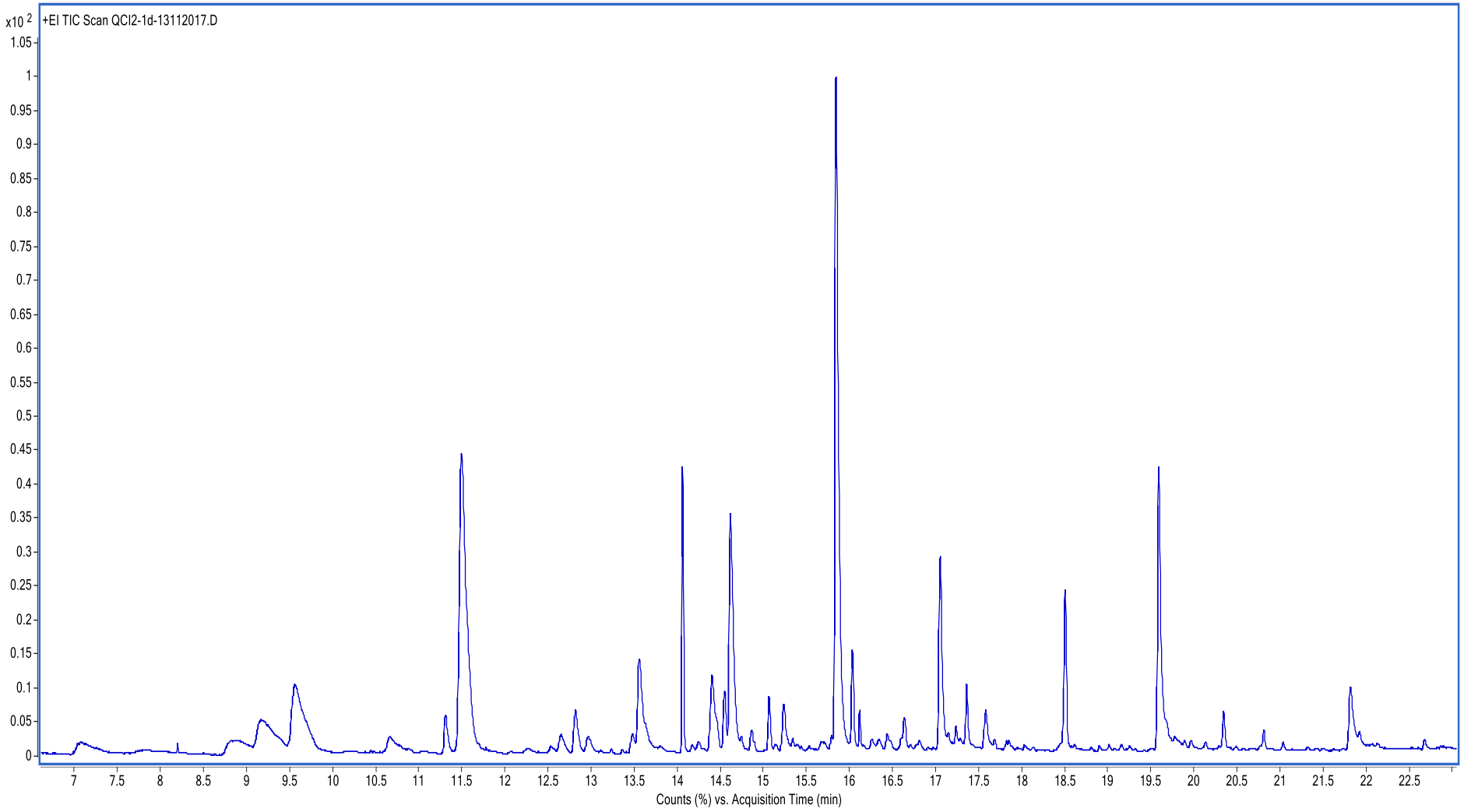
APÊNDICE A – CROMATOGRAMA DO QUEIJO COALHO ARTESANALNO 5º DIA DE MATURAÇÃO



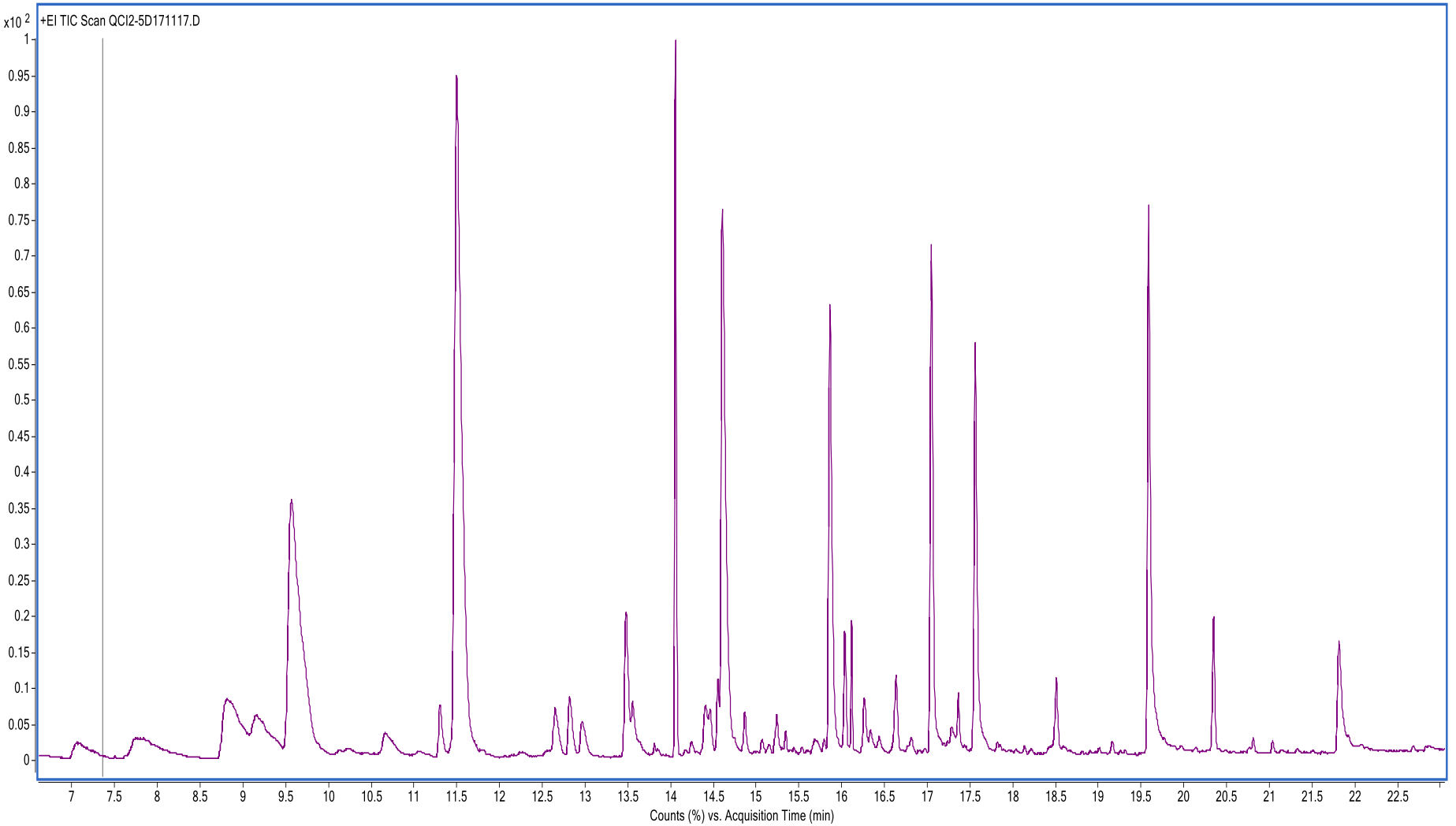
APÊNDICE A – CROMATOGRAMA DO QUEIJO COALHO ARTESANAL NO 10º DIA DE MATURAÇÃO



APÊNDICE B – CROMATOGRAMA DO QUEIJO COALHO INDUSTRIALIZADO NO 1º DIA DE MATURAÇÃO



APÊNDICE B – CROMATOGRAMA DO QUEIJO COALHO INDUSTRIALIZADO NO 5º DIA DE MATURAÇÃO



APÊNDICE B – CROMATOGRAMA DO QUEIJO COALHO INDUSTRIALIZADO NO 10º DIA DE MATURAÇÃO