



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

**CARACTERIZAÇÃO DE FRUTOS DE MANGABEIRA (*Hancornia speciosa*  
*Gomes*) COM ÊNFASE NA IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS**

**Paloma Freire Neves Leal Cortes**

**SÃO CRISTÓVÃO - SE**

**Novembro/2013**



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

**CARACTERIZAÇÃO DE FRUTOS DE MANGABEIRA (*Hancornia speciosa* Gomes)**  
**COM ÊNFASE NA IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS**

Paloma Freire Neves Leal Cortes

Dissertação apresentada ao 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: Prof. Dr. Narendra Narain

Agência financiadora: (Capes)

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Novembro/2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

C828c Cortes, Paloma Freire Neves Leal  
Caracterização de frutos de mangabeira (*Hancornia speciosa*  
*Gomes*) com ênfase na identificação de compostos voláteis /  
Paloma Freire Neves Leal Cortes ; orientador Narendra, Narain. –  
São Cristóvão, 2015.  
86 f. : il.

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

1. Tecnologia de alimentos. 2. Mangaba. 3. Aromas. 4.  
Cromatografia a gás. 5. Espectrométrica de massa. I. Narain,  
Narendra, orient. II. Título.

CDU 664:634.6



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

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DO MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO DE FRUTOS DE MANGABEIRA (*Hancornia speciosa Gomes*)  
COM ÊNFASE NA IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS

**Autor:** Paloma Freire Neves Leal Cortes

**Orientador:** Prof<sup>o</sup> Dr. Narendra Narain

Banca examinadora constituída por:

---

Prof. Dr. Narendra Narain  
PROCTA/UFS - Orientador

---

Prof. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva  
PROCTA/UFS - Membro Interno

---

Dra. Ana Veruska Cruz da Silva Muniz  
Embrapa - Tabuleiros Costeiros - Membro Externo

*A minha mãe Áurea, minha tia Creuza e  
minha prima Vera, por todo amor,  
carinho, dedicação e alicerce na minha  
criação.*

*Dedico*

## **VITAE DO CANDIDATO**

Paloma Freire Neves Leal Cortes, filha de Áurea Maria Freire Neves e Sérgio Guillermo Leal Cortes, nasceu em 01 de Janeiro de 1984 na cidade de Salvador – Bahia.

Em junho de 2009 graduou-se em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS) – Bahia.

Em agosto de 2011 iniciou o curso de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – Sergipe.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me fazer essa pessoa de fé, me abençoando e trilhando meus caminhos para as melhores escolhas.

Ao Prof. Dr. Narendra Narain, pela oportunidade e confiança no meu trabalho, por me orientar, me apresentar a Cromatografia a Gás e a análise de aromas.

Aos membros da comissão examinadora Prof. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva e Dra. Ana Veruska Cruz da Silva Muniz, pelas contribuições e apoio à pesquisa realizada.

Ao meu esposo Marcos, pelo incentivo e apoio em todas as fases desta caminhada, sendo companheiro e carinhoso nas horas em que eu mais precisei.

Aos colegas e amigos do LAF, em especial a galera do GC pela companhia diária tornando a jornada de trabalho mais agradável e divertida.

Aos colegas do mestrado, pela boa convivência durante esta jornada.

Aos meus familiares e amigos, que acompanham as minhas conquistas, pessoas que me fazem sentir querida e amada e que me dão forças nos momentos mais difíceis.

À CAPES, pelo apoio financeiro durante o decorrer do curso.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram no desenvolvimento e finalização desta conquista.

OBRIGADA.

## RESUMO

A mangaba (*Harcornia speciosa*) tem despertado interesse dos consumidores, indústrias e da comunidade científica principalmente em virtude do seu sabor e aroma intensos e do elevado valor nutricional. O objetivo deste trabalho foi determinar as características físicas, físico-químicas e químicas dos frutos de mangaba provenientes de quatro regiões do Nordeste brasileiro (Abais – Sergipe, Arembepe – Bahia, Caueira – Sergipe e Estiva Nova – Bahia) em dois estádios de maturação, maduro e semi-maduro, com ênfase na identificação de compostos voláteis presentes na polpa destes frutos tropicais. Foram realizadas análises biométricas, de textura, de cor, dos parâmetros de qualidade e da composição química, além do aperfeiçoamento do método de Microextração em Fase Sólida (SPME) com posterior identificação dos compostos voláteis utilizando a cromatografia a gás acoplada a espectrômetria de massas (GC-MS). Os frutos apresentaram peso entre 11,59 a 42,06 g; diâmetro de 25,52 a 39,71 cm e comprimento entre 30,08 e 46,45 cm. As sementes de mangaba obtiveram peso de 1,97 a 10,69 g, o número de sementes foi de 4,80 a 18 e o rendimento da polpa oscilou entre 54,99 a 70,84%. Os parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$  e  $L^*$  de cor dos frutos variaram nas tonalidades de vermelho, amarelo e verde, enquanto a cor da polpa oscilou entre os tons de vermelho e amarelo. A análise de textura foi utilizada na caracterização da maturação, pois os frutos em estágio semi-maduro apresentaram os maiores valores, variando de 21,62 a 37,45 g, enquanto que a textura dos frutos maduros oscilou de 5,44 a 11,04 g. O teor da acidez variou de 1,28 a 1,73%; o pH de 3,24 a 3,54; os sólidos solúveis de 10,33 a 16 °Brix. O teor de umidade oscilou de 83,41 a 85,66%, cinzas de 0,34 e 0,47%, açúcares redutores de 1,65 a 2,72%, açúcares totais de 2,71 a 5,58% e ácido ascórbico de 275,21 a 627,34 mg/100g. Após o aperfeiçoamento das condições da SPME a fibra escolhida foi uma divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), o peso da polpa de mangaba utilizado na extração foi de 4,2 g, a temperatura foi de 46 °C e a extração foi realizada por 40 minutos. Após análise cromatográfica 38 compostos foram identificados, sendo 14 ésteres, 9 álcoois, 5 aldeídos, 5 terpenos, 2 acetais, 1 cetona e 1 ácido. Os ésteres foram os grupos mais abundantes em todas as amostras, tanto no número de compostos como na percentagem média da área e o composto majoritário foi o acetato de 3-metil-3-buten-1-ila. A Análise de Componentes Principais (ACP) das

variáveis físico-químicas e dos compostos voláteis permitiu observar as diferentes características entre as regiões e maturidade das frutas, evidenciando que as amostras de frutos de mangaba em estágio maduro colhidos nas diversas regiões são muito variáveis nos seus parâmetros de qualidade do aroma, evidenciando uma grande diferença nos compostos voláteis.

**Palavras-chave:** *Harcornia speciosa*. Aroma. Compostos Voláteis. SPME. GC-MS.

## ABSTRACT

Mangaba (*Harcornia speciosa*) has aroused the interest of consumers, industry and the scientific community mainly because of its intense flavor and high nutritional value. The objective of this study was to determine the physical, chemical and physico-chemical characteristics of mangaba fruit obtained from four regions of Northeast Brazil (Abais - Sergipe, Arembepe - Bahia, Caueira - Sergipe and Estiva Nova - Bahia) at two maturation stages, half-ripe and ripe, with emphasis on identification of volatile compounds present in the pulp of these tropical fruits. Biometric analysis of texture, color, quality parameters and chemical composition, was performed besides the improvement of the method of Solid Phase Microextraction (SPME) with subsequent identification of volatile compounds using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The fruits weighed between 11,59 to 42,06 g; the fruit diameter varied from 25,52 to 39,71 while the fruit length had values between 30,08 and 46,45 cm. The seeds of mangaba weighed from 1,97 to 10,69 g, the number of seeds varied from 4,80 to 18 and pulp yield ranged from 54,99 to 70,84%. The parameters  $a^*$ ,  $b^*$  and  $L^*$  color of the fruits varied in shades of red, yellow and green, as the color of the pulp ranged from shades of red and yellow. Texture analysis was used to characterize the maturation, and the half - ripe fruits showed the highest values ranging from 21,62 to 37,45 g, whereas the ripe fruit texture ranged from 5,44 to 11,04 g. The acidity varied from 1,28 to 1,73%; pH from 3,24 to 3,54; the soluble solids content from 10,33 to 16 Brix. The moisture content ranged from 83,41 to 85,66%, ash 0,34 and 0,47%, reducing sugars from 1,65 to 2,72%, total sugars 2,71 to 5,58% and ascorbic acid 275,21 to 627,34 mg/100g. After improving the SPME method of extraction the fiber chosen was one DVB/CAR/PDMS, the weight of the pulp mangaba was standardized at 4,2 g, the extraction temperature was 46 °C and time for 40 minutes. Chromatographic analysis revealed the present of 38 compounds among these, 14 of were esters, 9 alcohols, 5 aldehydes, 5 terpenes, 2 acetals, 1 ketone and 1 acid. The esters were the most abundant group in all samples in both the number of compounds and the average percentage while area 3-methyl-3-buten-1-ol, acetate was the major compound. The Principal Component Analysis (PCA) of physico-chemical characteristics and of volatile compounds showed a large variation in the characteristics of fruits obtained from

different regions showed that there is a large variation in quality parameters of mangaba fruit obtained from different regions.

**Keywords:** *Harcornia speciosa*. Flavor. Volatile Compounds. SPME. GC-MS.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físicas dos frutos de mangaba oriundos de diferentes regiões, em dois estádios de maturação.....	42
Tabela 2. Diâmetro e altura dos frutos de mangaba oriundos de diferentes regiões, em dois estádios de maturação. ....	43
Tabela 3. Cor e textura dos frutos e cor da polpa de mangaba de diferentes regiões em dois estádios de maturação. ....	44
Tabela 4. Características físico-químicas das polpas de mangaba de diferentes regiões em dois estádios de maturação.....	46
Tabela 5. Características químicas das polpas de mangaba de diferentes regiões em dois estádios de maturação .....	49
Tabela 6. Matriz do delineamento experimental das condições de extração por SPME, especificando os valores codificados e decodificados das três variáveis utilizadas no planejamento.....	59
Tabela 7. Valores codificados e resposta do número de picos (Y).....	61
Tabela 8. Coeficientes de regressão para a resposta número de picos (Y).....	63
Tabela 9. Condições utilizadas no ensaio experimental para validação do modelo. ....	65
Tabela 10. Resultado predito e experimental obtidos nas condições de ponto ótimo de extração.....	65
Tabela 11. Compostos voláteis dos frutos de mangaba de diferentes regiões em dois estádios de maturação. ....	68

## LISTA DE FÍGURAS

Figura 1. Flores e frutos de mangabeira .....	19
Figura 2. Método de SPME em modo <i>headspace</i> . .....	29
Figura 3. Frutos de mangaba de diferentes regiões nos dois estádios de maturação. (A) Caueira semi-madura - CSM, (B) Arembepe semi-madura - ASM, (C) Abais semi-madura - BSM, (D) Estiva Nova semi-madura - ESM, (E) Caueira madura - CM, (F) Arembepe madura - AM, (G) Abais madura - BM, (H) Estiva Nova madura - EM. ....	35
Figura 4. Análise de Componentes Principais dos parâmetros físicos, químicos e físico químicos dos frutos e das polpas de mangaba oriundas de diferentes regiões em dois estádios de maturação: (A) Gráfico dos casos (amostras) dos dois primeiros componentes principais (F1 e F2); (B) Gráfico das variáveis. ....	50
Figura 5. Influência do tipo de fibra de SPME na eficiência da extração de compostos voláteis em mangaba.....	60
Figura 6. Gráfico de Pareto.....	62
Figura 7. Superfície de Resposta e Curva de Contorno para o n° de picos em função do peso da amostra e da temperatura de adsorção (A) e (B). ....	64
Figura 8. Classes químicas e respectivas áreas relativas dos picos em frutos de mangaba de diferentes regiões em dois estádios de maturação. ....	71
Figura 9. Análise de Componentes Principais dos compostos voláteis em polpa de mangaba oriundas de diferentes regiões em dois estádios de maturação: (A) Gráfico dos casos (amostras) dos dois primeiros componentes principais (F1 e F2); (B) Gráfico das variáveis. ....	74

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – REFERÊNCIAL TEÓRICO .....	16
1 INTRODUÇÃO .....	16
2 OBJETIVOS .....	18
2.1 Geral.....	18
2.2 Específicos .....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
3.1 Mangaba ( <i>Harcornia speciosa</i> ). .....	19
3.1.1 Origem, descrição botânica e características de cultivo.....	19
3.1.2 Composição do fruto .....	20
3.1.3 Compostos voláteis em mangaba .....	21
3.2 Aromas.....	23
3.2.1 Definição e classificação.....	23
3.2.2 Aromas em frutas .....	24
3.2.2.1 Ésteres .....	25
3.2.2.2 Alcoóis .....	25
3.2.2.3 Aldeídos .....	25
3.2.2.4 Cetonas.....	26
3.2.2.5 Ácidos Carboxílicos .....	26
3.2.2.6 Acetais.....	27
3.2.2.7 Terpenos .....	27
3.2.3 Análise de compostos voláteis .....	27
3.2.3.1 Métodos de isolamento de compostos voláteis .....	28
3.2.3.2 Separação e identificação dos compostos voláteis.....	30
CAPÍTULO 2 – ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DE FRUTOS DE MANGABA ( <i>Harcornia speciosa</i> ) PROVENIENTES DE DIFERENTES REGIÕES DO NORDESTE DO BRASIL.....	32
1 INTRODUÇÃO .....	33
2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
2.1 Material.....	34
2.1.1 Mangaba ( <i>Harcornia speciosa</i> ).....	34
2.1.2 Preparo das amostras.....	35
2.2 Métodos de Análise .....	36
2.2.1 Características Físicas .....	36
2.2.1.1 Parâmetros biométricos e rendimento da polpa .....	36

2.2.1.2	Cor.....	37
2.2.1.3	Textura .....	37
2.2.2	Características Químicas e Físico-químicas.....	37
2.2.2.1	pH.....	37
2.2.2.2	Sólidos solúveis totais (°Brix).....	38
2.2.2.3	Umidade .....	38
2.2.2.4	Cinzas .....	38
2.2.2.5	Açúcares totais e redutores.....	38
2.2.2.6	Acidez total titulável .....	39
2.2.2.7	Ácido ascórbico.....	39
2.2.3	Análise Estatística .....	39
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
3.1	Características Físicas.....	40
3.1.1	Parâmetros biométricos, rendimento, textura e cor.....	40
3.2	Características Físico-químicas .....	43
3.2.1	Acidez total titulável, pH e sólidos solúveis totais (°Brix) .....	43
3.3	Características Químicas.....	46
3.4	Análise de Componentes Principais .....	47
4	CONCLUSÃO .....	51
CAPÍTULO 3 – COMPOSTOS VOLÁTEIS DE FRUTOS DE MANGABA ( <i>Harcornia speciosa</i> ) PROVENIENTES DE DIFERENTES REGIÕES DO NORDESTE DO BRASIL.....		52
1	INTRODUÇÃO .....	53
2	Materiais e métodos .....	54
2.1	Mangaba ( <i>Harcornia speciosa</i> ) .....	54
2.1.1	Material .....	54
2.1.2	Preparo das Amostras.....	54
2.2	Compostos Voláteis .....	55
2.2.1	Isolamento dos Compostos Voláteis .....	55
2.2.2	Escolha da Fibra.....	56
2.2.3	Delineamento Experimental para Otimização da Extração .....	56
2.2.3.1	Variáveis independentes.....	56
2.2.3.2	Validação.....	57
2.2.4	Identificação de Compostos .....	57
2.2.5	Análise Estatística .....	58
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58

3.1	Compostos Voláteis .....	58
3.1.1	Planejamento experimental para otimização das condições da extração	58
3.1.1.1	Seleção do tipo de fibra de SPME.....	58
3.1.1.2	Análises da superfície de resposta.....	60
3.1.1.3	Validação experimental.....	64
3.1.2	Identificação dos compostos voláteis.....	65
3.1.3	Análise de Componentes Principais.....	72
4	Conclusão.....	75
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
	ANEXO A - CROMATOGRAMAS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE MANGABA	
	DE DIFERENTES REGIÕES NO ESTÁDIO DE MATURAÇÃO SEMI-	
	MADURO.....	85
	ANEXO B - CROMATOGRAMAS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE MANGABA	
	DE DIFERENTES REGIÕES NO ESTÁDIO DE MATURAÇÃO	
	MADURO.....	86

## CAPÍTULO 1 – REFERÊNCIAL TEÓRICO

### 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de frutas, perdendo apenas para China e Índia, produz cerca de 43 milhões de toneladas ao ano, o que representa um aumento de 5,17 % em relação aos anos anteriores (ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA, 2014).

O expressivo crescimento da produção nacional de frutas deve-se em parte a contribuição da região nordeste como um produtor potencial de frutas tropicais. O cultivo de frutas tropicais está concentrado principalmente nas áreas semi-áridas, abrindo uma possibilidade de desenvolvimento para uma economia regional historicamente fragilizada (BATISTA *et al.*, 2014). Apesar do incremento da produção, o mercado de frutos tropicais ainda não é explorado proporcionalmente a sua potencialidade, ressaltando a necessidade do desenvolvimento de pesquisas voltadas a esse nicho de mercado.

No Brasil, inúmeras frutas tropicais são utilizadas pelas populações locais, em virtude de que apresentam grande potencial para exploração no mercado de consumo *in natura* e ou industrialização. Entretanto, necessitam serem exploradas racionalmente e caracterizadas através do estudo das suas propriedades físicas, físico-químicas e químicas (RUFINO *et al.*, 2010). Os compostos de aroma dos frutos tropicais merecem destaque, pois conferem características aprazíveis que intensificam o interesse do mercado nacional e internacional na comercialização e consumo destes frutos.

Dentre as frutas de clima tropical com elevado potencial de mercado, destaca-se uma pertencente à família *Apocynaceae*, a mangaba (*Harcornia speciosa*) (FREITAS *et al.*, 2012). O mercado produtor deste fruto concentra-se nas regiões Norte e Nordeste, onde se encontram os dois maiores produtores, Sergipe e Bahia (IBGE, 2010).

A crescente valorização da mangaba no mercado regional contrasta com a privatização das áreas remanescentes de mangabeiras, nas quais, quase toda a fruta

comercializada provém das áreas nativas em que a exploração ocorre fundamentalmente na forma extrativista (EMBRAPA, 2012).

Ocorre uma degradação da espécie em detrimento do cultivo de outras consideradas de maior expressão econômica, tais como o coqueiro, cana-de-açúcar e outras atividades agrícolas, construção de infraestruturas turísticas, loteamentos e viveiros de camarão, atividades cuja implantação depende do corte das mangabeiras (PINHEIRO *et al.*, 2001; FERREIRA *et al.*, 2003; EMBRAPA, 2012).

A identificação de plantas com qualidade organoléptica e nutricional superior para uso *in natura* e industrialização é essencialmente importante para produtores e consumidores (SILVA, *et al.*, 2012). Nesse sentido, a caracterização física, físico-química e química dos frutos de mangaba torna-se fundamental para a avaliação do potencial da matéria-prima a ser utilizada no preparo de alimentos, bem como para o conhecimento do valor nutricional da mesma, pois permite avaliar quantitativamente e qualitativamente os constituintes, possibilitando inferência sobre a qualidade do produto obtido, para atender um mercado consumidor cada vez mais exigente (ASSUMPÇÃO, *et al.*, 2014).

No entanto, são escassos dados na literatura relacionados a identificação de compostos voláteis em frutos de mangaba, destacando-se os trabalhos de SAMPAIO e NOGUEIRA (2006), KUBOTA (2007), NARAIN *et al.* (2007) e NARAIN *et al.* (2010). Entretanto, nenhum destes trabalhos desenvolveu estudos comparativos entre diferentes origens, tipos ou acessos de mangaba.

Pelo exposto, é essencial aprofundar os estudos comparativos sobre os parâmetros de qualidade de frutos de diferentes origens, tipos ou acessos de mangabeira, incluindo a identificação de compostos voláteis presentes e responsáveis pelo sabor e aroma das frutas de mangaba.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Determinar as características físicas, físico-químicas e químicas dos frutos de mangaba (*Harcornia speciosa*) provenientes de populações naturais de diferentes regiões do Nordeste brasileiro, com ênfase na identificação de compostos voláteis presentes na polpa destes frutos tropicais.

### 2.2 Específicos

Em relação aos frutos de mangaba provenientes da região Caueira – SE no estágio de maturação semi – maduro:

- Padronizar as condições de captura/extração de compostos voláteis das frutas usando a técnica de Microextração em Fase Sólida (SPME) no modo *headspace* estático;

Em relação aos frutos de mangaba provenientes de quatro regiões diferentes (Abais – SE, Arembepe – BA, Caueira – SE e Estiva Nova – BA) em dois estádios de maturação, maduro e semi-maduro:

- Determinar as características físicas (peso total, peso das cascas, peso das sementes, número de sementes, comprimento e diâmetro, textura e cor) das frutas;
- Determinar as características físicas (cor), físico-químicas (pH e sólidos solúveis) e químicas (cinzas, acidez titulável, açúcares redutores e totais, umidade e ácido ascórbico) das polpas;
- Separar e identificar os compostos de aromas obtidos por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas;
- Fornecer dados a literatura até então inexistentes, relativos ao perfil volátil de frutos de mangaba (*Harcornia speciosa*) oriundas de regiões diferentes.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Mangaba (*Harcornia speciosa*).

##### 3.1.1 *Origem, descrição botânica e características de cultivo.*

A mangaba pertence à família *Apocynaceae*, da qual fazem parte cerca de 400 gêneros com mais de 4000 espécies, incluindo lianas, árvores, arbustos e herbáceas, encontradas, principalmente, nas regiões tropicais e subtropicais. No Brasil, existem aproximadamente 90 gêneros e 850 espécies de apocináceas, distribuídas em diversas formas vegetais (MARTINS e ALVES, 2008; SOUZA e LORENZI, 2008). A mangaba (*Harcornia speciosa*) destaca-se por ser a única espécie do gênero *Harcornia*.

Nativa do Brasil, a mangabeira (*Harcornia speciosa*, Gomes) é encontrada em diversas regiões do país, sendo mais profusa nos Tabuleiros Costeiros e Baixadas Litorâneas do Nordeste. No Nordeste pertence a vegetação de Cerrado ou de Tabuleiro, é encontrada desde a faixa litorânea até o Agreste, mas, apesar de ser mais comum em terrenos de restinga, esta árvore também ocorre em algumas áreas arenosas da Caatinga (NETO *et al.*, 2002; SANTOS, T., *et al.*, 2012).

A mangabeira é uma planta arbórea de porte médio, variando de 2 a 10 m de altura, apresentando folhas simples e opostas, pilosas ou glabras e curto-pecioladas. Suas flores são hermafroditas, de cor branca e forma alongada (AGUIAR FILHO *et al.*, 1998; PEREIRA *et al.*, 2006). A Figura 1 mostra as flores e frutos de mangabeira.

**Figura 1.** Flores e frutos de mangabeira



Fonte. (PESQUISA..., 2012).

Os frutos de mangaba possuem formato semelhante a uma elipse, com peso de 5 a 50 g, de cor amarela ou esverdeada, com ou sem pigmentação avermelhada. Estes apresentam sabor e aroma intensos, com polpa doce e carnosas, possuindo uma boa aceitação de consumidores e indústria, sendo consumidos tanto *in natura* ou processados na forma de sucos, sorvetes, doces, geleias, licores e vinho. Suas sementes encontram-se em quantidade variável no fruto, são discoides, achatadas, com diâmetro variando entre 7 e 8 mm, de cor castanho-claro, rugosas e com hilo central (AGUIAR FILHO *et al.*, 1998; PEREIRA *et al.*, 2006; FREITAS *et al.*, 2012; SANTOS, T., *et al.*, 2012).

Em geral, a mangabeira apresenta, na região Nordeste, duas safras: uma durante o verão, de dezembro a abril; e outra no inverno, que vai de maio ao início de julho, no entanto variações mínimas podem ocorrer dependendo do local de cultivo (EMBRAPA, 2013).

Os frutos da mangabeira apresentam comportamento típico de frutos climatéricos, ou seja, apresentam um aumento rápido e acentuado na atividade respiratória amadurecendo de forma imediata na planta ou mesmo após a colheita (CHITARRA e CHITARRA, 2005).

### **3.1.2 Composição do fruto**

Os frutos de mangaba apresentam características físicas, físico-químicas e químicas bem diversas, de acordo observado ao se comparar os estudos realizados por Araújo *et al* (2003), Junior *et al* (2008), Cohen e Sano (2010) e Silva *et al* (2012). Tais discrepâncias provavelmente estão relacionadas às diferentes condições de cultivo, fatores climáticos e condições de armazenamento pós-colheita.

Ferreira (2003) mostrou que o peso dos frutos de mangaba varia de 19,71 a 22,13g ao estudar as características físicas de frutos de mangaba oriundas de pomares nativos e cultivados, nas condições do litoral paraibano. No mesmo estudo, pode-se observar diversidade nos valores de diâmetro e número de sementes, tornando-se complicado firmar um padrão na caracterização dos frutos.

As análises físico-químicas (vitamina c, sólidos solúveis, acidez, pH e atividade de água) realizadas por Carnelossi *et al.* (2004), demonstram as diferenças em relação a composição de frutos de mangaba recém colhidos no estágio maduro (fruta caída) e de vez. Os frutos maduros apresentaram teores de vitamina C superiores em relação aos frutos de vez. Estes dados mostram que ocorreu um acréscimo dos sólidos solúveis nos frutos maduros quando comparados com os frutos de vez. Entretanto, verifica-se uma redução na acidez do fruto com o avanço da maturação, características que conferem uma maior apreciação do mercado consumidor por frutos de mangaba maduros.

### **3.1.3 Compostos voláteis em mangaba**

Estudar o aroma é um dos fatores essenciais para a avaliação da qualidade e do sabor em frutas tropicais. Esses compostos, em conjunto, são responsáveis por conferir características peculiares de cada fruto. Distinções de sabor e aroma entre genótipos e entre cultivares, estão relacionadas tanto com algumas substâncias específicas, como também na quantidade em que estão presentes nos frutos (CHITARRA e CHITARRA, 2005).

Ferreira (2002) caracterizou mangaba do tipo Rio Tinto, em três estádios de maturação com ênfase em compostos voláteis, utilizando o aparelho de Likens e Nickerson (1964). As classes que representaram compostos voláteis positivamente identificados foram a dos álcoois, ésteres, terpenos, aromáticos, aldeídos, cetonas, furanos, alcanos, fenol, pirazinas, furfural, sulfurados, ácido, lactona e fenona sendo predominantes os álcoois (18,79%), os ésteres (2,56%) e os aromáticos (1,96%).

Sampaio e Nogueira (2006) obtiveram o perfil volátil de frutos de mangaba em três estádios de maturação, verde, “de vez” e maduro, utilizando a técnica de hidrodestilação pelo método de Clevenger, por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) e cromatografia a gás acoplada ao detector por ionização de chama (GC-FID). Foram detectados 33 compostos voláteis nos frutos verdes, sendo os monoterpenos predominantes (51,5%), enquanto ésteres (6,5%), álcoois (18,4%), aldeídos (5,9%) e cetonas (0,5%) foram detectados em percentagens menores. Nos frutos “de vez” encontrou-se um total de 34 compostos, sendo ésteres

(33,8%), alcoóis (16,4%), aldeídos (25,3%) e cetonas (3,0%). Já nos maduros foram identificados 32 compostos, predominando os ésteres (40,9%), os álcoois (18,4%), aldeídos (10,2%) e cetonas (9,7%).

Narain *et al.* (2007) analisaram os componentes aromáticos na mangaba utilizando Likens e Nickerson (1964), como método de extração. Um total de 46 compostos foram identificados positivamente. As classes de compostos que aumentaram os seus teores durante o amadurecimento da fruta foram de ésteres e terpenos, sendo de 6,19 a 35,49% e de 7,51 a 10,40%, respectivamente. Os principais compostos voláteis presentes na polpa da mangaba do estágio de maturação ‘maduro’ foram acetato isopropílico (19,23%), 3-hexanol (10,74%), linalol (7,38%),  $\delta$ -limoneno (2,43%), 3-pentanol (3,80%), 3-metil 2-buten-1-ol (2,53%) e furfural (1,52%).

Kubota (2007) investigou o aroma dos compostos liberados a partir da fruta da mangabeira, utilizando as técnicas de hidrodestilação, *headspace* dinâmico e SPME. Nas extrações por *headspace* dinâmico e SPME nos frutos maduros houve predomínio de ésteres, sendo acetato de 3-metil-1-butanila, acetato de 3-metil-3-buten-1-ila e acetato de 3-metil-2-buten-1-ila os compostos majoritários.

Oliveira *et al.* (2008) detectaram 31 compostos em frutos de mangaba utilizando a técnica de SPME no modo *headspace* por GC-MS. A fibra utilizada na extração foi do tipo divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS). Entre os voláteis identificados, 17 foram ésteres, 6 álcoois 3 cetonas, 2 alcanos e 1 aldeído.

Narain *et al.* (2010) identificaram 61 compostos em mangabas no estágio maduro, sendo 38 identificados positivamente e 23 por tentativa. A técnica de extração utilizada foi a de Likens e Nickerson (1964). Os principais compostos voláteis presentes na polpa de frutos de mangabeira foram 3-hexanol (12,75%), acetato de isopropila (11,30%), 3-pentanol (9,93%), 3-metil 3-buten-1-ol (4,98%), acetato de etila (4,44%),  $\delta$ -limoneno (4,63%), etanol (3,97%), dihidro actinidiolida (3,69%), (E)-2-pentenal (3,27%), isobutirato de amila (2,62%), 2-fenilacetaldeído (2,20%),  $\beta$ -cubebeno (1,89%) e hexanoato linalil (1,25%).

De acordo com os dados apresentados, a literatura correlata não dispõe de trabalhos que abordem compostos de aroma em mangaba oriundas de regiões diferentes. Entretanto, caracterizar a composição volátil presente nos diversos cultivos deste fruto

tropical torna-se necessária para contribuir cientificamente e para avaliação do seu potencial econômico.

## **3.2 Aromas**

### ***3.2.1 Definição e classificação***

Existem várias formas de se obter os compostos de aromas seja pelo uso de bioprocessos, por processos enzimáticos, por auto-oxidação, pelo processamento de alimentos e por processos químicos. A depender da fonte e do método de produção dos aromas estes são classificados em ‘naturais’ ou sintéticos, mas a preferência dos consumidores é pelos denominados “aromas naturais” (REINECCIUS, 2006).

A legislação brasileira (BRASIL, 2012) estabelecida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), define como aromas naturais aqueles obtidos exclusivamente mediante métodos físicos, microbiológicos ou enzimáticos, a partir de matérias primas naturais como os produtos de origem animal ou vegetal, normalmente utilizados na alimentação humana, que contenham substâncias odoríferas e/ou sápidas, seja em seu estado natural ou após um tratamento adequado (torrefação, cocção, fermentação, enriquecimento, enzimático, etc.). Neste mesmo decreto classificam-se como aromas naturais os óleos essenciais, extratos, bálsamos, oleoresinas e oleogomaresinas, substâncias aromatizantes ou aromas isolados.

De acordo com as legislações europeias, americanas e japonesas os compostos de aromas para serem classificados como ‘naturais’ devem ser obtidos exclusivamente mediante métodos físicos extraídos de fontes naturais, microbiológicos ou enzimáticos a partir de matérias primas igualmente naturais. Nos Estados Unidos, o Código Federal de Regulamentos define ‘aromas naturais’ aqueles gerados por óleos essenciais, essências ou extratos, destilados, hidrolisados de proteína, ou qualquer outro produto obtido por aquecimento ou por enzimas, aromatizantes derivados de temperos e especiarias, sucos de frutas, leveduras comestíveis, ervas, cascas, broto, raiz, folhas ou outros materiais oriundos de plantas, carne, frutos do mar, aves, ovos, produtos lácteos, ou os produtos derivados da fermentação, cuja principal função no alimento seja

aromatizante ao invés de nutrientes (STOFBERG, 1986; SERRA *et al.*, 2005; GONÇALVES, 2008).

### 3.2.2 *Aromas em frutas*

Considerando que os componentes de aroma são compostos de baixo peso molecular, poderia - se esperar que eles fizessem parte do processo de biossíntese normal. Ainda que isto seja válido para os principais componentes não voláteis de sabor em frutas frescas (como os ácidos orgânicos e açúcares que produzem sensações azedo e doce), isto, em geral não é válido para os componentes de aroma. Em frutas, não há dúvida sobre a importante contribuição do aroma na percepção global de sabor (REINECCIUS, 2006; PÉREZ e SANZ, 2008).

Em frutos climatéricos, o sabor e o aroma se desenvolvem durante o aumento da taxa de respiração no período denominado de climatério, coincidindo com o amadurecimento, atingindo o máximo na fase pós-climatérica, ou seja, no fruto já maduro. No climatério, o metabolismo do fruto se transforma em catabolismo e pequenas quantidades de lipídios, hidratos de carbono, proteínas e aminoácidos são enzimaticamente convertidas em açúcares simples ou ácidos e compostos voláteis (REINECCIUS, 2006).

O aroma das frutas é resultado de uma mistura complexa de diversos compostos voláteis e sua composição é específica para cada espécie podendo variar em diferentes cultivares, sendo que não só a genética é um fator determinante, mas também os fatores edafoclimáticos, culturais e as práticas pós - colheita. Apesar do grande número de compostos voláteis produzidos nas frutas apenas alguns destes são precursores de aroma (GOOF e KLEE, 2006; PÉREZ e SANZ, 2008).

Os compostos voláteis presentes nas frutas embora encontrados em baixas concentrações são responsáveis por conferir características próprias dos frutos, estes atributos estão relacionados não só com as substâncias específicas predominantes, como também com sua proporção no alimento (CHITARRA e CHITARRA, 2005). Estes compostos são agrupados de acordo com a classe química, em: ésteres, alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos, acetais, terpenos, entre outras.

### **3.2.2.1 Ésteres**

Os ésteres são compostos de aromas encontrados em pequenas concentrações nas frutas sendo formados a partir da esterificação de ácidos orgânicos com alcoóis (JONG e BIRMINGHAM, 1993). Geralmente, o mecanismo de formação dos ésteres em frutas ocorre com a atuação de uma enzima, a álcool acetil transferase (AAT), em que essa enzima catalisa a transferência do grupo acetil da acetil-CoA intermediária para o álcool correspondente. A atividade da AAT está correlacionada com a formação do sabor de diferentes cultivares com o avanço do amadurecimento (PÉREZ e SANZ, 2008).

A presença em abundância de ésteres em frutos de pera, mamão, melão e maracujá é comumente reportada em diversos trabalhos, em melão, os ésteres são os principais compostos de aroma e seus teores aumentam com o avanço do amadurecimento em correspondência com o pico de etileno (SENESI *et al.*, 2005; PONTES *et al.*, 2009; FUGGATE *et al.*, 2010; ORTIZ *et al.*, 2010).

### **3.2.2.2 Alcoóis**

Os alcoóis podem ser formados a partir do metabolismo de aminoácidos e/ou de ácidos graxos. Na biossíntese de aminoácidos a isoleucina é uma precursora do 2-metil-butanol em melão, maçã e morango e a fenilalanina é metabolizada por essa via originando o 2-feniletanol em diferentes frutas. Os alcoóis podem ser sintetizados durante o amadurecimento dos frutos a partir da ação da enzima álcool desidrogenase (ADH), sendo que a atividade enzimática pode sofrer influencia de fatores como o cultivar, o estágio de maturação e até mesmo as condições ambientais (PÉREZ e SANZ, 2008).

### **3.2.2.3 Aldeídos**

Muitos aldeídos são sintetizados a partir da degradação oxidativa do ácido linoleico pela ação da enzima lipoxigenase (LOX) ou pela clivagem de hidroperóxidos

de ácidos linoléico e linolênico, catalisada pela enzima liase hidroperóxido (HPL). O hexanal pode ser gerado a partir do ácido 13-hidroperoxi linoleico, e sua produção pode ser determinada pela disponibilidade do substrato para HPL (PÉREZ e SANZ, 2008). Segundo Myung *et al.* (2006), algumas frutas podem apresentar diferentes fluxos metabólicos da via de LOX e HPL para a produção de (*Z*) 3-hexenal e (*E*) 2-hexenal.

Em geral, os aldeídos são encontrados em abundância nos frutos em estágio imaturo e há uma redução com o decorrer da maturação. Leone *et al.* (2006) observaram ao estudar frutos de morango, que as atividades das enzimas LOX e HPL diminuíram com o amadurecimento, no entanto, a síntese de hexanal aumentou consideravelmente em frutos maduros, sugerindo que a degradação oxidativa lipídica não sofreu ação enzimática.

#### 3.2.2.4 *Cetonas*

As metil cetonas são importantes componentes de aroma, podendo atuar como precursores de alguns álcoois secundários encontrados em frutas (STROHALM *et al.*, 2007). Já a 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona ou cetona framboesa é responsável pelo aroma característico de frutos de *Rubus idaeus* e sua síntese em framboesas aumenta durante o avanço da maturação (BOREJSZA-WYSOCKI e HRAZDINA, 1994).

#### 3.2.2.5 *Ácidos Carboxílicos*

Os ácidos carboxílicos são compostos que possuem um grupo carboxílico ligado a um grupo alquila (R·COOH) ou a um grupo arila (Ar·COOH). Em geral, os ácidos que não contêm um grupo hidroxila no interior da cadeia apresentam um odor característico como, por exemplo, o ácido propiônico (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH) que possui um odor pungente enquanto que o ácido láctico (CH<sub>3</sub>CH (OH) COOH) é inodoro (REINECCIUS, 2006).

Os ácidos em frutas podem ser sintetizados a partir do metabolismo de aminoácidos e de lipídeos. Dentre os ácidos carboxílicos encontrados em frutas destaca-se o ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), um composto típico de ácidos graxos saturados de cadeia curta (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) que apresenta odor forte e pungente (REINECCIUS, 2006; PÉREZ

e SANZ, 2008). Kondo *et al* (2005) observaram ao estudar os compostos voláteis em cerejas que apesar do ácido acético ser um aroma primário em cerejas doces não houve nenhuma relação entre esse composto e o processo de amadurecimentos dos frutos.

#### **3.2.2.6 Acetais**

Acetais são substâncias formadas a partir da reação de alcoóis com o grupo carbonilo dos aldeídos na presença de um ácido anidro. Esta reação é reversível e ocorre na presença de água, quando os acetais sofrem hidrólise formando o aldeído e álcool respectivos (REINECCIUS, 2006).

#### **3.2.2.7 Terpenos**

Os terpenos são uma das maiores classes de substâncias presentes em produtos naturais e em substâncias voláteis; pertencem ao grupo dos isoprenóides (PÉREZ e SANZ, 2008; SCHWAB *et al.*, 2008). Estes compostos podem ser sintetizados a partir do metabolismo de carboidratos e de lipídeos e são classificados de acordo com o número de unidades de isopreno que eles contêm. Os monoterpenos possuem duas unidades de isopreno (10 carbonos), sesquiterpenos possuem três unidades de isopreno (15 carbonos) e diterpenos possuem quatro unidades de isopreno (20 carbonos). Dos grupos citados, os monoterpenos, principalmente os monoterpenos oxigenados, são considerados os compostos voláteis de maior importância para o aroma de certos frutos, por exemplo, em frutas cítricas. Terpenos voláteis são compostos importantes na composição das características odoríferas dos óleos essenciais, o limoneno, um monoterpeno de odor suave, é o principal terpeno na maioria dos frutos cítricos representando a cerca de 95% da composição de alguns destes óleos (JONG e BIRMINGHAM, 1993; REINECCIUS, 2006).

### **3.2.3 Análise de compostos voláteis**

A pesquisa dos compostos voláteis não é um processo simples, pois envolve vários aspectos, porque além de existir uma grande variedade de substâncias voláteis,

representantes de diversas classes químicas com propriedades físico-químicas diferentes e estarem presentes em quantidades extremamente reduzidas, normalmente os voláteis são termolábeis. O aumento na temperatura no decorrer do preparo da amostra poderá ocasionar reações químicas, tais como rearranjos, hidrólises, ciclizações, entre outras, alterando a composição original da amostra (FRANCO e JANZANTTI, 2004).

Atualmente, metodologias analíticas empregam métodos de isolamento novos e sensíveis, que tendem a preservar melhor as características originais da amostra, o uso prolongado da cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massa, ou as informações fornecidas pela última geração de narizes eletrônicos, o que têm permitido a caracterização das mais complexas misturas voláteis (PÉREZ e SANZ, 2008).

A análise do perfil dos compostos voláteis abrange quatro etapas fundamentais: o isolamento, a separação por cromatografia gasosa de alta resolução, a identificação e a análise dos dados (FRANCO e JANZANTTI, 2003).

### **3.2.3.1 Métodos de isolamento de compostos voláteis**

O isolamento dos compostos voláteis é um procedimento essencial realizado antes da injeção da amostra em um instrumento analítico, que objetiva fundamentalmente eliminar interferentes e ajustar a concentração acima do limite detectável (FRANCO e JANZANTTI, 2004).

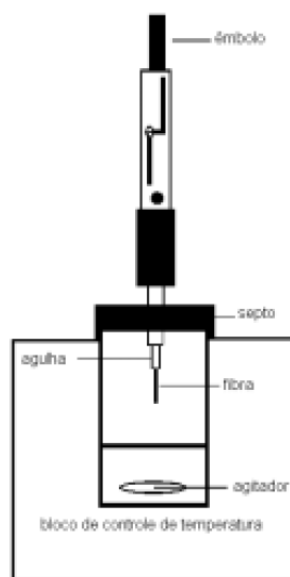
Existem dois tipos de abordagens para o isolamento dos compostos voláteis, as análises total ou global e do *headspace*. Na primeira todos os compostos voláteis presentes na matriz alimentícia são analisados, enquanto na segunda é realizada apenas a análise da fase gasosa em equilíbrio sobre a amostra líquida ou sólida, representando melhor o que é percebido pelo olfato (WEURMAN, 1969; FRANCO e JANZANTTI, 2004).

A análise por *headspace* pode ser realizada pelos métodos estático e dinâmico. No modo estático, a amostra é acondicionada em um recipiente hermético até que se atinja o equilíbrio termodinâmico de volatilização entre as fases líquida ou sólida e a fase gasosa (FREIRE *et al*, 2008). Na técnica de *headspace* dinâmico ou *purge and trap*, um fluxo de gás inerte é borbulhado na amostra e os compostos voláteis são

transferidos para uma armadilha de coleta (*trap*) que é aquecida, liberando os voláteis (dessorção) que são posteriormente transferidos para o cromatógrafo a gás. O *purge and trap* é um método altamente vantajoso, pois possui uma detectabilidade elevada, uma vez que o equilíbrio termodinâmico entre a amostra, o analito e o headspace não é obrigatoriamente necessário e a detectabilidade do método é alcançada pelo enriquecimento do *trap* com os analitos de interesse (FREIRE *et al.*, 2008).

A Microextração em Fase Sólida (SPME) é uma técnica mais recente, desenvolvida por Arthur e Pawliszyn, (1990), constituída por uma fibra de sílica fundida, revestida por um filme fino de polímero ou de adsorvente sólido, acondicionada no interior de uma agulha de uma micro seringa denominada *holder*. Este método envolve basicamente duas etapas: a adsorção dos analitos na fibra e a dessorção térmica destes no cromatógrafo á gás (IBLIEZ *et al.*, 1998; QUEIROZ *et al.*, 2001).

**Figura 2.** Método de SPME em modo *headspace*.



**Fonte.** Queiroz *et al.* (2001).

A extração por SPME pode ser realizada de duas formas, mergulhando a fibra diretamente em uma amostra líquida ou por *headspace* (Figura 2), em que a fibra é colocada em contato com a fase gasosa da amostra sob aquecimento, ocorrendo então a adsorção dos compostos voláteis (QUEIROZ *et al.*, 2001).

As técnicas que utilizam solventes são consideradas inoportunas, pois possibilitam problemas de processo tais como, a contaminação da amostra e a perda de analitos durante a concentração, e causam problemas ambientais devido a utilização de grandes quantidades de solventes orgânicos. Entretanto, o isolamento por *headspace*

estático e SPME é mais simples, menos trabalhoso, mais rápido e, principalmente, livre de solvente, preservando assim as características dos frutos (IBLIEZ *et al.*, 1998).

Diversos fatores podem influenciar na extração, a depender dos parâmetros que são utilizados no isolamento da amostra a análise dos componentes voláteis pode ser otimizada. Essa otimização pode ser realizada com um número mínimo de experimentos, com a correção das variações das condições de extração sem a necessidade de repetir os ensaios da calibração de acordo com as novas condições.

Parâmetros que interferem na extração por SPME incluem o tipo de fibra, a temperatura de extração, adição de solução salina, agitação da amostra, volume da amostra e tempo de extração. As melhores condições a serem utilizadas na etapa de isolamento dependem de inúmeros fatores, entre estes, as características da amostra analisada são as mais importantes (PAWLISZYN, 1999).

### ***3.2.3.2 Separação e identificação dos compostos voláteis***

Após a etapa de isolamento dos compostos voláteis é necessário realizar a separação destes constituintes pelo uso de técnicas eficientes, reprodutíveis, sensíveis e seletivas a exemplo da cromatografia a gás, um método amplamente utilizado desde a sua introdução por James e Martin em 1952 (FRANCO e JANZANTTI, 2004; GROB e BARRY, 2004).

A cromatografia a gás pode estar associada à espectrometria de massa (GC-MS), juntas essas duas técnicas analíticas combinam o poder de separação de alta resolução de componentes com a detecção de massa de maneira muito seletiva e sensível. Desde o início da década de 1970 a GC-MS tem evoluído principalmente ao incorporar automação, miniaturização e simplificação em seu design, ampliando a sua aplicação sobre tudo na análise de aromas (GROB e BARRY, 2004).

Desde que se começou a utilizar o sistema cromatografia a gás acoplado a espectrômetros de massa, ocorreram progressos na identificação de compostos voláteis. A associação destas duas técnicas de análise é uma ferramenta eficaz na separação e na identificação de compostos de aroma. Entretanto, somente os dados de GC-MS são insuficientes para uma identificação positiva do composto (FRANCO e JANZANTTI, 2004).

Um parâmetro altamente empregado na identificação de compostos voláteis é o Índice de Retenção Linear (IRL) ou Índice de Retenção de Kovats. O Índice de Retenção de Kovats é utilizado para auxiliar na identificação positiva dos constituintes voláteis, a partir de um padrão de uma série de alcanos em isothermas definidas para uma determinada fase estacionária (FRANCO e JANZANTTI, 2004; COLLINS, 2006).

## **CAPÍTULO 2 – ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DE FRUTOS DE MANGABA (*Harcornia speciosa*) PROVENIENTES DE DIFERENTES REGIÕES DO NORDESTE DO BRASIL.**

### **RESUMO**

A *Harcornia speciosa* é um fruto tropical exótico saboroso, com polpa carnosa e doce, mas que ainda é pouco explorada em relação ao seu potencial de mercado. O objetivo deste estudo foi realizar a caracterização física, química e físico-química dos frutos de mangaba provenientes das regiões Abais-SE, Arembepe-BA, Caueira-SE e Estiva Nova-BA em dois estádios de maturação semi - maduro e maduro. Os frutos apresentaram uma grande variação na composição biométrica, química e físico química. O peso dos frutos variou de 11,59 a 42,06 g, o diâmetro de 25,52 a 39,71 cm e o comprimento apresentou valores entre 30,08 e 46,45 cm. As sementes de mangaba obtiveram peso de 1,97 a 10,69 g, o número de sementes foi de 4,80 a 18,00 e o rendimento da polpa oscilou entre 54,99 a 70,84%. A cor dos frutos variou entre tons de vermelho, amarelo e verde e a cor da polpa oscilou nas tonalidades vermelho e amarelo. A textura foi importante na caracterização do estágio de maturação dos frutos, pois as amostras semi-maduras foram as que apresentaram os maiores valores (entre 21,62 e 37,45 g). O uso da Análise de Componentes Principais possibilitou a discriminação das amostras quanto às regiões e aos estádios de maturação.

**Palavras-chave:** Caracterização. ACP. Qualidade.

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo de frutas tropicais pelo mercado internacional chegou a 4,3 milhões de toneladas em 2010; destes, o mercado desenvolvido deteve 87% milhões de toneladas. No mesmo ano, só a União Europeia importou 29.154 toneladas de frutas tropicais exóticas, como, lichia, caju, jaca, sapoti, tamarindo, maracujá e carambola. O Japão, outro mercado importante de frutos exóticos, importou 524 toneladas de frutas como lichia, rambutão, carambola e maracujá (IBRAF, 2011).

A procura por frutas tropicais exóticas como, açaí (*Euterpe oleracea*), acerola (*Malpighia emarginata*), bacuri (*Scheelea phalerata* Mart.), cajá (*Spondias mombin*), carambola (*Averrhoa carambola* L.), jaboticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg.), jaca (*Artocarpus integrifolia* L), mangaba (*Hancornia speciosa*), murici (*Byrsonima dealbata*) e umbu (*Spondias tuberosa*), com características nutricionais e funcionais age como um incentivo para que a comunidade científica amplie as pesquisas com esse nicho de mercado (RUFINO *et al.*, 2010; CLERICI e CARVALHO-SILVA, 2011; WU *et al.*, 2013).

A mangaba é uma fruta tropical não tradicional, tipicamente brasileira, encontrada em abundância na região Nordeste, em especial no Estado de Sergipe (NOGUEIRA *et al.*, 2004). Devido ao seu excelente sabor e alto valor nutritivo, essa fruta que já era amplamente consumida na forma *in natura* despertou o interesse da agroindústria, que passou a processar a matéria-prima para produção de sorvetes, doces, geleias, licores, compotas, refrescos, vinho e vinagre (FREITAS *et al.*, 2012).

Os frutos da mangabeira são classificados como climatéricos, ou seja, apresentam um aumento significativo da atividade respiratória associada ao final da maturação, o que faz com que esses possam amadurecer tanto na planta como após a colheita (CHITARRA e CHITARRA, 2005). Em geral, na região Nordeste, a colheita destes frutos ocorre em duas safras: uma durante o verão, que vai de dezembro a abril; e outra no inverno, que vai de maio ao início de julho, ocorrendo variações mínimas a depender do local de cultivo. No verão, a produção é mais abundante e os frutos possuem melhor aparência do que durante o inverno (EMBRAPA, 2013).

Trabalhos relatam uma ampla diversidade em relação às características físicas, químicas e físico-químicas dos frutos de mangabeira (SILVA *et al.*, 2008;

GANGA *et al.*, 2010; ANDRADE-WHARTA *et al.*, 2011; FREITAS *et al.*, 2012). Preferencialmente, para que uma matéria prima tenha uma boa aceitação no mercado, características que determinem sua qualidade física, química, nutricional e sensorial devem ser estudadas. Além do mais, estudar os parâmetros biométricos e nutricionais podem fornecer informações importantes que auxiliem na escolha do ponto de maturação da fruta que apresenta melhores atributos para o seu consumo e industrialização.

Atualmente ainda existem poucos dados disponíveis na literatura especializada com relação a caracterização biométrica e nutricional de polpa de mangaba de diferentes cultivos. Este trabalho teve por objetivo determinar as características físicas, físico-químicas e químicas dos frutos de mangaba (*Harcornia speciosa*, Gomes) provenientes de diferentes regiões do Nordeste brasileiro, em dois estádios de maturação, com a finalidade de qualificar os frutos quanto ao seu potencial de mercado.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Material

#### 2.1.1 Mangaba (*Harcornia speciosa*)

Os frutos de mangaba (*Harcornia speciosa*, Gomes) foram adquiridos de quatro regiões situadas nos estados de Sergipe e Bahia: Abais – SE (11° 16' 3,43" S e 37° 26' 29,76" W), Arempebe – BA (11° 54' 13,08" S e 37° 57' 3,22" W), Caueira – SE (10° 55' 0,91" S e 37° 18' 4,79" W) e Estiva Nova – BA (11° 48' 2,48" S e 37° 37' 30,76" W), representando os principais estados produtores. Os frutos foram coletados aleatoriamente, de plantas situadas em cada região, nos estádios de maturação semi-maduro e maduro, nos meses de dezembro 2012 e janeiro 2013 (Figura 3).

As frutas foram acondicionadas em caixas de papelão ondulado, nas condições ambientais, sem utilizar qualquer tipo de inibidor ou acelerador de maturação e transportadas até o Laboratório de *Flavor* e Análises Cromatográficas da Universidade

Federal de Sergipe, onde passaram pelo processo de seleção, lavagem, sanitização e processamento.

**Figura 3.** Frutos de mangaba de diferentes regiões nos dois estádios de maturação. (A) Caueira semi-madura - CSM, (B) Arembepe semi-madura - ASM, (C) Abais semi-madura - BSM, (D) Estiva Nova semi-madura - ESM, (E) Caueira madura - CM, (F) Arembepe madura - AM, (G) Abais madura - BM, (H) Estiva Nova madura - EM.



Fonte. Arquivo pessoal.

### 2.1.2 *Preparo das amostras*

A seleção dos frutos foi realizada de acordo com os critérios de integridade física, descartando aqueles que apresentavam danos mecânicos e infestações. Após a seleção, as frutas foram lavadas com água corrente para remoção das sujidades mais

grosseiras oriundas da coleta e do transporte. Posteriormente, os frutos foram sanitizados em solução de 200 mg/L de cloro ativo por 10 minutos, enxaguados com água potável e deixados secar naturalmente. Em seguida, os frutos foram classificados visualmente quanto ao estágio de maturação, utilizando as características de cor e firmeza. Os critérios de classificação dos frutos quanto ao estágio de maturação foram posteriormente avaliados pelas análises de cor e textura. Após a secagem, as frutas foram processadas imediatamente para obtenção da polpa.

Foram separados cerca de 2 kg de mangaba (*Harcornia speciosa*, Gomes) em cada estágio de maturação (semi-maduro e maduro) das quatro regiões. Foram removidas as cascas e sementes através de facas de aço inoxidável sanitizadas previamente e realizada a homogeneização da polpa em liquidificador (marca Walita modelo Billy).

As polpas foram acondicionadas em embalagens plásticas, próprias para congelamento, previamente sanitizadas e submetidas ao congelamento em *freezer* (- 18° C) até o início das análises químicas e físico-químicas.

## **2.2 Métodos de Análise**

As análises físicas foram realizadas em uma amostra representativa, constituída por dez frutos de cada estágio de maturação para cada região. Para as análises químicas e físico-químicas, foram realizadas em triplicata.

### **2.2.1 Características Físicas**

#### **2.2.1.1 Parâmetros biométricos e rendimento da polpa**

Foram realizadas pesagens individuais em balança analítica (marca Shimadzu modelo: Ay 220; 0,01g-220g), para determinação do peso total da fruta, peso da casca e peso das sementes, como também o rendimento da polpa. Também foi realizada a contagem do número de sementes por fruto.

Com o auxílio do paquímetro digital (marca Pantec 0–150 mm/6”), foram medidas a altura e diâmetro dos frutos.

### **2.2.1.2 Cor**

A cor da casca e da polpa dos frutos foi avaliada utilizando-se os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , medidos com o Colorímetro Konica Minolta modelo: CR – 300, calibrado com a cor branca. O parâmetro  $L^*$  mediu a luminosidade das amostras ( $L^* = 0$  preto e  $L^* = 100$  branco), os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  mediram respectivamente às seguintes tonalidades:  $+a^*$  vermelho,  $-a^*$  verde,  $+b^*$  amarelo e  $-b^*$  azul. Para cor da casca de cada região e cada estágio de maturação foram realizadas três leituras da casca (triplicata) de dez diferentes frutos (amostragem). Para cor da polpa, foram realizadas três leituras (triplicata). Ao final, foram calculadas as médias das leituras de cada parâmetro ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ).

### **2.2.1.3 Textura**

A dureza (g) das amostras foi determinada utilizando-se texturômetro Brookfield modelo: CT3 (Texture Analyzer). Ela foi medida de forma perpendicular ao comprimento das frutas, utilizando-se a probe TA 42 (3 mm diâmetro, 30 mm comprimento), em uma velocidade de teste de 2,0 mm/s, e penetração de 10 mm. Para cada região e cada estágio de maturação foram realizadas medições em dez frutos (amostragem) com duas medições em cada fruto (duplicata).

## **2.2.2 Características Químicas e Físico-químicas**

### **2.2.2.1 pH**

5 g de polpa foi diluída em 50 mL de água. A amostra foi agitada até que as partículas ficassem uniformemente suspensas. O valor do pH foi determinado em potenciômetro, calibrado com soluções-tampão pH 4,0 e 7,0, de acordo com as normas recomendadas pelo IAL (2008).

#### **2.2.2.2 Sólidos solúveis totais (°Brix)**

Na determinação do teor de sólidos solúveis totais (SST) foram utilizadas gotas do extrato aquoso obtido da maceração e homogeneização das polpas dos frutos e colocadas no prisma de um refratômetro portátil (Marca Abbé modelo RR11 18847, escala de 0-35%) para realização da leitura que foi expressa em °Brix (AOAC, 1997).

#### **2.2.2.3 Umidade**

Na determinação da umidade foi utilizado o método de secagem direta em estufa a 105°C, pesando-se cerca de 2g da amostra em cápsula de metal, previamente tarada e aquecida durante 3 horas, seguida por resfriamento em dessecador até a temperatura ambiente. Foram realizadas pesagens e repetidas às operações de aquecimento e resfriamento até peso constante de acordo as normas recomendadas pelo IAL (2008).

#### **2.2.2.4 Cinzas**

A determinação de cinzas foi realizada pelo método gravimétrico, mediante incineração do material seco em mufla em temperatura de aproximadamente 550°C (IAL, 2008).

#### **2.2.2.5 Açúcares totais e redutores**

Os teores de açúcares redutores e totais foram obtidos de acordo com o método DNS (ácido dinitrosalicílico) (MALDONADE *et al.*, 2013). Este método baseia-se na reação entre o açúcar redutor e o ácido 3,5-dinitrosalicílico (cor amarelo), que é reduzido a um composto colorido avermelhado, o ácido 3-amino-5-nitrosalicílico, oxidando o monossacarídeo redutor.

#### **2.2.2.6 Acidez total titulável**

A determinação da acidez total titulável (ATT) foi realizada pesando-se aproximadamente 1 g da amostra e transferindo-a para um erlenmeyer de 125 mL juntamente com 30 mL de água destilada adicionando-se três gotas de fenolftaleína. A mistura foi titulada com hidróxido de sódio a 0,1 N até a obtenção do primeiro tom da coloração rósea. Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido cítrico, utilizando a metodologia descrita em IAL (2008).

#### **2.2.2.7 Ácido ascórbico**

O ácido ascórbico (AA) foi determinado conforme método descrito em Ranganna (1986), que se baseia na oxidação do ácido ascórbico pelo corante 2,6-diclorofenol-indofenol (DCPIP), fazendo-se a substituição da solução de ácido metafosfórico a 2% por uma solução de ácido oxálico a 2%.

### **2.2.3 Análise Estatística**

Foi realizada análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ), utilizando o programa ASSISTAT 7.6 beta. Uma análise multivariada de Componentes Principais (ACP) também foi aplicada com a finalidade de representar melhor a correlação entre as amostras das diferentes regiões, utilizando o programa STATISTICA 7.0. Esta técnica possui como princípio agrupar e discriminar as amostras estudadas correlacionando suas variáveis, que no caso do presente estudo são os parâmetros físicos (cor e textura), químicos e físico-químicos dos frutos e das polpas de mangaba. A matriz dos dados foi formada por 8 casos (amostras) e 16 variáveis independentes.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Características Físicas

##### 3.1.1 *Parâmetros biométricos, rendimento, textura e cor*

Os frutos de mangaba apresentaram uma variação ampla dos dados de peso, rendimento e dimensões, tanto entre regiões como entre estádios de maturação do mesmo cultivar. A média de peso da fruta variou de 11,59 a 42,06 g, já o diâmetro foi de 25,52 a 39,71 cm enquanto que a altura apresentou valores entre 30,08 e 46,45 cm. As sementes de mangaba obtiveram peso de 1,97 a 10,69 g e o número de sementes foi de 4,80 a 18,00 (Tabelas 1 e 2).

Os frutos oriundos da região de Arembepe no estádio semi-maduro apresentaram maior massa, que foi de 42,06 g, porém, seu rendimento da polpa esteve entre os menores valores (56,53 g) o que mostra a coerência dos resultados já que o peso das cascas e das sementes foi significativamente alto, 7,62 e 10,65 g respectivamente (Tabela 1). Em relação ao tamanho, os frutos oriundos de Arembepe no estádio maduro foram significativamente maiores. As amostras de Abais e de Estiva Nova em ambos estádios de maturação não diferiram significativamente entre si (Tabela 2).

De modo geral, com exceção das amostras provenientes da região de Arembepe, os resultados dos parâmetros biométricos inserem-se dentro da variação encontrada em outros estudos com frutos de mangabeiras nativas de tabuleiros costeiros do Nordeste (SOUZA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2012).

Os parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$  e  $L^*$  de cor dos frutos apresentaram valores positivos, variando nas tonalidades de vermelho e amarelo, com exceção da amostra proveniente da região do Abais no estádio semi-maduro que obteve valores negativos do parâmetro  $a^*$ , sendo assim a cor das frutas nestas amostras inclui também o tom verde. A luminosidade dos frutos variou de 44,08 (CM) a 65,43 (BSM). As análises de cor dos frutos apresentaram uma ampla diferença significativa entre regiões, entre estádios e até entre os mesmos estádios de maturação, o que evidencia a dificuldade em se caracterizar o estádio de maturação da mangaba pela cor dos frutos (Tabela 3).

Ocorreu uma elevação nos valores de  $a^*$  com a maturação dos frutos, este aumento da coordenada  $a^*$  no fruto maduro em relação ao semi-maduro, pode ser devido a degradação da clorofila com o amadurecimento do fruto. De acordo com Konica Minolta (1998), a coordenada  $a^*$  mede os valores dos componentes cromáticos, sendo o maior valor de  $a^*$  corresponde ao grau da cor vermelha no fruto, e o menor valor de  $a^*$  corresponde ao grau da cor verde no fruto.

O parâmetro de cor  $L^*$  relativo à luminosidade dos frutos mede a quantidade de luz que é refletida de uma cor, ou seja, o brilho de um determinado objeto (KONICA MINOLTA, 1998). Houve uma redução dos valores de  $L^*$  nas mangabas maduras em relação as semi-maduras, esse decaimento no parâmetro  $L^*$  é justificado pelo escurecimento natural do fruto de mangaba com a maturação, devido ao aparecimento das antocianinas (que possuem coloração vermelha) (MONDELLO, 2000).

As análises de cor da polpa obtiveram valores positivos dos parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$  e  $L^*$  o que mostra que houve uma variação dos tons de vermelho e amarelo. O parâmetro  $a^*$  não apresentou diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre as amostras, exceto com relação a polpa proveniente da região do Abais no estágio semi-maduro. A luminosidade da polpa entre as amostras foi de 33,30 (CM) a 55,10 (55,10).

A textura das frutas é um parâmetro de qualidade importante, e pode ser utilizada na caracterização da maturação, pois frutos verdes e semi-maduros são mais consistentes, e a medida que estes amadurecem, tendem a perder firmeza e ficar mais propensos a danos mecânicos. As amostras analisadas em estágio semi-maduro apresentaram maiores valores de textura (de 21,62 a 37,45 g). Destas, a ASM e BSM não diferiram estatisticamente entre si. Nos frutos maduros, AM e EM apresentaram diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) (Tabela 3).

**Tabela 1.** Características físicas dos frutos de mangaba oriundos de diferentes regiões, em dois estádios de maturação.

<b>Amostras</b> <sup>(1, 2, 3)</sup>	<b>Peso da fruta</b> (g)	<b>Peso da polpa</b> (g)	<b>Rendimento da polpa</b> (%)	<b>Peso da casca</b> (g)	<b>Peso da semente</b> (g)	<b>Número de sementes</b>
CSM	23,72 ± 9,11bc	14,67 ± 5,52ab	62,16 ± 3,22ab	4,45 ± 1,45bc	4,60 ± 2,35b	7,88 ± 3,64b
ASM	42,06 ± 6,28 <sup>a</sup>	23,79 ± 4,23 <sup>a</sup>	56,53 ± 4,82b	7,62 ± 0,87a	10,65 ± 3,77a	11,50 ± 2,43ab
BSM	16,38 ± 4,73c	9,86 ± 2,53b	60,79 ± 4,23ab	2,00 ± 0,57d	4,52 ± 1,88b	9,70 ± 4,06ab
ESM	12,66 ± 2,44c	8,29 ± 1,59b	65,85 ± 6,66ab	1,71 ± 0,42d	2,66 ± 0,97b	6,90 ± 2,60b
CM	16,97 ± 6,59c	9,45 ± 3,97b	54,99 ± 4,32b	2,93 ± 0,68cd	4,59 ± 2,11b	9,63 ± 4,34ab
AM	37,93 ± 4,96ab	22,04 ± 4,48 <sup>a</sup>	57,89 ± 6,51ab	5,19 ± 0,53b	10,69 ± 2,42a	18,00 ± 6,36a
BM	11,59 ± 1,92c	8,23 ± 1,51b	70,84 ± 4,76a	1,39 ± 0,29d	1,97 ± 0,50b	4,80 ± 1,32b
EM	15,17 ± 2,53c	9,74 ± 1,59b	64,36 ± 4,85ab	1,88 ± 0,37d	3,55 ± 1,06b	9,11 ± 3,06ab

<sup>(1)</sup> Os valores referem-se à média ± desvio padrão de dez determinações.

<sup>(2)</sup> Caueira semi-madura - CSM, Arembepe semi-madura - ASM, Abais semi-madura - BSM, Estiva Nova semi-madura - ESM, Caueira madura - CM, Arembepe madura - AM, Abais madura - BM, Estiva Nova madura - EM.

<sup>(3)</sup> As médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade;  $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 2.** Diâmetro e altura dos frutos de mangaba oriundos de diferentes regiões, em dois estádios de maturação.

<b>Amostras</b> <sup>(1, 2, 3)</sup>	<b>Diâmetro (cm)</b>	<b>Altura (cm)</b>
CSM	32,39 ± 3,05abc	33,21 ± 2,15bc
ASM	39,11 ± 2,64ab	42,67 ± 3,02ab
BSM	25,52 ± 2,49c	30,08 ± 2,09c
ESM	26,67 ± 1,72c	31,73 ± 3,99c
CM	32,64 ± 4,84abc	33,78 ± 5,00bc
AM	39,71 ± 2,86 <sup>a</sup>	46,45 ± 3,82a
BM	30,18 ± 5,14bc	31,46 ± 3,96c
EM	27,77 ± 1,75c	32,92 ± 2,74bc

<sup>(1)</sup> Os valores referem-se à média ± desvio padrão de dez determinações.

<sup>(2)</sup> Caueira semi-madura - CSM, Arembepe semi-madura - ASM, Abais semi-madura - BSM, Estiva Nova semi-madura - ESM, Caueira madura - CM, Arembepe madura - AM, Abais madura - BM, Estiva Nova madura - EM.

<sup>(3)</sup> As médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade;  $p \leq 0,05$ ).

## 3.2 Características Físico-químicas

### 3.2.1 Acidez total titulável, pH e sólidos solúveis totais (<sup>o</sup>Brix)

O teor de ATT variou de 1,28% na polpa da região de Arembepe no estádio semi-maduro a 1,73% em Abais no estádio maduro. Dentre as amostras de polpa de mangaba analisadas, a amostra ASM apresentou valor de ATT significativamente ( $p \leq 0,05$ ) menor (1,28%) que as demais. As amostras no estádio semi-maduro apresentaram percentuais de ATT menores do que no estádio maduro para as respectivas regiões de origem (Tabela 4). De acordo com Chitarra e Chitarra (2005) com o avanço da maturação pode ocorrer a redução da acidez total titulável. No entanto, este comportamento não foi observado em mangaba, indicando que esta pode ser uma característica própria deste fruto (CARNELOSSI *et al.*, 2004; NARAIN *et al.*, 2005; CARNELOSSI *et al.*, 2009).

**Tabela 3.** Cor e textura dos frutos e cor da polpa de mangaba de diferentes regiões em dois estádios de maturação.

Amostras <sup>(1, 2, 3)</sup>	Cor da fruta			Textura (g)		Cor da polpa		
	a*	b*	L*		a*	b*	L*	
CSM	9,26 ± 4,89abc	48,12 ± 2,65 <sup>a</sup>	62,28 ± 3,16a	37,45 ± 0,54a	0,63 ± 0,21a	15,45 ± 1,06d	35,50 ± 0,99cd	
ASM	3,40 ± 1,53bcd	42,00 ± 5,02ab	57,58 ± 2,48ab	24,89 ± 0,61c	0,90 ± 0,00a	16,05 ± 2,05cd	55,10 ± 1,41a	
BSM	2,09 ± 3,31cd	45,70 ± 2,35 <sup>a</sup>	65,43 ± 2,76a	21,62 ± 1,58c	-3,75 ± 1,34b	26,30 ± 5,23ab	38,35 ± 3,61cd	
ESM	1,65 ± 1,07d	45,81 ± 1,00a	61,15 ± 2,97a	31,53 ± 3,65b	0,60 ± 0,92a	21,55 ± 0,21bc	45,80 ± 1,70b	
CM	14,08 ± 2,35 <sup>a</sup>	26,66 ± 3,12c	44,08 ± 2,79c	9,39 ± 0,40de	2,20 ± 0,57a	17,50 ± 0,14cd	33,30 ± 0,28d	
AM	7,60 ± 1,73abcd	34,44 ± 2,99bc	50,66 ± 4,79bc	11,04 ± 0,14d	2,65 ± 1,34a	19,77 ± 1,01cd	45,70 ± 0,71b	
BM	10,07 ± 1,76ab	44,29 ± 2,07 <sup>a</sup>	60,65 ± 4,76ab	7,15 ± 0,22de	3,00 ± 0,42a	28,35 ± 1,77a	46,05 ± 2,47b	
EM	8,64 ± 1,36abcd	41,65 ± 2,50ab	56,54 ± 4,95ab	5,44 ± 1,19e	2,17 ± 1,36a	21,25 ± 0,07bcd	40,65 ± 1,48bc	

<sup>(1)</sup> Os valores referem-se à média ± desvio padrão de dez determinações;

<sup>(2)</sup> Caueira semi-madura - CSM, Arembepe semi-madura - ASM, Abais semi-madura - BSM, Estiva Nova semi-madura - ESM, Caueira madura - CM, Arembepe madura - AM, Abais madura - BM, Estiva Nova madura - EM;

<sup>(3)</sup> As médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade; p ≤ 0,05).

Das amostras avaliadas exceto BSM e EM não diferiram estatisticamente entre si ( $p \leq 0,05$ ) para valores de pH (Tabela 4). As médias de pH para os frutos semi-maduros e maduros foram de 3,40 e 3,33, respectivamente. Esses resultados foram semelhantes aos de Cohen e Sano (2010) (3,19 a 3,54) quando estudaram frutos de mangabeira cultivados em Platina, no Distrito Federal. Nota-se também que o comportamento das amostras em relação ao pH foi oposto quando comparado a ATT.

O teor de SST das polpas de mangaba variou de 10,33 a 16,00 (Tabela 4). A amostra BSM (15,80 °Brix) não diferiu estatisticamente da EM (15,33 °Brix) e ambas não diferiram estatisticamente das amostras AM e BM. As demais diferiram estatisticamente entre si. Os resultados encontrados nas amostras no estágio maduro (14,07 a 16 °Brix) foram equivalentes aos reportados por Carnelossi *et al.* (2004) de 15,2 °Brix e por Santos, J., *et al.* (2012) de 14,83 °Brix. Todas as polpas analisadas apresentaram teores de sólidos solúveis superiores ao mínimo recomendado as frutas destinadas ao processamento que é de 8 °Brix (BRASIL, 2000).

A relação SST/ATT apresentou uma oscilação de 6,74 a 10,97, com uma média de 9,49 entre todas as amostras avaliadas. A relação SST/ATT representa o equilíbrio entre os açúcares e os ácidos orgânicos e estes atributos avaliados em conjunto são importantes na determinação da qualidade do sabor da mangaba para o consumo *in natura* e/ou processada (CHITARRA e CHITARRA, 2005). Portanto, o valor elevado de SST/ATT é um atributo desejável. Deste modo, BSM e AM que apresentaram níveis superiores de SST/ATT entre todas as amostras, não diferindo estatisticamente entre si, podem ser consideradas mais apropriadas para o mercado de fruto fresco e industrialização.

**Tabela 4.** Características físico-químicas das polpas de mangaba de diferentes regiões em dois estádios de maturação

<b>Amostras</b> <sup>(1, 2, 3)</sup>	<b>ATT (%)</b>	<b>pH</b>	<b>SST (°Brix)</b>	<b>SST/ATT</b>
CSM	1,36 ± 0,03e	3,47 ± 0,01b	13,20 ± 0,35d	9,72b
ASM	1,28 ± 0,01f	3,54 ± 0,00a	12,27 ± 0,31e	9,60b
BSM	1,44 ± 0,03cd	3,32 ± 0,00e	15,80 ± 0,00ab	10,97 <sup>a</sup>
ESM	1,53 ± 0,04b	3,28 ± 0,00f	10,33 ± 0,42f	6,74c
CM	1,47 ± 0,01bc	3,41 ± 0,01c	14,07 ± 0,31c	9,56b
AM	1,38 ± 0,02de	3,36 ± 0,00d	15,13 ± 0,12b	10,96 <sup>a</sup>
BM	1,73 ± 0,04a	3,24 ± 0,02g	16,00 ± 0,00a	9,27b
EM	1,69 ± 0,01a	3,33 ± 0,01e	15,33 ± 0,23ab	9,08b

<sup>(1)</sup> Os valores referem-se à média ± desvio padrão de três determinações;

<sup>(2)</sup> Caueira semi-madura - CSM, Arembepe semi-madura - ASM, Abais semi-madura - BSM, Estiva Nova semi-madura - ESM, Caueira madura - CM, Arembepe madura - AM, Abais madura - BM, Estiva Nova madura - EM, Acidez total titulável - ATT, Sólidos solúveis totais - SST;

<sup>(3)</sup> As médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade;  $p \leq 0,05$ ).

### 3.3 Características Químicas

O teor de umidade oscilou de 83,41 a 85,66%, resultados semelhantes aos de Silva *et al.* (2008), com 82,31 a 82,49% e superior aos valores obtidos por Soares *et al.* (2012), com 72,14 a 72,64%. No entanto, esta diferença pode ser justificada pelo estágio de maturação, condições de armazenamento pré-análise, características genéticas e edafoclimáticas. Das amostras avaliadas somente as da região de Arembepe apresentaram diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) (Tabela 5).

O resíduo mineral variou entre 0,34 (BSM) e 0,47% (CM). Silva *et al.* (2008) e Santos, J., *et al.* (2012) encontraram resultados próximos aos do presente

estudo, sendo 0,56 a 0,60% em frutos maduros e 0,39 a 0,85% em mangaba de vez, respectivamente, já Soares *et al.* (2012) obteve a média da análise de cinzas muito acima, com 0,93%. As amostras oriundas das regiões de Abais e Estiva Nova apresentaram os menores teores e a região de Caueira foi a que obteve os maiores percentuais de cinzas.

De acordo com a Tabela 5, a amostra ESM foi a que apresentou o maior teor de açúcares redutores, com 2,72% seguida da BSM (2,62%), não diferindo estatisticamente entre si. Na análise de açúcares totais os resultados obtidos situaram-se na faixa de 2,71 (CSM) a 5,58% em EM, esta última não apresentou diferença significativa em relação as amostras BSM (4,87%), BM (4,74%) e ESM (4,58%). Todas as amostras avaliadas obtiveram resultados de açúcares totais dentro do máximo estabelecido pela legislação brasileira que é de 10 % (BRASIL, 2000).

Os resultados do presente estudo mostraram que a mangaba é uma boa fonte de vitamina C, possuindo teores elevados quando comparados a outras frutas como, manga, caju, goiaba e acerola (PEREIRA *et al.*, 2005; SCHERER *et al.*, 2008; FARAONI *et al.*, 2009). De acordo com a Tabela 5, as amostras da região de Abais foram as que apresentaram as maiores médias, BM com 627,34 mg/100g e BSM com 623,09 mg/100g, valores superiores aos encontrados por Campos *et al.* (2011) entre 132,60 a 166,49 mg/100g e por Silva *et al.* (2012) com máximo de 479 mg/100g.

### **3.4 Análise de Componentes Principais**

A Análise de Componentes Principais (Figura 4) é representada por gráficos dos casos (amostras) e das variáveis dos dois primeiros componentes principais (F1 e F2). O eixo 1 representou 37,53% da variância total dos dados, sendo que todas as amostras das regiões de Areembepe e Caueira localizam-se na parte positiva do eixo e as amostras de Abais e Estiva Nova situaram-se na parte negativa do eixo. Já o eixo 2 representou 24,52% da variância total dos dados, nele as amostras no estágio de maturação maduro localizaram-se na porção positiva em oposição as do estágio semi-maduro que situaram-se na porção negativa do eixo.

As amostras similares, com relação ao conjunto de variáveis avaliadas, estão alocadas em regiões próximas entre si no gráfico. Observou-se, que as amostras de

Abais e de Estiva Nova mantiveram-se próximas e que BM e EM apresentaram teores superiores de açúcares totais (Tabela 5), sólidos solúveis totais (Tabela 4), acidez total titulável (Tabela 4) e parâmetro  $b^*$  de cor da polpa (Tabela 3) em relação as outras regiões de mesmo estágio de maturação. Por outro lado, as amostras provenientes das regiões de Caueira e de Arembepe encontraram-se próximas entre si no gráfico, em que CM e AM caracterizaram-se pelo maior teor de cinzas (Tabela 5), umidade (Tabela 5) e da relação SST/ATT (Tabela 4) quando comparadas as outras regiões em mesmo estágio de maturação. Entretanto, CSM e ASM foram as amostras que se mantiveram mais próximas, apresentando maiores valores de pH (Tabela 4).

Com a utilização da ACP também foi possível observar que as amostras maduras se diferenciaram das amostras semi-maduras por conter maiores teores das variáveis de composição química e da maioria das físico-químicas. Esta análise multivariada possibilitou a classificação das amostras em função das regiões e dos estádios de maturação, tornando mais perceptível tanto as semelhanças como as diferenças entre elas em relação as características físicas, físico químicas e químicas.

**Tabela 5.** Características químicas das polpas de mangaba de diferentes regiões em dois estádios de maturação

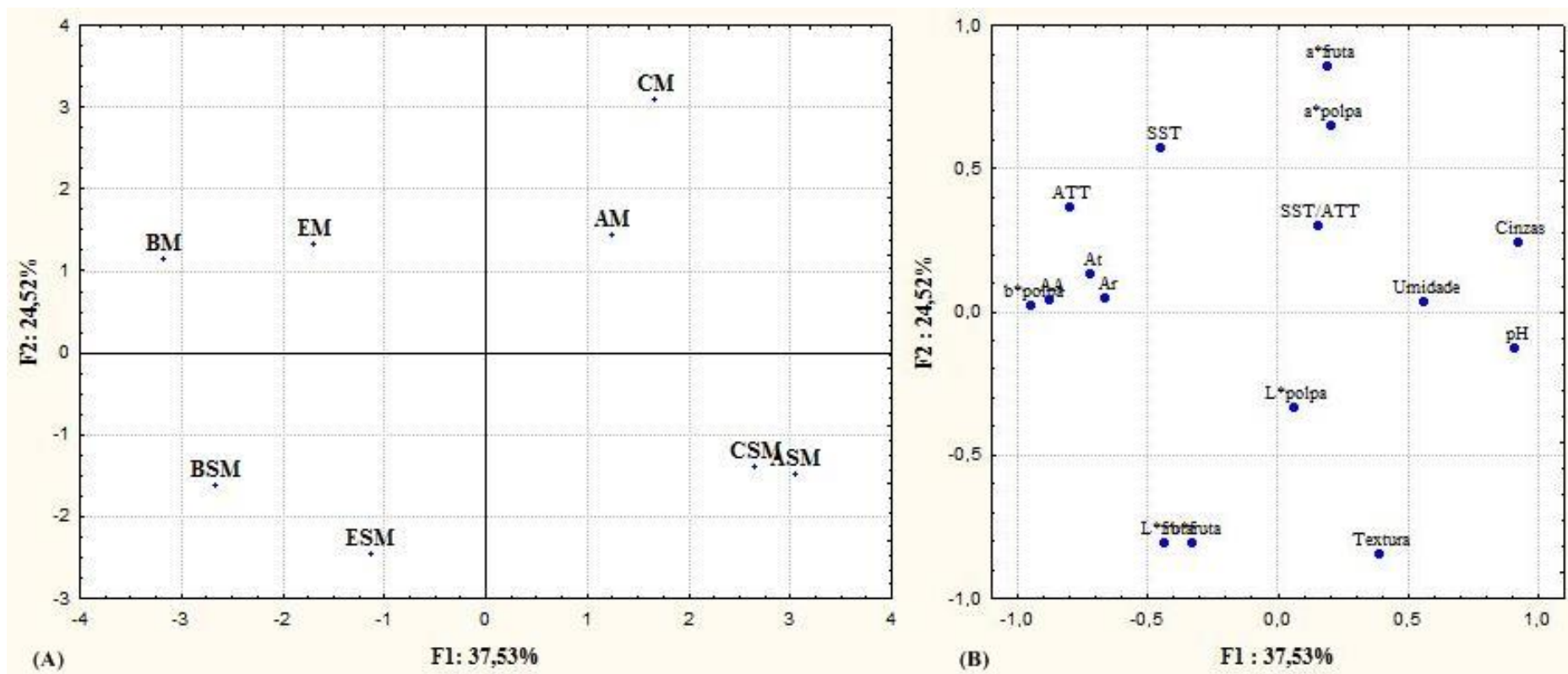
<b>Amostras</b> <sup>(1, 2, 3)</sup>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>AR (%p/p)</b>	<b>AT (%p/p)</b>	<b>AA (mg/100g)</b>
CSM	83,47 ± 0,14b	0,46 ± 0,02 <sup>a</sup>	1,65 ± 0,09d	2,71 ± 0,15d	323,82 ± 1,28e
ASM	85,66 ± 0,04a	0,45 ± 0,01ab	1,99 ± 0,35cd	4,00 ± 0,51bc	275,21 ± 5,66f
BSM	83,42 ± 0,03b	0,34 ± 0,01d	2,62 ± 0,09a	4,87 ± 0,38ab	623,09 ± 1,60a
ESM	83,41 ± 0,11b	0,36 ± 0,03cd	2,72 ± 0,30a	4,58 ± 0,43abc	447,43 ± 6,40b
CM	83,62 ± 0,08b	0,47 ± 0,02 <sup>a</sup>	2,47 ± 0,10abc	4,03 ± 0,32bc	389,20 ± 2,51d
AM	85,48 ± 0,01a	0,40 ± 0,01bc	2,07 ± 0,15bcd	3,58 ± 0,61cd	430,34 ± 7,70c
BM	83,59 ± 0,17b	0,35 ± 0,02cd	2,22 ± 0,11abc	4,74 ± 0,16ab	627,34 ± 2,57a
EM	83,47 ± 0,29b	0,38 ± 0,01cd	2,54 ± 0,05ab	5,58 ± 0,35a	391,25 ± 1,53d

<sup>(1)</sup> Os valores referem-se à média ± desvio padrão de três determinações;

<sup>(2)</sup> Caueira semi-madura - CSM, Arembepe semi-madura - ASM, Abais semi-madura - BSM, Estiva Nova semi-madura - ESM, Caueira madura – CM, Arembepe madura - AM, Abais madura - BM, Estiva Nova madura – EM, Açúcares redutores – AR, Açúcares totais – AT, Ácido ascórbico - AA;

<sup>(3)</sup> As médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade;  $p \leq 0,05$ ).

**Figura 4.** Análise de Componentes Principais dos parâmetros físicos, químicos e físico químicos dos frutos e das polpas de mangaba oriundas de diferentes regiões em dois estádios de maturação: (A) Gráfico dos casos (amostras) dos dois primeiros componentes principais (F1 e F2); (B) Gráfico das variáveis.



Fonte. STATISTICA 7.0;

Caucira semi-madura - CSM, Arembepe semi-madura - ASM, Abais semi-madura - BSM, Estiva Nova semi-madura - ESM, Caueira madura - CM, Arembepe madura - AM, Abais madura - BM, Estiva Nova madura - EM.

## 4 CONCLUSÃO

No presente estudo, foi possível evidenciar que os frutos de mangaba apresentam características físicas, físico-químicas e químicas bem diversas em função das diferentes regiões de origem e dos dois estádios de maturação.

A Análise de Componentes Principais (ACP) permitiu observar as diferentes características entre as regiões e maturidade das frutas, evidenciando que as amostras de frutos de mangaba em estágio maduro são melhores em relação aos parâmetros de qualidade (sólidos solúveis totais, acidez total titulável e relação SST/ATT) e a composição química (açúcares redutores, açúcares totais e ácido ascórbico). As amostras de frutos maduros oriundas das regiões do Abais e Estiva Nova foram consideradas superiores do que as frutas oriundas das regiões Arembepe e Caueira em mesmo estágio de maturação quanto aos teores de açúcares totais, sólidos solúveis, acidez total titulável e parâmetro  $b^*$  de cor da polpa. Por sua vez, as amostras provenientes das regiões de Caueira e Arembepe em estágio maduro mostraram-se eminentes em relação as frutas oriundas das regiões EM e BM em relação ao teor de SST/ATT.

As informações obtidas com este estudo são muito importantes para futuros trabalhos, sobretudo em relação ao aperfeiçoamento do cultivo e destacam o elevado potencial da mangaba para o mercado de frutas *in natura* e para o processamento agroindustrial.

### **CAPÍTULO 3 – COMPOSTOS VOLÁTEIS DE FRUTOS DE MANGABA (*Harcornia speciosa*) PROVENIENTES DE DIFERENTES REGIÕES DO NORDESTE DO BRASIL.**

#### **RESUMO**

A mangaba é um fruto de clima tropical de origem brasileira, que possui um forte e agradável aroma, podendo ser utilizada em diversas formulações. Estudar o aroma é um dos fatores essenciais para a avaliação da qualidade e do sabor em frutas tropicais. O objetivo deste trabalho foi identificar os compostos voláteis presentes na polpa de frutos de mangaba oriundos de quatro regiões situadas nos estados de Sergipe e Bahia: Abais – SE, Arempebe – BA, Caueira – SE e Estiva Nova – BA, em dois estádios de maturação, semi-maduro e maduro, utilizando a técnica analítica SPME no modo *headspace*. A fibra utilizada na extração foi divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), o peso da polpa de mangaba foi de 4,2 g, a temperatura de extração foi de 46 °C por 40 minutos. A fração volátil foi analisada por GC-MS e 38 compostos foram identificados: 14 ésteres, 9 álcoois, 5 aldeídos, 5 terpenos, 2 acetais, 1 cetona e 1 ácido. Entre estes, o acetato de 3-metil-3-buten-1-ila se destacou como composto majoritário. A ACP revelou uma separação parcial das amostras em relação aos estádios de maturação dos frutos de mangaba. As amostras em estágio maduro provenientes das regiões de Estiva Nova, Abais, Arembepe e Caueira apresentaram composição volátil semelhante, caracterizada pelas maiores concentrações dos compostos acetato de isoamila, 2,4,5-trimetil-1,3-dioxolano (1), etanol, 1,3-butanodiol e acetato de butila. Os ésteres foram as classes predominantes em todas as amostras. Os frutos maduros apresentaram um número maior destes compostos, indicando que a formação do aroma frutal de mangaba ocorre com o avanço da maturação.

**Palavras-chave:** Frutas tropicais. Aroma. SPME. Maturação.

## 1 INTRODUÇÃO

A mangabeira (*Harcornia speciosa*, Gomes) é uma árvore frutífera de clima tropical, nativa do Brasil. Pertence à família *Apocynaceae* e estão incluídas fitogeneticamente na ordem *Gentiales* e subclasse *Asteridae*, sendo considerada uma espécie dicotiledônea bem evoluída, e que normalmente contém látex. Mesmo que a mangabeira seja uma planta produtora de látex, o seu fruto, mangaba, com sabor e aroma exóticos e agradáveis, é o principal produto utilizado pela indústria de sucos, doces e sorvetes (PEREIRA *et al.*, 2007; FREITAS *et al.*, 2012).

Os compostos voláteis de frutas são amplamente estudados devido a sua importante contribuição para o aroma e o sabor, e como marcador da garantia da origem genética, geográfica, de cultivo e do tipo de matéria-prima, seja *in natura* ou processada (PLUTOWSKA e WARDENCKI, 2007; LO FEUDO *et al.*, 2011; SOCACI *et al.*, 2013). Os principais compostos voláteis identificados em frutos de mangaba são agrupados em ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas e terpenos (SAMPAIO e NOGUEIRA, 2006; NARAIN *et al.*, 2007; KUBOTA, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2008; NARAIN *et al.*, 2010).

Na análise de voláteis, o isolamento dos compostos de interesse é uma etapa importante, pois, qualquer aumento brusco da temperatura e/ou o emprego de solventes pode acarretar a alteração da composição original da amostra e/ou a formação de artefatos. Metodologias analíticas utilizam técnicas de isolamento novas, simples, sensíveis e menos propensas a contaminação, que tendem a preservar melhor as características originais da amostra (FRANCO e JANZANTTI, 2004; PÉREZ e SANZ, 2008). Uma técnica que possui estes atributos é a microextração em fase sólida (SPME), pois, além de ser livre de solvente, pode ser trabalhada no modo *headspace* o que evita a contaminação da amostra por materiais não voláteis como açúcares, lipídeos e proteínas (PAWLISZYN, 1999).

A SPME em modo *headspace* estático consiste na exposição de uma fibra, composta de material adsorvente em recipiente hermético contendo a amostra sob aquecimento. A fibra entra em contato com a fase gasosa da amostra, ocorrendo então a adsorção dos compostos voláteis (QUEIROZ *et al.*, 2001).

O objetivo deste trabalho foi aplicar a técnica de SPME na determinação dos compostos voláteis presentes nos frutos de mangaba, oriundos de diferentes regiões do Nordeste brasileiro, em dois estádios de maturação.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Mangaba (*Harcornia speciosa*)**

#### **2.1.1 *Material***

Os frutos de mangaba (*Harcornia speciosa*, Gomes) utilizados no experimento foram adquiridos de quatro regiões situadas nos estados de Sergipe e Bahia: Abais – SE (11° 16' 3,43" S e 37° 26' 29,76" W), Arempebe – BA (11° 54' 13,08" S e 37° 57' 3,22" W), Caueira – SE (10° 55' 0,91" S e 37° 18' 4,79" W) e Estiva Nova – BA (11° 48' 2,48" S e 37° 37' 30,76" W). Os frutos foram coletados aleatoriamente, nos estádios de maturação semi-maduro e maduro, nos meses de dezembro 2012 e janeiro 2013.

Os frutos foram acondicionados em caixas de papelão ondulado, nas condições ambientais, sem utilizar qualquer tipo de inibidor ou acelerador de maturação. Na chegada ao Laboratório de Flavor e Análises Cromatográficas da Universidade Federal de Sergipe, passaram pelo processo de seleção, lavagem, sanitização e processamento.

#### **2.1.2 *Preparo das Amostras***

A seleção dos frutos foi realizada de acordo com os critérios de integridade física, descartando aqueles que apresentavam danos mecânicos e infestações. Após a seleção, os frutos foram lavados com água corrente para remoção das sujidades mais grosseiras oriundas da coleta e do transporte. Posteriormente, os frutos foram sanitizados em solução de 200 mg/L de cloro ativo por 10 minutos, enxaguados com água potável e deixados secar naturalmente. Em seguida, os frutos foram classificados visualmente quanto ao estágio de maturação, utilizando as características de cor e

firmeza. Após a secagem, os frutos foram processadas imediatamente para obtenção da polpa.

Foram separados cerca de 2 kg de mangaba (*Harcornia speciosa*, Gomes) para cada estágio de maturação semi-maduro e maduro, das quatro regiões. Foram removidas as cascas e sementes através de facas de aço inoxidável sanitizadas previamente e realizada a homogeneização da polpa em mix Walita modelo: Billy.

As polpas foram acondicionadas em embalagens plásticas próprias para congelamento, previamente sanitizadas e submetidas ao congelamento em *freezer* (- 18° C) até o início das análises dos compostos voláteis.

## **2.2 Compostos Voláteis**

Os compostos voláteis foram obtidos pelo método de Microextração em Fase Sólida (SPME) em modo *headspace* estático. Foi realizado um estudo preliminar para verificar as melhores condições de extração dos compostos voláteis presentes na polpa de mangaba. Para isso, foram utilizados os frutos oriundos de Caueira – SE, no estágio de maturação semi-maduro.

### **2.2.1 Isolamento dos Compostos Voláteis**

A extração dos voláteis foi realizada utilizando-se a técnica analítica de Microextração em Fase Sólida (SPME) em modo *headspace* estático, sendo empregado *vial* apropriado para coleta da amostra, o qual foi fechado tendo apenas um arranjo para facilitar a entrada do *holder*. Em seguida, o recipiente contendo a amostra foi colocado em banho-maria sob agitação magnética, permanecendo sob aquecimento controlado, em chapa aquecedora, onde a amostra foi aquecida e a fração volátil recolhida.

Em seguida, a amostra foi introduzida no injetor do cromatógrafo a gás – GC-MS, permanecendo por 5 minutos para dessorção térmica dos analitos.

## **2.2.2 Escolha da Fibra**

No estudo preliminar, foram testadas três tipos de fibras: 85 µm carboxen-polidimetilsiloxano (CAR/PDMS), 65 µm polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS/DVB) e 50/30 µm divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), todas da marca Supelco, condicionadas de acordo com as instruções do fabricante. Em todas as análises foram fixados o peso da polpa (4g), a concentração salina (10 mL de solução salina saturada), a temperatura de extração (40°C), o tempo de extração (40 min) e o tempo de dessorção (5 min). A adição de NaCl na extração pelo uso de solução salina foi realizada com base nos resultados de estudos que indicaram um maior rendimento da extração ao adicionar sal na matriz, fenômeno este denominado salting out (MIRHOSSEINI *et al.*, 2007; CHEONG *et al.*, 2010).

## **2.2.3 Delineamento Experimental para Otimização da Extração**

Após a escolha da fibra de SPME, foi aplicado um delineamento experimental para otimização da extração. Os três parâmetros otimizados e validados ao final do presente trabalho, o peso da amostra, a temperatura de extração e o tempo de extração, foram determinados utilizando as análises da superfície de resposta, conforme detalhado na sequência.

### **2.2.3.1 Variáveis independentes**

O planejamento experimental utilizado para otimização dos parâmetros, peso da amostra, temperatura e tempo de extração foi o delineamento composto central rotacional (DCCR), conforme recomendado por Rodrigues e Lemma (2009), por se tratar do procedimento mais adequado no caso de três variáveis independentes. Foi realizado um fatorial completo  $2^3$ , incluindo 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios (Tabela 6).

Os valores mínimos e máximos das variáveis independentes (Tabela 6) foram definidos tomando como base trabalhos que utilizaram a extração de compostos voláteis em frutas por SPME (YANG *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2010a;

OLIVEIRA *et al.*, 2010b; PANDEY e KI-HYUNKIM, 2011; GOKBULUT e KARABULUT, 2012).

### 2.2.3.2 Validação

As variáveis com pequena ou nenhuma influência (de acordo com os coeficientes de regressão) foram excluídas do modelo final e as condições de processo que influenciaram positivamente nas respostas (de acordo com as análises da superfície de resposta) foram otimizadas. As condições experimentais otimizadas foram validadas por meio da realização de três ensaios.

Após a padronização das condições testadas no estudo preliminar, estas foram empregadas para a obtenção dos compostos voláteis dos frutos de mangaba das quatro regiões nos dois estádios de maturação.

### 2.2.4 Identificação de Compostos

Os compostos voláteis foram identificados utilizando um cromatógrafo a gás da marca Agilent modelo 7820, acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS - 5975). A dessorção térmica dos compostos voláteis presentes na fibra de SPME ocorreu em um injetor do tipo *split/splitless* no modo *split* (20:1) a uma temperatura de 250 °C. A separação dos analitos ocorreu em coluna capilar apolar DB5 da marca Agilent com 30 m de comprimento por 250 µm de diâmetro interno e 0.25 µm de espessura de fase estacionária. Foi utilizado gás hélio como gás de arraste a pressão constante de 7.0 psi e fluxo de 1mL/min. A programação da temperatura do forno ocorreu da seguinte forma: inicialmente 40 °C por 10 min, em seguida, foi acionada uma rampa com gradiente de 5 °C/min até 135 °C, 10 °C/min até 220 °C, ambas mantendo-se em isoterma por 10 min. O analisador de armadilha de íons foi operado no modo de varredura monitorando as massas de 35 a 350 u.m.a. Os compostos foram identificados pela comparação dos espectros de massas experimentais com o banco de dados “NIST” (*National Institute of Standards & Technology, E.U.A*) e pela comparação dos índices de retenção linear, calculados com base nos tempos de retenção de uma série de n-alcenos (de C<sub>7</sub> a C<sub>21</sub>), com a literatura (ADAMS, 1995; KONDOYAN e BERDAGUÉ, 1996; ACREE e

ARN, 2004; SAMPAIO e NOGUEIRA, 2006). Todas as análises foram realizadas em triplicata, o que permitiu o cálculo da média e do desvio padrão para cada analito em cada amostra, os resultados foram expressos em função da área do pico.

### **2.2.5 Análise Estatística**

Foi realizada análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ). Uma análise multivariada de Componentes Principais (ACP) também foi aplicada, com objetivo de observar a correlação entre os possíveis agrupamentos entre as amostras, utilizando o programa STATISTICA 7.0.

## **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 Compostos Voláteis**

#### **3.1.1 Planejamento experimental para otimização das condições da extração**

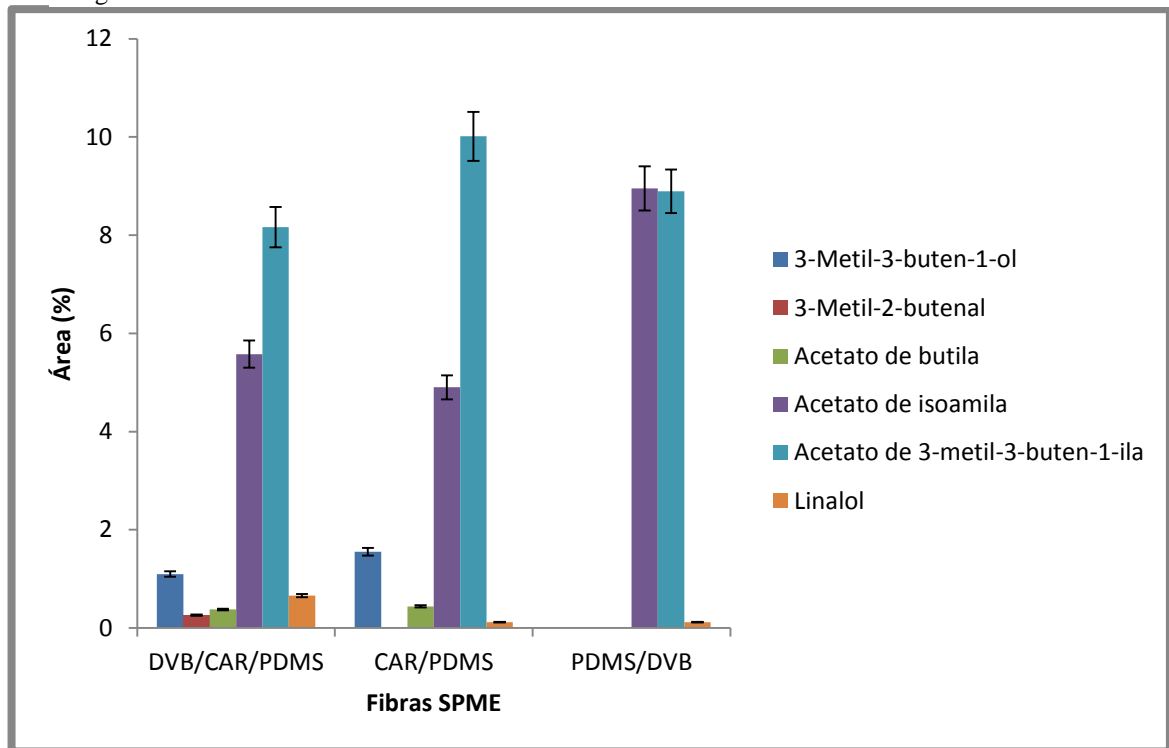
##### **3.1.1.1 Seleção do tipo de fibra de SPME**

As três fibras de SPME testadas apresentaram comportamentos diferentes na extração de compostos voláteis em polpa de mangaba (Figura 5). As fibras DVB/CAR/PDMS e CAR/PDMS mostraram melhor eficiência da extração dos compostos voláteis em mangaba quando comparadas com a fibra (PDMS/DVB). No presente estudo, a fibra composta por revestimento ternário (DVB/CAR/PDMS) foi à escolhida, pois, além de apresentar uma boa eficiência de extração para os compostos estudados, obteve um maior número de compostos identificados. A polaridade intermédia de DVB/CAR/PDMS, associada com a natureza mista deste revestimento, provavelmente está relacionada à sua capacidade de extrair uma maior quantidade de voláteis em comparação com as outras (NONGONIERMA *et al.*, 2006). Após a escolha da fibra a ser trabalhada nas análises posteriores, foi realizado um estudo com outras variáveis de extração.

**Tabela 6.** Matriz do delineamento experimental das condições de extração por SPME, especificando os valores codificados e decodificados das três variáveis utilizadas no planejamento.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis decodificadas		
	Peso	Temperatura	Tempo	Peso (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	-1	-1	-1	2,8	34	28
2	1	-1	-1	4,8	34	28
3	-1	1	-1	2,8	44	28
4	1	1	-1	4,8	44	28
5	-1	-1	1	2,8	34	48
6	1	-1	1	4,8	34	48
7	-1	1	1	2,8	44	48
8	1	1	1	4,8	44	48
9	-1,68	0	0	2	40	40
10	1,68	0	0	6	40	40
11	0	-1,68	0	4	30	40
12	0	1,68	0	4	50	40
13	0	0	-1,68	4	40	20
14	0	0	1,68	4	40	60
15	0	0	0	4	40	40
16	0	0	0	4	40	40
17	0	0	0	4	40	40

**Figura 5.** Influência do tipo de fibra de SPME na eficiência da extração de compostos voláteis em mangaba.



Tipos de fibras de SPME: 85  $\mu\text{m}$  carboxen-polidimetilsiloxano (CAR/PDMS), 65  $\mu\text{m}$  polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS/DVB) e 50/30  $\mu\text{m}$  divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS).

### 3.1.1.2 Análises da superfície de resposta

Conforme as condições utilizadas no processo de extração, o número de picos variou entre 19 e 35. Os pontos centrais para o número de picos apresentaram uma variação baixa, entre 29 e 31, mostrando uma boa repetibilidade do processo (Tabela 7).

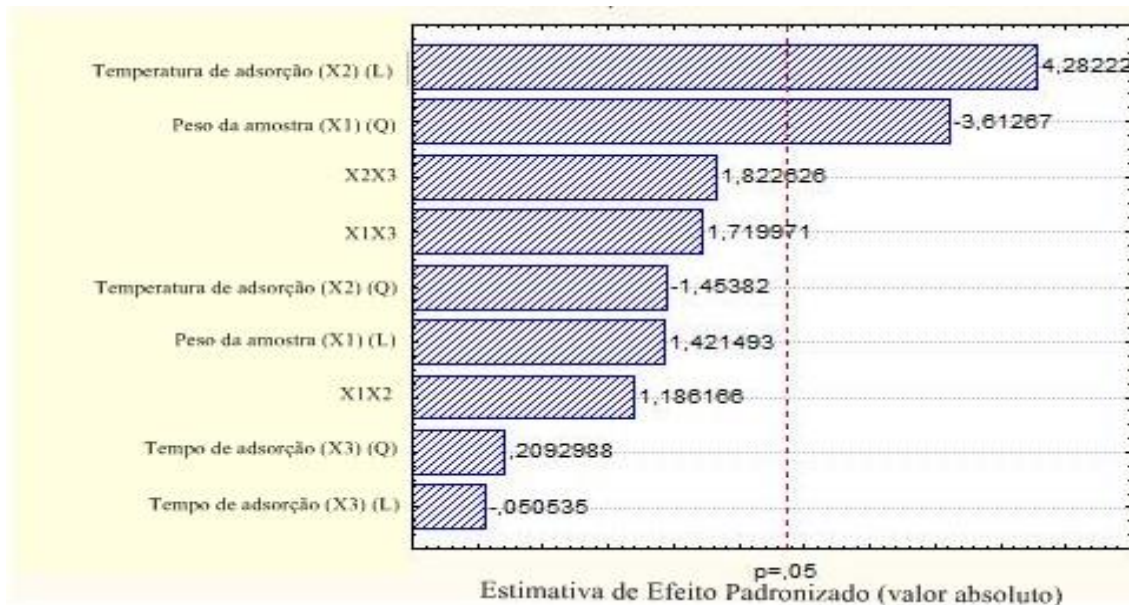
O Gráfico de Pareto foi gerado a partir dos valores das variáveis independentes lineares e quadráticas e a resposta número de picos (Figura 6).

De acordo com as condições utilizadas no processo de extração, o termo linear da variável temperatura de adsorção e o termo quadrático da variável peso da amostra foram os únicos termos estatisticamente significativos ao nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 7.** Valores codificados e resposta do número de picos (Y).

<b>Ensaio</b>	<b>Variáveis independentes codificadas</b>			<b>Resposta</b>
	<b>Peso (X<sub>1</sub>)</b>	<b>Temperatura (X<sub>2</sub>)</b>	<b>Tempo (X<sub>3</sub>)</b>	<b>Nº de Picos (Y)</b>
1	-1	-1	-1	25
2	1	-1	-1	21
3	-1	1	-1	26
4	1	1	-1	24
5	-1	-1	1	21
6	1	-1	1	22
7	-1	1	1	28
8	1	1	1	35
9	-1,68	0	0	19
10	1,68	0	0	24
11	0	-1,68	0	21
12	0	1,68	0	33
13	0	0	-1,68	33
14	0	0	1,68	30
15	0	0	0	30
16	0	0	0	31
17	0	0	0	29

**Figura 6.** Gráfico de Pareto



Com os resultados obtidos foram calculados os coeficientes de regressão (Tabela 8). Observa-se que apenas o termo linear da variável temperatura de adsorção e o termo quadrático da variável peso da amostra foram estatisticamente significativos ao nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ). Estes resultados estão em concordância com os resultados apresentados no Gráfico de Pareto. Para a resposta Y, verifica-se que a regressão foi altamente significativa, pois,  $p < 0,000001$  e a porcentagem de variação explicada foi de 86,99%. O valor de R-sqr sugere que esse modelo é adequado para avaliar o comportamento do número de picos frente ao peso da amostra e a temperatura de adsorção.

A equação (1) descreve o número de picos previsto pelo modelo em função das variáveis codificadas, no modelo reparametrizado que contém apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Y = 28,89 - 4,34X_1^2 + 5,93X_2 \quad (1)$$

Sendo: Y = Número de picos;  $X_1$  = Peso da amostra;  $X_2$  = Temperatura de adsorção.

**Tabela 8.** Coeficientes de regressão para a resposta número de picos (Y).

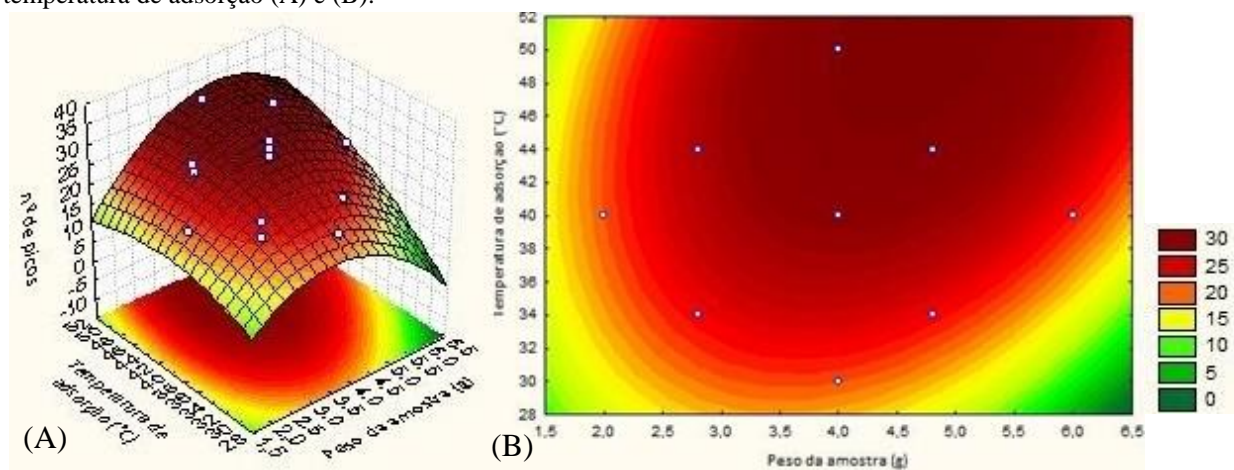
Fatores*	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(7)	p - valor	Estimativas por Intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	28,89	1,46	19,72	< 0,000001	25,43	32,35
Peso da amostra (X <sub>1</sub> ) (L)	1,97	1,38	1,42	0,198158	-1,31	5,24
Peso da amostra (X <sub>1</sub> ) (Q)	-4,34	1,20	-3,61	0,008594	-7,19	-1,50
Temperatura de adsorção (X <sub>2</sub> ) (L)	5,93	1,38	4,28	0,003645	2,66	9,20
Temperatura de adsorção (X <sub>2</sub> ) (Q)	-1,75	1,20	-1,45	0,189315	-4,59	1,10
Tempo de adsorção (X <sub>3</sub> ) (L)	-0,07	1,38	-0,05	0,961107	-3,34	3,20
Tempo de adsorção (X <sub>3</sub> ) (Q)	0,25	1,20	0,21	0,840176	-2,59	3,10
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	2,22	1,87	1,19	0,274252	-2,21	6,65
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	3,22	1,87	1,72	0,129122	-1,21	7,65
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	3,41	1,87	1,82	0,111140	-1,02	7,84

\*(L) termo linear, (Q) termo quadrático.

\*Estimativas do efeito: variação explicada (R-sqr) = 0,86999; Adj: 0,70284 três fatores, um Bloco, 17 ensaios; MS Residual = 7,282679.

A superfície de resposta e a curva de contorno foram geradas a partir dos valores das variáveis independentes estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) (Figura 7). As variáveis independentes peso da amostra e temperatura de adsorção influenciaram no número de picos. O aumento da temperatura de adsorção ( $X_2$ ) pode fazer com que se atinja mais rápido o equilíbrio termodinâmico de volatilização entre a fase líquida e a fase gasosa. Mas, ao mesmo tempo, deve-se evitar o uso de temperaturas muito elevadas, pois, pode ocasionar perdas dos analitos por evaporação e/ou degradação ou formação de artefatos (NONGONIERMA *et al.*, 2006).

**Figura 7.** Superfície de Resposta e Curva de Contorno para o nº de picos em função do peso da amostra e da temperatura de adsorção (A) e (B).



### 3.1.1.3 Validação experimental

A partir da superfície de resposta foi possível determinar as condições de extração em que se obtêm o aumento do número de picos. O maior número de picos foi encontrado no nível mínimo para o peso da amostra (4,2 g) e nível máximo para a temperatura de adsorção (52 °C). No entanto, como temperaturas muito elevadas podem alterar a composição volátil original da polpa de mangaba, foi escolhido para a validação, o valor de temperatura que estava dentro da faixa de valores utilizados em trabalhos com extração de compostos voláteis em frutas por SPME, ou seja, 46°C (YANG *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2010a; OLIVEIRA *et al.*, 2010b; PANDEY e KI-HYUNKIM, 2011; GOKBULUT e KARABULUT, 2012). As condições de extração utilizadas para validação são mostradas na Tabela 9.

**Tabela 9.** Condições utilizadas no ensaio experimental para validação do modelo.

Variável	Condição experimental	Valor codificado
Peso da amostra	4,2 g	+ 0,25
Temperatura de adsorção	46 °C	+ 1,23

A Tabela 10 mostra os resultados predito e observado pelo ensaio de validação experimental. Observou-se uma imprecisão do modelo na predição dos dados experimentais. Provavelmente este erro de predição ocorreu, principalmente, devido à simplicidade do modelo estatístico, que teve como termos significativos as variáveis peso da amostra ( $X_1$ ) e temperatura de adsorção ( $X_2$ ).

**Tabela 10.** Resultado predito e experimental obtidos nas condições de ponto ótimo de extração.

Variável de resposta	Resultado predito*	Resultado experimental
Número de picos (Y)	36	26

\* Modelo reparametrizado, constituído apenas dos parâmetros estatisticamente significativos.

### 3.1.2 Identificação dos compostos voláteis

Os voláteis de mangaba das diferentes regiões, nos dois estádios de maturação, foram obtidos pelo uso da técnica de SPME no modo *headspace* e identificados por GC-MS. Os resultados foram abordados de acordo com a importância dos compostos encontrados no perfil volátil dos frutos e correlacionados com o comportamento no avanço da maturação.

A Tabela 11 lista os compostos voláteis encontrados nos frutos de mangaba de quatro regiões diferentes nos dois estádios de maturação. Além dos dados do índice de retenção experimental e do percentual da área de cada composto, a Tabela 11 também apresenta as respectivas referências utilizadas na identificação dos compostos.

De um total de 45 compostos voláteis separados nas polpas de mangaba, 38 foram identificados, sendo que 24 analitos apresentaram Índice de Retenção Linear e espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST, em concordância com a literatura e 14 substâncias foram tentativamente identificadas (Tabela 11).

O agrupamento dos compostos identificados ocorreu em virtude da classe química em ésteres, alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos, acetais e terpenos. As substâncias

que não se enquadraram nessa classificação e as substâncias não identificadas foram denominadas de outros compostos voláteis. As amostras de polpa de mangaba apresentaram um total de 14 ésteres, representando uma área média de 85,886%, 9 alcoóis com 3,497%, 5 aldeídos com 4,711%, 5 terpenos com 0,598%, 2 acetais com 3,878%, 1 cetona com 0,092%, 1 ácido com 0,223% e 8 outros com 1,140% entre estes 7 não foram identificados (Tabela 11).

Os ésteres foram os grupos mais abundantes em todas as amostras (Tabela 11 e Figura 8), tanto no número de compostos como na percentagem média da área. Estudos anteriores realizados com mangaba também apontaram a predominância destas classes (SAMPAIO e NOGUEIRA, 2006; NARAIN *et al.*, 2007; KUBOTA, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2008; NARAIN *et al.*, 2010). Os frutos de mangaba apresentaram como composto majoritário o acetato de 3-metil-3-buten-1-ila e seus ésteres principais foram o acetato de isoamila, acetato de 3-metil-2-butenila, acetato de etila, acetato de metila e acetato de hexila. Estes voláteis estavam presentes em todas as amostras. As polpas de mangaba também foram caracterizadas pela presença dos ésteres acetato de butila, 2-metilbutanoato de etila, acetato de cis-3-hexen-1-ila, salicilato de metila e benzoato de metila. Outros ésteres encontrados foram: benzoato de etila, acetato de benzila e acetato de  $\beta$ -fenetil, porém estes dois últimos estavam presentes em apenas uma amostra cada, ambos no estágio maduro, no cultivo de Arembepe e na região de Abais, respectivamente. Estes compostos provavelmente contribuem com as notas de aromas frutais e florais exóticos característicos das mangabas.

Os frutos maduros apresentaram um número maior de ésteres quando comparados aos frutos semi-maduros (Tabela 11). Estes resultados podem estar relacionados com a formação do sabor/aroma frutais de mangaba, que ocorre com o avanço da maturação (PEREIRA *et al.*, 2011). Oliveira *et al.* (2011) observaram, ao estudar o efeito do amadurecimento na composição volátil dos frutos de *Arbutus unedo*, que os ésteres aparecem particularmente depois que a fruta alcança um estágio de maturação avançado.

Os alcoóis foram a segunda maior classe de compostos voláteis identificados. Dentre eles destacam-se o etanol, 3-metil-3-buten-1-ol e o (3Z)-hexenol que estiveram presentes em todas as amostras analisadas. O 3-metil-3-buten-1-ol foi o álcool majoritário nas amostras ASM, AM, BSM, BM e ESM. Entretanto, nas amostras

CSM e CM o etanol foi o álcool mais abundante. A EM foi a única que apresentou comportamento diferente das demais, tendo como álcool principal o 3-metil-1-butanol. As polpas nos estádios de maturação maduro apresentaram maiores percentuais de etanol quando comparadas as polpas nos estádios de maturação semi-maduro. Os alcoóis podem ser formados no decorrer do amadurecimento do fruto, quando aldeídos são reduzidos pela ação da enzima álcool desidrogenase (SPEIRS *et al.*, 1998).

No grupo dos aldeídos o acetaldeído foi o único composto identificado em todas as amostras. O hexanal apresentou um bom percentual nas amostras de polpas de mangaba no estádio semi-maduro, nas respectivas amostras de estádio maduro houve uma redução do % desta área relativa, sendo que na amostra BM este composto volátil não foi detectado (Tabela 11).

Em todas as amostras analisadas foi detectada a presença do 2,4,5-trimetil-1,3-dioxolano, um acetal cíclico aromático comumente encontrado em cupuaçu, amora e em bebidas alcoólicas, tais como cerveja, vinho, tequila e conhaque (OLIVEIRA *et al.*, 2008; SOCACI *et al.*, 2013). Ele ocorre aparentemente em duas formas, dois isômeros. Oliveira *et al.* (2008) observaram este mesmo comportamento quando estudaram compostos voláteis em polpa pasteurizada de mangaba. No presente estudo apenas nas amostras da região de Caueira e do Abais no estádio semi-maduro o isômero (2) do 2,4,5-trimetil-1,3-dioxolano não foi encontrado.

Todas as outras classes químicas estiveram presentes em quantidades muito baixas, inferiores a 0,23% (Tabela 11). Os terpenos em algumas amostras aumentaram com o avanço da maturação, como o limoneno e o linalol em frutos da região de Arembepe e Estiva Nova, o  $\alpha$ -terpineol em amostras de Caueira, Arembepe e Estiva Nova e o  $\beta$ -cariofileno em Estiva Nova. Em outras amostras estes apresentam comportamento inverso, diminuindo nos frutos maduros em relação aos semi-maduros, como limoneno e o linalol em amostras de Caueira e Abais, o  $\alpha$ -terpineol em frutas da região do Abais e o  $\alpha$ -copaeno e o  $\beta$ -cariofileno em Arembepe. Este comportamento ambíguo dos terpenos foi verificado por Oliveira *et al.* (2011). Eles reportaram que alguns compostos terpênicos são superiores em frutos de *Arbutus unedo* maduros enquanto outros reduzem suas quantidades com a maturação. Aidi Wannes *et al.* (2009) observaram que em frutos de *Myrtus communis* as quantidades de monoterpenos foram superiores em estádio maduro.

Tabela 11. Compostos voláteis dos frutos de mangaba de diferentes regiões em dois estádios de maturação.

Nº	Compostos	IR <sup>(1)</sup>	I <sup>(2)</sup>	Cauceira				Arempebe				Abais				Estiva Nova				Média
				Semi-madura		Madura		Semi-madura		Madura		Semi-madura		Madura		Semi-madura		Madura		
				Área	DP	Área	DP	Área	DP	Área	DP	Área	DP	Área	DP	Área	DP	Área	DP	
<b>Ésteres</b>																				
1	Acetato de metila	< 700	E	0,542	0,142	0,473	0,021	0,597	0,040	0,570	0,050	0,290	0,016	0,266	0,017	0,285	0,024	0,241	0,068	
2	Acetato de etila	< 700	E	4,892	0,588	3,202	0,183	1,989	0,002	1,551	0,121	1,603	0,014	2,049	0,098	1,729	0,138	2,454	0,427	
3	Acetato de butila	812	a, c	0,192	0,054	0,544	0,027	0,459	0,049	0,887	0,040	-	-	1,257	0,029	0,203	0,013	0,751	0,038	
4	2-metilbutanoato de etila	844	A	-	-	0,045	0,003	-	-	0,038	0,000	-	-	0,067	0,015	-	-	-	-	
5	Acetato de isoamila	875	a, b, d	11,491	0,621	19,627	0,336	7,593	0,057	9,105	0,172	12,558	0,352	13,555	0,037	5,734	0,061	33,821	0,632	
6	Acetato de 3-metil-3-buten-1-ila	886	H	60,143	1,197	58,144	0,928	68,893	0,537	71,912	0,747	52,989	0,314	48,678	1,075	71,410	0,464	39,252	0,150	
7	Acetato de 3-metil-2-butenila	930	H	6,259	0,429	8,692	0,152	9,563	0,375	8,670	0,096	10,172	0,007	8,178	0,152	7,635	0,146	6,709	0,308	
8	Acetato de cis-3-hexen-1-ila	1009	D	1,170	0,196	0,491	0,034	0,049	0,001	-	-	0,814	0,069	-	-	0,792	0,076	0,442	0,071	
9	Acetato de hexila	1017	a, b, d	0,280	0,009	0,178	0,004	0,679	0,041	0,130	0,010	0,655	0,450	0,187	0,071	0,723	0,060	0,648	0,062	
10	Benzoato de metila	1093	c, d	0,070	0,015	0,115	0,023	0,062	0,004	0,090	0,015	0,028	0,000	0,920	0,022	-	-	0,052	0,009	
11	Acetato de benzila	1165	b, c, d	-	-	-	-	-	-	0,021	0,017	-	-	-	-	-	-	-	-	
12	Benzoato de etila	1170	a, d	-	-	0,041	0,003	-	-	-	-	-	-	0,302	0,035	-	-	-	-	
13	Salicilato de metila	1193	c, d	-	-	0,043	0,003	0,031	0,000	0,022	0,016	-	-	0,071	0,004	-	-	-	-	
14	Acetato de β-fenetil	1258	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,032	0,000	-	-	-	-	
Total de ésteres				85,037		91,594		89,913		92,996		79,109		75,563		88,512		84,368		85,886
<b>Álcoois</b>																				
1	Etanol	< 700	E	1,301	0,130	1,529	0,188	0,380	0,095	0,565	0,234	0,571	0,004	1,369	0,194	0,607	0,010	1,146	0,111	
2	Butanol	< 700	E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,131	0,001	-	-	0,079	0,004	
3	3-Metil-3-buten-1-ol	722	E	0,960	0,004	0,824	0,003	1,278	0,262	0,610	0,084	5,037	0,781	2,753	0,661	2,087	0,456	2,023	0,335	
4	3-Metil-1-butanol	725	A	0,066	0,000	0,032	0,001	0,070	0,013	0,049	0,004	0,372	0,324	2,449	0,122	-	-	2,365	0,118	
5	3-Penten-2-ol	768	H	-	-	-	-	0,049	0,015	-	-	0,083	0,026	0,256	0,039	0,013	0,006	0,046	0,008	
6	1,3-Butanodiol	773	A	-	-	0,085	0,000	-	-	0,152	0,111	-	-	0,115	0,102	-	-	0,102	0,008	

Nº	Compostos	IR <sup>(1)</sup>	I <sup>(2)</sup>	Caucira				Arempebe				Abais				Estiva Nova				Média
				Semi-madura		Madura		Semi-madura		Madura		Semi-madura		Madura		Semi-madura		Madura		
				Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área		
Média <sup>(3)</sup>	DP <sup>(4)</sup>	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP			
7	(3Z)-Hexenol	849	f, g, h	0,755	0,016	0,087	0,006	0,243	0,023	0,037	0,000	0,174	0,016	0,034	0,018	0,123	0,012	0,057	0,004	
8	1-Hexanol	866	D	0,132	0,026	-	-	0,095	0,004	-	-	-	-	-	-	0,087	0,002	0,035	0,010	
9	2-Fenil etanol	1112	c, d	0,066	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Total de álcoois			3,280		2,556		2,114		1,413		6,237		7,107		2,916		5,852	3,497	
	<b>Aldeídos</b>																			
1	Acetaldeído	< 700	F	0,267	0,086	0,401	0,080	0,397	0,088	0,629	0,074	0,630	0,002	0,550	0,113	0,481	0,047	0,623	0,045	
2	3-Metil-2-butenal	780	H	-	-	0,044	0,014	0,044	0,004	0,017	0,001	0,248	0,052	0,034	0,020	0,043	0,006	0,049	0,007	
3	Hexanal	800	a, b, c	7,724	0,490	1,230	0,018	2,931	0,135	0,438	0,043	7,834	0,941			2,794	0,303	0,384	0,014	
4	Furfural	825	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,057	0,000	-	-	-	-	
5	(E)-2-Hexenal	844	B	1,660	0,042	0,115	0,012	0,656	0,186	0,025	0,000	5,114	0,115	-	-	1,966	0,096	0,308	0,021	
	Total de aldeídos			9,650		1,790		4,027		1,109		13,826		0,641		5,284		1,364	4,711	
	<b>Cetonas</b>																			
1	3-hidroxi 2-Butanona	706	A	-	-	0,114	0,000	0,039	0,000	0,027	0,002	0,118	0,000	0,111	0,026	0,076	0,006	0,160	0,040	0,092
	<b>Ácidos</b>																			
1	Ácido acético	< 700	F	0,104	0,000	0,245	0,006	0,058	0,000	0,206	0,098	0,075	0,047	0,506	0,052	0,059	0,007	0,533	0,037	0,223
	<b>Acetais</b>																			
1	2,4,5-Trimetil-1,3-dioxolano (1)	719	I	0,641	0,078	1,846	0,532	1,231	0,057	2,615	0,648	0,288	0,083	13,701	0,748	1,589	0,120	6,822	0,467	
2	2,4,5-Trimetil-1,3-dioxolano (2)	744	D	-	-	1,559	0,036	0,047	0,001	0,053	0,001	-	-	0,371	0,023	0,029	0,005	0,235	0,017	
	Total de acetais			0,641		3,405		1,278		2,668		0,288		14,072		1,618		7,057	3,878	
	<b>Terpenos</b>																			
1	Limoneno	1027	A	0,156	0,000	-	-	-	-	0,042	0,001	0,187	0,015	0,066	0,025	-	-	0,042	0,004	
2	Linalol	1099	b, c, d	0,277	0,008	0,276	0,045	0,120	0,026	0,277	0,038	0,743	0,248	0,576	0,092	0,283	0,001	0,387	0,089	
3	$\alpha$ -Terpineol	1189	c, d	-	-	0,031	0,004	-	-	0,032	0,016	0,064	0,013	0,053	0,009	-	-	0,042	0,009	
4	$\alpha$ -Copaeno	1376	b,c	-	-	-	-	0,032	0,009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5	$\beta$ -Cariofileno	1418	c, d	-	-	-	-	0,999	0,156	0,077	-	-	-	-	-	-	-	0,027	0,005	

Nº	Compostos	IR <sup>(1)</sup>	I <sup>(2)</sup>	Cauceira				Arempebe				Abais				Estiva Nova				Média
				Semi-madura		Madura		Semi-madura		Madura		Semi-madura		Madura		Semi-madura		Madura		
				Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	
Média <sup>(3)</sup>	DP <sup>(4)</sup>	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP			
	Total de terpenos			0,433	0,306	1,150	0,428	0,993	0,694	0,283	0,497	0,598								
	<b>Outros compostos voláteis</b>																			
1	NI	706		0,401	0,170	0,204	0,063	-	-	0,138	0,115	0,175	0,103	0,056	0,010	-	-	-	-	
2	1,4-Diclorobenzeno	1007	I	0,659	0,025	0,516	0,056	0,265	0,001	0,203	0,031	0,882	0,004	0,434	0,067	0,551	0,006	0,086	0,001	
3	NI	1019		-	-	-	-	-	-	0,323	0,012	-	-	-	-	0,672	0,030	-	-	
4	NI	1051		-	-	-	-	0,659	0,058	0,398	0,082	-	-	-	-	-	-	-	-	
5	NI	1056		-	-	-	-	-	-	0,049	0,018	-	-	-	-	-	-	-	-	
6	NI	1226		-	-	-	-	0,671	0,000	-	-	-	-	1,103	0,000	-	-	0,035	0,008	
7	NI	1469		-	-	-	-	0,125	0,000	0,238	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	
8	NI	1542		-	-	-	-	-	-	0,279	0,123	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Total de outros compostos voláteis			1,060	0,720	1,720	1,627	1,057	1,593	1,223	0,121	1,140								

(1) Índice de Retenção.

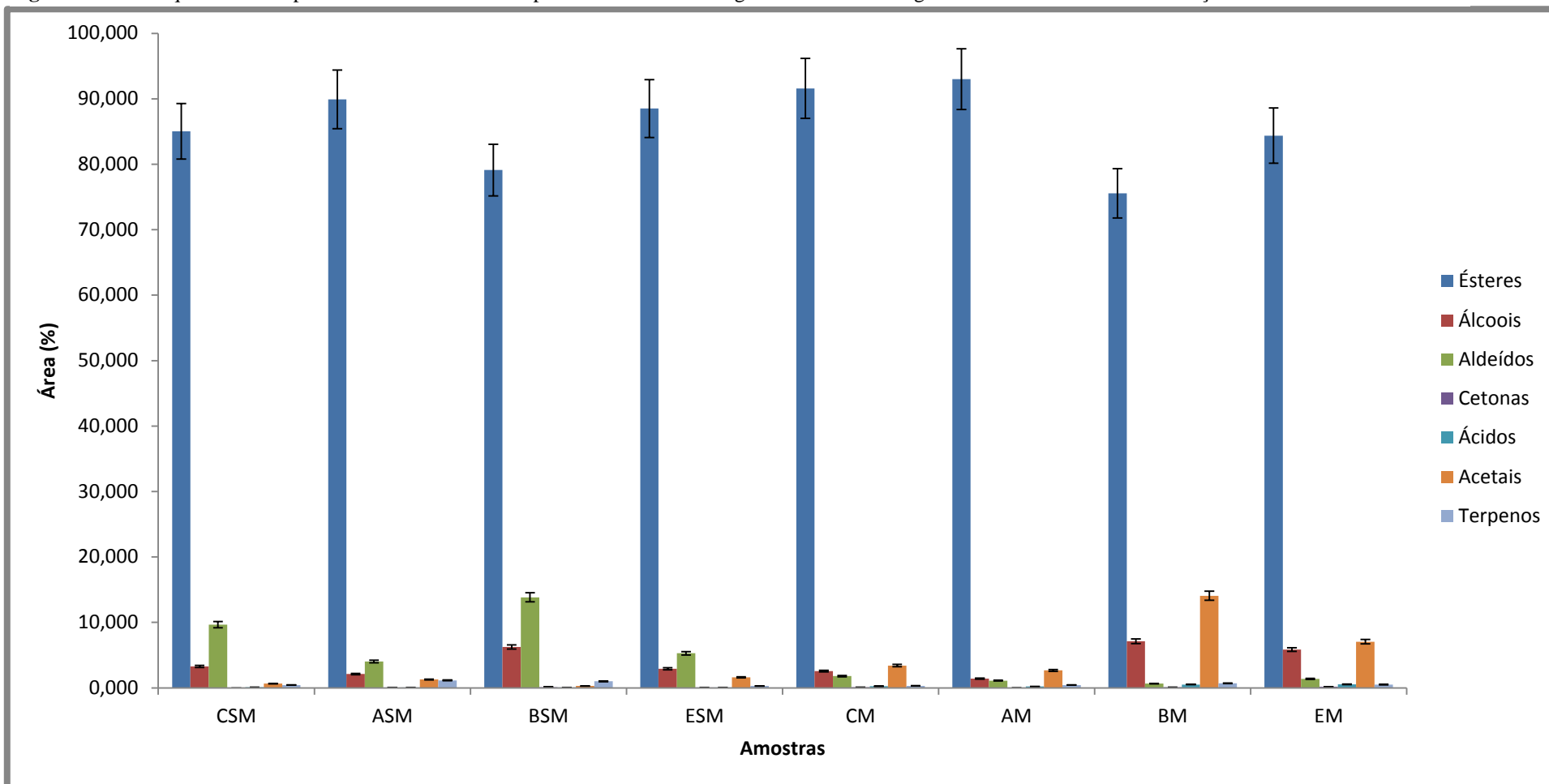
(2) Confiabilidade da identificação - Índice de Retenção Linear e espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST em concordância com a literatura: a, (KONDJOYAN e BERDAGUÉ, 1996); b, (ACREE e HEINRICH, 2013); c, (ADAMS, 1995); d, (SAMPAIO e NOGUEIRA, 2006). Índice de Retenção de Kovats e espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST em concordância com a literatura (tentativamente identificados): e, (KONDJOYAN e BERDAGUÉ, 1996); f, (ACREE e HEINRICH, 2013); g, (ADAMS, 1995); h, (SAMPAIO e NOGUEIRA, 2006); i, pelo espectro de massas.

(3) Média das áreas dos picos em % (triplicata).

(4) Desvio padrão.

NI – Não identificado.

**Figura 8.** Classes químicas e respectivas áreas relativas dos picos em frutos de mangaba de diferentes regiões em dois estádios de maturação.



Cauçeira semi-madura - CSM, Arembepe semi-madura - ASM, Abais semi-madura - BSM, Estiva Nova semi-madura - ESM, Cauçeira madura - CM, Arembepe madura - AM, Abais madura - BM, Estiva Nova madura - EM.

### 3.1.3 *Análise de Componentes Principais*

Para verificar a diferença entre o perfil volátil das amostras foi aplicada uma técnica exploratória multivariada denominada Análise de Componentes Principais (ACP) (Figura 9). A matriz inicial dos dados era formada por 8 casos (amostras) e 38 variáveis independentes (compostos voláteis). Foi realizada uma seleção das variáveis e essas foram reduzidas para um total de 23 compostos. A seleção das variáveis a serem trabalhadas ocorreu de acordo com a discriminação entre as amostras, ou seja, foram avaliados os compostos que apresentaram concentrações distintas, sendo excluídos aqueles encontrados em apenas uma ou duas amostras, fazendo com que a análise multivariada contribuísse apenas no agrupamento entre as amostras.

A ACP possibilitou uma separação parcial das amostras em relação aos estádios de maturação dos frutos de mangaba, com isso as amostras oriundas dos frutos semi-maduros se posicionaram em sua maioria próximas e as dos frutos maduros também se mantiveram majoritariamente próximas (Figura 9).

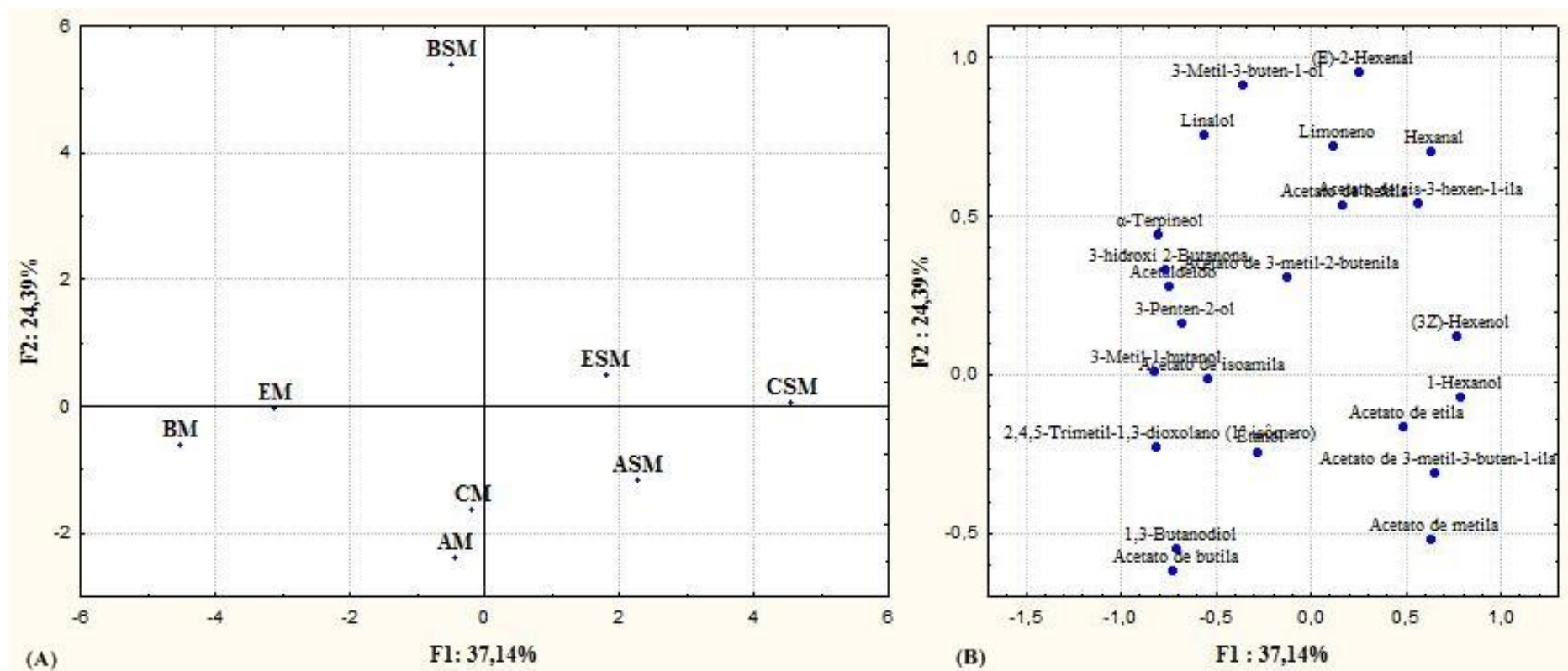
O componente F1 representou 37,14% da variância total dos dados, sendo que todas as amostras no estádio de maturação maduro localizaram-se na porção negativa do eixo e as amostras no estádio semi-maduro situaram-se na porção positiva do eixo, exceto a de Abais semi-madura (BSM). Ésteres e alcoóis como acetato de isoamila, acetato de etila, 3-penten-2-ol, 3-metil-1-butanol, (3Z)-hexenol, 1-hexanol e etanol contribuíram fortemente para este eixo, sendo que todos eles estavam presentes em concentrações elevadas nas amostras CSM e BM. O componente F2 representou 24,39% da variação, nele todas as amostras de frutos maduros se posicionaram na parte negativa, entretanto, as amostras em estádio semi-maduro situaram-se na parte positiva do eixo, com exceção de ASM.

A amostra BSM distanciou-se das demais no gráfico, indicando que ela apresentou concentrações elevadas de compostos como 3-metil-3-buten-1-ol, (E)-2-hexenal, linalol,  $\alpha$ -terpineol, limoneno e hexanal. Outro fator que pode justificar esta diferenciação das amostras de frutos semi-maduros oriundas da região do Abais é a média da área total de aldeídos superior apresentada por esta região em relação a todas as outras (Tabela 11).

EM, BM, AM e CM, mantiveram-se na mesma região do gráfico, indicando que elas apresentaram composição volátil semelhante. Por localizarem-se na parte negativa dos eixos 1 e 2, essas amostras provavelmente apresentaram maiores concentrações dos compostos acetato de isoamila, 2,4,5-Trimetil-1,3-dioxolano (1), etanol, 1,3-butanodiol e acetato de butila (Tabela 11).

Assim, a aplicação da ACP possibilitou uma melhor visualização da correlação entre as amostras analisadas em relação a composição volátil, permitindo o agrupamento das amostras tanto em relação as regiões como em relação aos estádios de maturação estudados.

**Figura 9.** Análise de Componentes Principais dos compostos voláteis em polpa de mangaba oriundas de diferentes regiões em dois estádios de maturação: (A) Gráfico dos casos (amostras) dos dois primeiros componentes principais (F1 e F2); (B) Gráfico das variáveis.



Fonte. STATISTICA 7.0;

Caueira semi-madura - CSM, Arembepe semi-madura - ASM, Abais semi-madura - BSM, Estiva Nova semi-madura - ESM, Caueira madura - CM, Arembepe madura - AM, Abais madura - BM, Estiva Nova madura - EM.

## 4 CONCLUSÃO

Foram padronizadas as condições analíticas do SPME: a fibra DVB/CAR/PDMS, 4,2 g de polpa, a temperatura e o tempo de extração de 46 °C por 40 minutos.

Dos compostos extraídos 38 foram identificados; os ésteres, álcoois e aldeídos formaram os três grupos principais na caracterização dos voláteis das amostras. Os ésteres foram as classes químicas predominantes em frutos de *Harcornia speciosa* e as amostras em estágio maduro destacaram-se por conter em geral maiores concentrações destes compostos, o que confere o aroma frutal e floral mais intenso adquirido com a maturação das frutas. Entre os álcoois, o 3-metil-3-buten-1-ol- foi o composto majoritário nas regiões de Arembepe, Abais e na ESM, já nas amostras da região Caueira o etanol foi o álcool mais abundante.

As amostras de mangaba provenientes das regiões Caueira em estágio semi-maduro e Abais em estágio maduro foram caracterizadas pelas concentrações elevadas de ésteres e álcoois como acetato de isoamila, acetato de etila, 3-penten-2-ol, 3-metil-1-butanol, (3Z)-hexenol, 1-hexanol e etanol. BSM destacou-se entre as regiões principalmente devido ao conteúdo eminente de aldeídos apresentado.

A composição volátil das mangabas em relação as regiões estudadas foi bem variada, provavelmente devido as características genéticas e edafoclimáticas distintas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACREE, T.; ARN, H. Gas chromatography - olfactometry (GCO) of natural products Sponsored by DATU Inc. 2004.
- ADAMS, R.P. Identification of essential oil components by gas chromatography /Mass Spectroscopy. Chicago: Allured Publishing Corporation, 1995.
- AGUIAR FILHO, S. P. de; BOSCO, J.; ARAÚJO, I. A. de. **A Mangabeira (*Hancornia speciosa*): domesticação e técnicas de cultivo**. João Pessoa: Emepa-PB, 1998. 26p. (Emepa-PB. Documentos, 24).
- AIDI WANNES, W.; MHAMDI, B.; MARZOUK, B. Variations in essential oil and fatty acid composition during *Myrtus communis* var. *italica* fruit maturation. **Food Chemistry**, v. 112, p. 621–626, 2009.
- ANDRADE-WARTHA, E. R. S.; ALMEIDA, V. A.; SILVA, F. P. B.; MENEZES, L. S. Caracterização química, nutricional e padronização de medidas usuais de consumo de frutas tropicais/regionais: um registro fotográfico Alimentar. **Nutrire**, v.36, p.189-189, 2011.
- ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA. Santa Cruz do Sul: Gazeta Santa Cruz, 2014.
- AOAC – Association of Oficial Analytical Chemists. Official methods of analysis of the agricultural chemists. 11th ed. Washington, pp. 1115, 1997.
- ARAÚJO de, I. A.; FRANCO, C. F. de O.; MARINHO, S. J. O.; FERREIRA, E. G. Avaliações Físicas e de Produção de Frutos do Bag-Mangaba (Emepa/PB) no Litoral Paraibano. **I Simpósio Brasileiro sobre a Cultura da Mangaba**. Aracaju, SE: Embrapa semi-árido, dez.2003.
- ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, p. 2145-2148, 1990.
- ASSUMPÇÃO, C. F.; BACHIEGA, P.; MORZELLE, M. C.; NELSON, D. L.; NDIAYE, E. A.; RIOS, A. O.; SOUZA, E. C. Characterization, antioxidant potential and cytotoxic study of mangaba fruits. **Ciência Rural**, v.44, n.7, p.1297-1303, 2014.
- BATISTA, P. F.; LIMA, M. A. C.; TRINDADE, D. C. G.; ALVES, R. E. Quality of different tropical fruit cultivars produced in the Lower Basin of the São Francisco Valley. **Revista Ciência Agronômica**, v. 46, n. 1, p. 176-184, 2014.
- BOREJSZA-WYSOCKI, W.; HRAZDINA, G. Biosynthesis of p-hydroxyphenylbutan-2-one in raspberry fruits and tissue cultures. **Phytochemistry**, v. 35, p. 623–628, 1994.
- BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 104, de 14 de maio de 1999. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes / Aromas.

Disponível em: [http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/104\\_99.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/104_99.htm). Acesso em 31 de maio de 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Instrução normativa nº 1, de 7 de janeiro de 2000. Dispõe sobre o Regulamento Técnico Geral para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Polpa de Fruta. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, n. 6, p. 57, Seção 1, 10 jan. 2000.

CAMPOS, R. P.; KNOCH, B.; HIANE, P. A.; RAMOS, M. I. L.; RAMOS FILHO, M. M. 1-mcp em mangabas armazenadas em temperatura ambiente e a 11°C. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal – SP, v. esp. e, p. 206-212, 2011.

CARNELOSSI, M. A. G.; TOLEDO, W. F. F.; SOUZA, D. C. L.; LIRA, M. de L.; Conservação pós-colheita de mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes). **Ciências Agrotécnicas**, Lavras, v. 28, n. 5, p. 1119-1125, 2004.

CARNELOSSI, M. A. G.; SENA, H. C.; NARAIN, N.; YAGUIU, P.; SILVA, G. F. Physico-chemical quality changes in mangaba (*Hancornia speciosa* gomes) fruit stored at different temperatures. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.52, n. 4, p. 985-990, 2009.

CHEONG, K. W.; TANA, C. P.; MIRHOSSEINI, H.; HAMID, N. S. A.; OSMAN, A.; BASRI, M. Equilibrium headspace analysis of volatile flavor compounds extracted from soursop (*Annona muricata*) using solid-phase microextraction. **Food Research International**, p. 1267–1276, 2010.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de Frutas e Hortaliças: Fisiologia e manuseio**. 2ª Ed. Lavras: UFLA, 2005. 785p.

CLERICI, M. T. P. S.; CARVALHO-SILVA, L. B. Nutritional bioactive compounds and technological aspects of minor fruits grown in Brazil. **Food Research International**, v. 44, p. 1658–1670, 2011.

COHEN, K. O. De; SANO, S. M. **Parâmetros físico-químicos dos frutos de mangabeira**. Boletim de pesquisa e desenvolvimento 272. Panaltina - DF: Embrapa cerrados, 2010. 11p.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: UNICAMP, 2006.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). Agência Embrapa de Informação Tecnológica Mangaba: **Extrativismo**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/mangaba/arvore/CONT000fmnvvf59a02wyiv80txmlle15iyzzl.html>> Acesso em 15 fev. 2012.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). Agência Embrapa de Informação Tecnológica Mangaba: **Características da planta**. Disponível em: <

<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/mangaba/arvore/CONT000fmnuz01602wviv80txmlleb7gc0wj.html>> Acesso em 27 jul. 2013.

FARAONI, A. S.; RAMOS, A. M.; STRINGHETA, P. C. Caracterização da manga orgânica cultivar ubá. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 11, n.1, p.9-14, 2009.

FERREIRA, D. S. **Pós-colheita de mangaba (*Hancornia speciosa*, Gomes): Caracterização com ênfase em compostos voláteis**, 2002. 121f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

FERREIRA, E. G.; SANTOS dos, E. S.; ARAÚJO de, I. A.; FRANCO, C. F. de O. Avaliações biométricas de plantas e físico-químicas de frutos de mangabeira de pomares nativo e cultivado. **I Simpósio brasileiro sobre a cultura da mangaba**. Aracaju, SE: Embrapa semi-árido, dez. 2003.

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

FREIRE, M. T. A.; BOTTOLI, C. B. G.; FABRIS, S.; REYES, F. G. R. Contaminantes voláteis provenientes de embalagens plásticas: desenvolvimento e validação de métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, 2008.

FREITAS, M. K. C. de; COIMBRA, R. R.; AGUIAR, G. B.; AGUIAR, C. B. N.; CHAGAS, D. B. da; FERREIRA, W. de N.; OLIVEIRA, R. J. de. Variabilidade fenotípica e caracterização morfológica de uma população natural de *Hancornia speciosa* Gomes. **Bioscience Journal**, v. 28, n. 5, p. 833-841, 2012.

FUGGATE, P.; WONGS-AREE, C.; NOICHINDA, S.; KANLAYANARAT, S. Quality and volatile attributes of attached and detached ‘Pluk Mai Lie’ papaya during fruit ripening. **Scientia Horticulturae**, v. 126, p. 120–129, 2010.

GANGA, R. M. D.; FERREIRA, G. A.; CHAVES, L. J.; NAVES, R. V.; NASCIMENTO, J. L. do. Caracterização de frutos e árvores de populações naturais de *Hancornia speciosa* Gomes do cerrado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 1, p. 101-113, 2010.

GOFF, S. A.; KLEE, H. J. Plant volatile compounds: sensory cues for health and nutritional value? **Science**, v. 311, p. 815-819, 2006.

GOKBULUT, I; KARABULUT, I. SPME–GC–MS detection of volatile compounds in apricot varieties. **Food Chemistry**, v. 132, p. 1098–1102, 2012.

GONÇALVES, D. Indústria de sensações. **Engarrafador Moderno**, Ed. 166, p.22-26, mar. 2008.

GROB, R. L.; BARRY, E. F. **Modern Practice of Gas Chromatography**. 4<sup>a</sup> ed. Hoboken: New Jersey/ John Wiley e Sons, 2004. 1045p.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2010**. Rio de Janeiro, v. 25, 2010.

IBLIEZ, E.; LBPEZ-SEBASTIIN, 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.

IBRAF - Instituto Brasileiro de Fruticultura. **Retrospectiva Analítica 2010 Cadeia Produtiva das Frutas**. 2011.

JONG SC, BIRMINGHAM JM. Mushrooms as a source of natural flavor and aroma compounds. In: Chang, Buswell, Chiu, eds. *Mushroom biology and mushroom production*. **Pekin: Chinese University Press**, p 345–366, 1993.

JUNIOR, M. S. S.; CALIARI, M.; VERA, R.; SOUZA e, A. G. Conservação pós-colheita de mangaba sob refrigeração e modificação da atmosfera de armazenamento. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 38, n. 2, p. 78-86, jun. 2008.

KONDJOYAN, N.; BERDAGUÉ, J.L. **A compilation of relative retentive indices for analysis of aromatic compounds**. Champanelle: Laboratoire Flaveur, 1996. 231p

KONDO, S.; SETHA, S.; RUDELL, D., R.; BUCHANAN, D., A.; MATTHEIS, J., P. Aroma volatile biosynthesis in apples affected by 1-MCP and methyl jasmonate. **Postharvest Biology and Technology**, v. 36, p. 61-68, 2005.

KONICA MINOLTA, Konica Minolta Sensing, Inc. Precise color communication. Color control from perception to instrumentation. Daisennishi, Sakai. Osaka, Japan. p. 59, 1998.

KUBOTA, T. **Contribuição à química dos compostos voláteis dos frutos do nordeste: *Hancornia speciosa* gomes**, 2007. 123f. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

LEONE A.; BLEVE-ZACHEO T.; GERARDI C.; MELILLO M. T.; LEO, L.; ZACHEO, G. ‘Lipoxygenase involvement in ripening strawberry’. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 54, p. 6835–6844, 2006.

LIKENS, S.T.; NICKERSON, G.B. Detection of certain hop oil constituents in brewing products. **Proceedings of the American Brewing Chemists**, Bensenville, IL, v. 5, n.5, p.5-13, 1964.

LO FEUDO, G.; MACCHIONE, B.; NACCARATO, A.; SINDONA, G.; TAGARELLI, A. The volatile fraction profiling of fresh tomatoes and triple concentrate tomato pastes as parameter for the determination of geographical origin. **Food Research International**, p. 781–788, 2011.

MALDONADE, I. R.; CARVALHO, P. G. B.; FERREIRA, N. A. Metodologia Científica: Protocolo para determinação de açúcares totais em hortaliças pelo método de DNS. Comunicado Técnico online nº 85. Brasília/DF: Embrapa, março 2013.

MARTINS, S.; ALVES, M. Aspectos anatômicos de espécies simpátricas de *mandevilla* (apocynaceae) ocorrentes em inselbergues de Pernambuco – Brasil. **Rodriguésia**, v. 59, n.2, p. 369-380, 2008.

MIRHOSSEINI, H.; SALMAH, Y.; NAZIMAH, S. A. H.; TAN, C. P. Solid-phase microextraction for headspace analysis of key volatile compounds in orange beverage emulsion. **Food Chemistry**, v. 105, p. 1659–1670, 2007.

MYUNG, K.; HAMILTON-KEMP, T. R.; ARCHBOLD, D. D. Biosynthesis of trans-2-hexenal in response to wounding in strawberry fruit. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 54, p. 1442–1448, 2006.

NARAIN, N., FERREIRA, D. S.; ARAGÃO, G.C.; ARAGÃO, W. M. **Tecnologia do processamento do fruto**. In: A Cultura da Mangaba. SILVA JUNIOR, J. F., LEDO, A. S. Aracaju - Sergipe / Embrapa Tabuleiros Costeiros, p. 220-232, 2005.

NARAIN, N.; GALVÃO, M. de S.; FERREIRA, Da S.; NAVARRO, D. M. A. F. Flavor Biogenesis in mangaba fruit (*Hancornia speciosa* Gomes). **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 1, p. 25-31, 2007.

NARAIN, N.; GALVÃO, M. S de; FERREIRA, D. S. NAVARRO, D. M. A. F. Identification of Volatile Compounds in Mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) Fruit – a Preliminary Study. **Acta Horticulture** 864, p. 289-294, 2010.

NETO, R. D. V.; CINTRA, F. L. D.; LEDO, A. da S.; JÚNIOR, J. F. S.; COSTA, J. L. da S.; CUENCA, M. A. G. Sistema de produção de mangaba para os tabuleiros costeiros e baixadas litorâneas. **Brasília: Embrapa Tabuleiros Costeiros**, 2002. 22p.

NOGUEIRA, P. C. L.; ANDRADE, M. dos S.; SAMPAIO, T. S.; RIBEIRO, A. S.; MORAES, V. R. S.; MACHADO, S. M. F.; ALVES, P. B.; OLIVA, G.; THIEMANN, O. H. Estudo fitoquímico e avaliação farmacológica de plantas da família Apocynaceae e Guttiferae do estado de Sergipe. **II Seminário de Pesquisa FAP-SE**, Aracaju, Outubro de 2004.

NONGONIERMA, A.; CAYOT, P.; LE QUEACUTEREACUTE, J. L.; SPRINGHETT, M.; VOILLEY, A. Mechanisms of extraction of aroma compounds from foods, using adsorbents. Effect of various parameters. **Food Reviews International**, v. 22, p. 51–94, 2006.

OLIVEIRA, L. C.; VALIM, F.; NARAIN, N.; ROUSEFF, R. Aroma volatiles of mangaba. **Expression of Multidisciplinary Flavour Science**, p. 427-430, 2008.

OLIVEIRA, A. P.; SILVA, L. R.; ANDRADE, P. B.; VALENTÃO, P.; SILVA, B. M.; PEREIRA, J. A.; PINHO, P. G. de. Determination of low molecular weight volatiles in *Ficus carica* using HS-SPME and GC/FID. **Food Chemistry**, v. 121, p. 1289–1295, 2010a.

OLIVEIRA, A. P.; SILVA, L. R.; PINHO, P. G. DE; GIL-IZQUIERDO, A.; VALENTÃO, P.; SILVA, BRANCA M.; PEREIRA, J. A.; ANDRADE, P. B. Volatile profiling of *Ficus carica* varieties by HS-SPME and GC-IT-MS. **Food Chemistry**, v. 123, p. 548–557, 2010b.

OLIVEIRA, I.; PINHO, P. G. DE; MALHEIRO, R.; BAPTISTA, P.; PEREIRA, J. A. Volatile profile of *Arbutus unedo* L. fruits through ripening stage. **Food Chemistry**, v. 128, p. 667–673, 2011.

ORTIZ, A.; GRAELL, J.; LÓPEZ, M. L.; ECHEVERRÍA, G.; LARA, I. Volatile ester-synthesising capacity in ‘Tardibelle’ peach fruit in response to controlled atmosphere and 1-MCP treatment. **Food Chemistry**, v. 123, p. 698–704, 2010.

PANDEY, S. K.; KI-HYUNKIM. An evaluation of volatile compounds released from containers commonly used in circulation of sports beverages. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, p. 527–532, 2011.

PAWLISZYN, J. **Applications of Solid Phase Microextraction**. Ontario: University of Waterloo, 1999. 655p.

PEREIRA, T.; CARLOS, L. A.; OLIVEIRA, J. G. DE; MONTEIRO, A. R. Características físicas e químicas de goiaba cv. Cortibel (*psidium guajava*) estocadas sob refrigeração em filmes x-tend. **Alimentos e Nutrição**, v. 16, n. 1, p. 11-16, Araraquara, 2005.

PEREIRA, V. A.; PEREIRA, E. B. C.; JUNIOR, J. F. da S.; SILVA da, D. B. **Frutas Nativas da Região Centro-Oeste do Brasil**. Embrapa Recursos Genéticos E Biotecnologia, 2006, 320p.

PEREIRA, M. M.; JÁCOME, R. L. R. P.; ALCÂNTARA, A. F. C; ALVES, R. B.; RASLAN, D. S. Alcalóides indólicos isolados de espécies do gênero *Aspidosperma* (Apocynaceae). **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 970-983, 2007.

PEREIRA, J.; PEREIRA, J.; CÂMARA, J. S. Effectiveness of different solid-phase microextraction fibres for differentiation of selected Madeira island fruits based on their volatile metabolite profile—Identification of novel compounds. **Talanta**, v. 83, p. 899–906, 2011.

PÉREZ, A. G. AND SANZ, C. **Part II Flavour formation during growth and postharvest flavor changes: Formation of fruit flavor**. In: Fruit and vegetable flavor: Recent advances and future prospects. BRUCKNER, B.; WYLLIE, S. G. (Ed.) Cambridge – England / Woodhead Publishing, p. 41-60, 2008.

PESQUISA COM A MANGABEIRA. Disponível em:  
<<http://www.netwaybbs.com.br/clientes/pessoa/man.htm>> Acesso em 03 mar. 2012.

PINHEIRO, C. S. R.; MEDEIROS de, D. N.; MACÊDO de, C. E. C.; ALLOUFA, M. A. I. Germinação in vitro de mangabeira (*Hancornia speciosa* gomez) em diferentes meios de cultura. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal - SP, v. 23, n. 2, p. 413-416, agosto 2001.

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

PONTES, M.; MARQUES, J. C.; CÂMARA, J.S. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-quadrupole mass spectrometric methodology for the establishment of the volatile composition of Passiflora fruit species. **Microchemical Journal**, v. 93, p. 1–11, 2009.

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

REINECCIUS, GARY. **Flavor Chemistry and Technology**. In. Flavor formation in fruits and vegetables, 2nd ed, Boa Roton; London: New York: Taylor e Francis group, 2006, cap. 4, 489p.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 2. Ed. Campinas: Casa do Espirito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 358 p.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, p. 996–1002, 2010.

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

SANTOS, J. T. S.; COSTA, F. S. C.; SOARES, D. S. C.; CAMPOS, A. F. P.; CARNELOSSI, M. A. G.; NUNES, T. P.; JÚNIOR, A. M. O. Avaliação de mangaba liofilizada através de parâmetros físico-químicos. **Scientia Plena**, v. 8, n. 3, 2012.

SANTOS; T. C.; JÚNIOR, J. E. N.; PRATA, A. P. N. Frutos da Caatinga de Sergipe utilizados na alimentação humana. **Scientia Plena**, v. 8, n. 4, 2012.

SCHERER, R.; RYBKA, A. C. P.; GODOY, H. T. Determinação simultânea dos ácidos orgânicos tartárico, málico, ascórbico e cítrico em polpas de acerola, açaí e caju e avaliação da estabilidade em sucos de caju. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1137-1140, 2008.

SCHWAB, W.; DAVIDOVICH-RIKANATI, R.; LEWINSOHN, E. Biosynthesis of plant-derived flavor compounds. **The Plant Journal**, v. 54, p. 712–732, 2008.

SENESE, E.; DI CESARE, L. F.; PRINZIVAL, C.; SCALZO, R. L. Influence of ripening stage on volatiles composition, physicochemical indexes and sensory evaluation in two varieties of muskmelon (*Cucumis melo* L. var *reticulatus* Naud). **Journal Science Food Agriculture**, v. 85, p. 1241–1251, 2005.

SERRA, S.; FUGANTI, C.; BRENNAN, E. Biocatalytic preparation of natural flavours and fragrances. **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 4, p.193-198, 2005.

SILVA, A. V. C.; LEDO, A. S.; MUNIZ, E. N.; SANTOS, J. S.; FEITOSA, R. B.; ALMEIDA, C. S. Postharvest characterization of mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) from natural populations in Sergipe, Brazil. **Acta Horticulture**, p. 263-265, 2012.

SILVA, M. R.; Lacerda D. B. C. L.; Santos, G. G.; Martins, D. M. de O. Caracterização química de frutos nativos do cerrado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.6, p.1790-1793, set, 2008.

SOARES, D. S. C.; SANTOS, J. T. S.; CAMPOS, A. F. P.; COSTA, F. S. C.; NUNES, T. P.; JÚNIOR, A. M. O. Avaliação do tempo de congelamento da mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) em ultrafreezer através dos modelos matemáticos de Planck e Pham. **Scientia Plena**, v. 8, n. 4, 2012.

SOCACI, S. A.; SOCACIU, C.; TOFANA, M.; RATI, I. V.; PINTEA, A. In-tube Extraction and GC–MS Analysis of Volatile Components from Wild and Cultivated sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L. ssp. *Carpatica*) Berry Varieties and Juice. **Phytochemical Analysis**, p. 319-328, 2013.

SOUZA, F. G. DE; FIGUEIREDO, R. W. DE; ALVES, R. E.; MAIA, G. A.; ARAÚJO, I. A. DE. Qualidade pós colheita de frutos de diferentes clones de mangabeira (*Hancornia speciosa*, Gomes). **Ciências Agrotécnicas**, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1449-1454, 2007.

SOUZA, V. C; LORENZI, H. Botânica Sistemática: Guia Ilustrado para Identificação das Famílias de Fanerógamas Nativas e Exóticas no Brasil, baseado em APG II. 2. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2008. 703 p.

SPEIRS, J.; LEE, E.; HOLT, K.; YONG-DUK, K.; SCOTT, N. S.; LOVEYS, B.; SCHUCH, W. Genetic manipulation of alcohol dehydrogenase levels in ripening tomato fruit affects the balance of some flavor aldehydes and alcohols. **Plant Physiology**, v 117, p. 1047–1058, 1998.

STATSOFT, INC. Programa computacional Statistica 7.0. E.A.U. 2004.

STOFBERG, J. Legislative and consumer perception of biologically generated aroma chemicals. In: Parliament, T. H.; Croteau, R. **Biogenesis of Aromas**. ACS Symposium Series 317, Washington, DC: American Chemical Society, p.2-10, 1986.

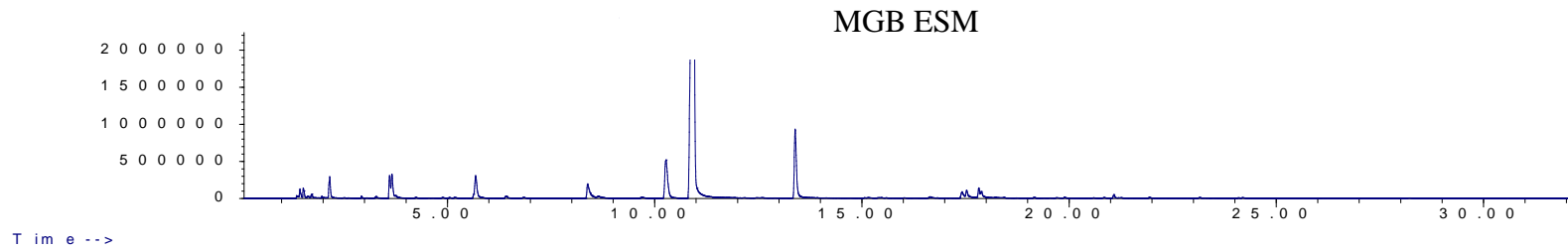
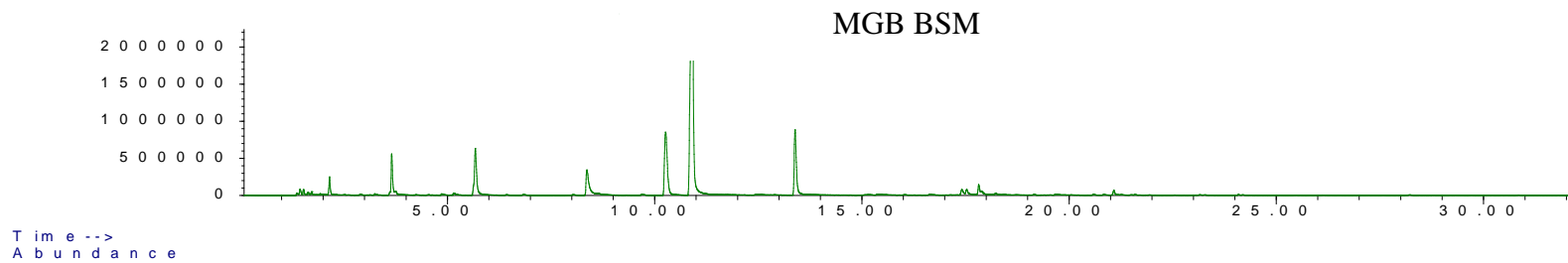
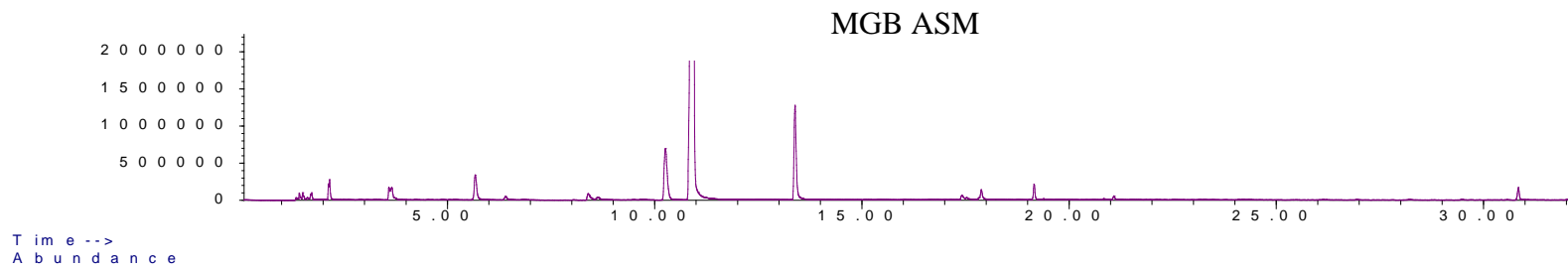
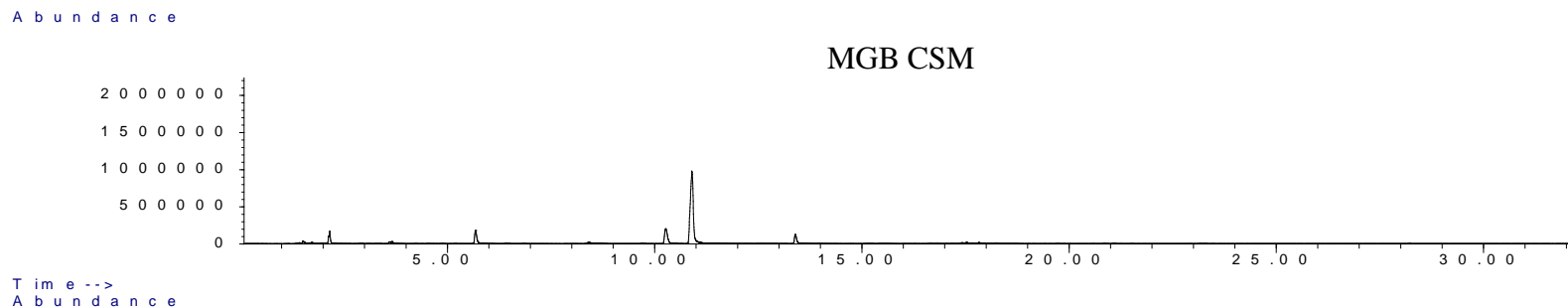
STROHALM, H.; DREGUS, M.; WAHL, A.; ENGEL, K. H. Enantioselective analysis of secondary alcohols and their esters in purple and yellow passion fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 10339–10344, 2007.

WEUMAN, C. Isolation and concentration of volatiles in food odor research. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 17, p. 370-384, 1969.

WU, S. B.; LONG, C.; KENNELLY, E. J. Phytochemistry and health benefits of jaboticaba, an emerging fruit crop from Brazil. **Food Research International**, v. 54, p. 148–159, 2013.

YANG, C.; WANG, Y.; LIANG, Z.; FAN, P.; WUA, B.; WANG, L. Y. Y.; LI, S. Volatiles of grape berries evaluated at the germplasm level by headspace-SPME with GC–MS. **Food Chemistry**, v. 114, p. 1106-1114, 2009.

# ANEXO A - CROMATOGRAMAS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE MANGABA DE DIFERENTES REGIÕES NO ESTÁDIO DE MATURAÇÃO SEMI-MADURO.



## ANEXO B - CROMATOGRAMAS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE MANGABA DE DIFERENTES REGIÕES NO ESTÁDIO DE MATURAÇÃO MADURO.

