



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

PERFIL QUÍMICO DE AROMAS DE FUMAÇA

Mariana Moreira Zico Roberto

**Belo Horizonte-MG
2013**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

PERFIL QUÍMICO DE AROMAS DE FUMAÇA

Mariana Moreira Zico Roberto

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Akemi Okuma

Banca Examinadora:

Prof^a Dra. Adriana Akemi Okuma (Orientadora)

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia

Prof^a Dra. Silvia Mendonça Vieira

Monografia aprovada em 05 de abril de 2013

**Belo Horizonte-MG
2013**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me ajudar em todos os momentos da minha vida e me proporcionar a realização de sonhos.

Agradeço a minha família e amigos, pela torcida, apoio e compreensão.

Agradeço especialmente, à professora Adriana Akemi Okuma pela orientação, dedicação, encorajamento e ensinamentos transmitidos.

Agradeço ao Alisson pelo apoio nas análises de infravermelho. Ao Leonardo pela paciência e ajuda com os programas de computador.

Aos meus colegas de graduação Mariana Diniz, Letícia Rocha e Hebert pela companhia e por sempre mostrarem dispostos à ajudar.

A todos do grupo Carboquim e NEPLAM pela colaboração no decorrer da parte experimental.

Ao Departamento de Química do CEFET-MG que proporcionou recursos humanos e materiais indispensáveis à minha formação.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C_{wx} - Carbowax

C_x- Carboxen

cm - centímetro

CW-DVB - Carbowax/divinilbenzeno

CG-EM - Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

EFS - Extração em Fase Sólida

HP-5MS - (5%-Fenil)-metilpolisiloxano

°C - grau Celsius

HPA's - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Kg - kilograma

MEFL- Microextração em Fase Líquida

MEFS - Microextração em Fase Sólida

µm - micrometro

mm - milímetro

mg - miligrama

min - minuto

$\bar{\nu}$ - número de onda

PA - Poliacrilato

PDMS - Polidimetilsiloxano

PDMS/DVB- Polidimetilsiloxano/divinilbenzeno

m/z - razão massa/carga

ATR - refletância total atenuada

rpm - rotação por minuto

UV-Vis - Ultravioleta visível

ΔT- variação de temperatura

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1- Maltol, cicloteno e a configuração enol-oxo plana na estrutura de substâncias com "flavor" caramelo.....	05
Figura 2 - Principais constituintes do aroma.....	10
Figura 3 – Composição da Fumaça Líquida.....	11
Figura 4 – Estruturas químicas de alguns HPA's presentes em alimentos.....	13
Figura 5 - Aplicador comercial utilizado em MEFS.....	16
Figura 6 - Representação de um aplicador para MEFS, com a fibra retraída (acima) e exposta (desenho inferior).....	16
Figura 7 - Operação básica em MEFS: Extração dos analitos pela fibra e a dessorção dos analitos para o cromatógrafo.....	17
Figura 8 - Modos de operação de MEFS: extração direta (esquerda) e extração pelo <i>headspace</i> (direita).....	18
Figura 9 - Esquema de um instrumento CG-EM típico.....	22
Figura 10 – Espectro eletromagnético.....	23
Figura 11 – Esquema de um tipo de espectrofotômetro de ultravioleta..	24
Figura 12 – Espectro no Infravermelho da amostra 100.....	28
Figura 13 - Espectro no Infravermelho da amostra 110.....	29
Figura 14 - Espectro no Infravermelho da amostra 120.....	30
Figura 15 – Espectro no Infravermelho da amostra 130.....	31
Figura 16 – Espectro no Infravermelho da amostra 140.....	32
Figura 17 – Espectro no Infravermelho da amostra 150.....	33
Figura 18 – Espectro no Infravermelho da amostra comercial 200.....	34
Figura 19 - Espectro no Infravermelho da amostra comercial 300.....	35
Figura 20 - Amostras de aromas de fumaça naturais e comerciais respectivamente.....	36

Figura 21 - Cromatograma da amostra 100.....	37
Figura 22 - Ácidos Orgânicos presentes na amostra 100.....	38
Figura 23 - Cromatograma da amostra 110.....	40
Figura 24 - Variedades de Xilenóis presentes na amostra 110.....	41
Figura 25 - Estrutura química do <i>trans</i> -cinamaldeído.....	41
Figura 26 - Cromatograma da amostra 120.....	43
Figura 27 - Cromatograma da amostra 130.....	45
Figura 28 - (A) Resorcinol; (B) Álcool vanílico.....	45
Figura 29 - Cromatograma da amostra 140.....	47
Figura 30- Cromatograma da amostra 150.....	49
Figura 31 - Estrutura química do ácido valérico.....	49
Figura 32 - Cromatograma da amostra de aroma comercial 200.....	51
Figura 33 - Estrutura químico do ácido butanóico.....	52
Figura 34 - Cromatograma da amostra comercial 300.....	53
Figura 35 - Cromatograma do aroma do queijo defumado holandês	59
Figura 36 - Estruturas químicas dos alcoóis furfurílico e benzílico.....	59
Figura 37 - Estruturas químicas do indol.....	60
Figura 38 - Cromatograma do aroma de molho " <i>barbecue</i> ".....	61
Figura 39 - Cromatograma do aroma de pipoca sabor " <i>bacon</i> ".....	62
Figura 40 - Estrutura química do 2-metóxi-4-vinilfenol.....	62
Figura 41 - Estrutura química do dipenteno.....	63
Figura 42 - Espectro de massas do ácido acético.....	73
Figura 43 - Espectro de massas do ácido propanóico.....	74
Figura 44 - Espectro de massas do furfural.....	75
Figura 45 - Espectro de massas do acetilfurano.....	76
Figura 46 - Espectro de massas do 5-metil furfural.....	77

Figura 47 – Espectro de massas do fenol.....	78
Figura 48 – Espectro de massas do <i>o</i> -cresol.....	79
Figura 49 – Espectro de massas do <i>m</i> -cresol.....	80
Figura 50 – Espectro de massas do <i>p</i> -cresol.....	81
Figura 51 – Espectro de massas do guaiacol.....	82
Figura 52 – Espectro de massas do 2,6-dimetilfenol.....	83
Figura 53 – Espectro de massas do 2,5-dimetilfenol.....	84
Figura 54 – Espectro de massas do 3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona	85
Figura 55 – Espectro de massas do <i>p</i> -creosol.....	86
Figura 56 – Espectro de massas do 4-Etilguaiacol.....	87
Figura 57 – Espectro de massas do siringol.....	88
Figura 58 – Espectro de massas do 4-Propilguaiacol.....	89
Figura 59 – Espectro de massas do Metoxieugenol.....	90
Figura 60 – Espectro no UV-Vis da amostra 100.....	91
Figura 61 – Espectro no UV-Vis da amostra 110.....	91
Figura 62 – Espectro no UV-Vis da amostra 120.....	91
Figura 63 – Espectro no UV-Vis da amostra 130.....	92
Figura 64 – Espectro no UV-Vis da amostra 140.....	92
Figura 65 – Espectro no UV-Vis da amostra 150.....	92
Figura 66 – Espectro no UV-Vis da amostra comercial 200.....	93
Figura 67 – Espectro no UV-Vis da amostra comercial 300.....	93
Figura 68 – Cromatograma da amostra líquida 100.....	94
Figura 69 – Cromatograma da amostra líquida 110.....	94
Figura 70 – Cromatograma da amostra líquida 120.....	95
Figura 71 – Cromatograma da amostra líquida 130.....	95
Figura 72 – Cromatograma da amostra líquida 140.....	96

Figura 73 – Cromatograma da amostra líquida 150.....	96
Figura 74 – Cromatograma da amostra líquida comercial 200.....	97
Figura 75 – Cromatograma da amostra líquida comercial 300.....	97
Fluxograma 1 - Esquema da conversão da madeira em carvão vegetal e a recuperação do alcatrão vegetal.....	03

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Alguns dos constituintes do alcatrão vegetal encontrados naturalmente em alimentos.....	04
Tabela 2 - Compostos fenólicos encontrados em alimentos.....	07
Tabela 3 - Fibras de MEFS para Cromatografia Gasosa.....	19
Tabela 4 - Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 100.....	39
Tabela 5 - Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 110.....	42
Tabela 6 - Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 120.....	44
Tabela 7 - Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 130.....	46
Tabela 8 - Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 140.....	48
Tabela 9 - Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 150.....	50
Tabela 10 - Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra comercial 200.....	52
Tabela 11 - Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra aroma comercial 300.....	54
Tabela 12 - Principais ácidos orgânicos presentes nos aromas de fumaça.....	55
Tabela 13 - Principais compostos carbonílicos presentes nos aromas de fumaça.....	55
Tabela 14 - Principais compostos fenólicos presentes nos aromas de fumaça....	57
Tabela 15 - Principais constituintes nas amostras de aromas de fumaça.....	58
Tabela 16 - Principais constituintes voláteis do queijo defumado holandês.....	60
Tabela 17 - Principais constituintes voláteis do molho "barbecue".....	61
Tabela 18 - Principais constituintes voláteis da pipoca sabor "bacon".....	63
Tabela 19 - Substâncias identificadas utilizando MEFS e preparação de solução.....	64

RESUMO

PERFIL QUÍMICO DE AROMAS DE FUMAÇA E ALIMENTOS DEFUMADOS

ROBERTO, M. M. Z. ; OKUMA, A. A.

Os aromas de fumaça são utilizados para defumar diversos tipos de produtos alimentícios. Além de contribuir para a conservação dos alimentos, o processo de defumação é responsável por atribuir características sensoriais ao produto, como coloração e aroma. Esta etapa é extremamente importante, pois envolve a segurança alimentar e pode influenciar significativamente na aceitabilidade do produto pelo mercado consumidor. Cada aroma de fumaça apresenta "*flavors*" característicos, de acordo com a sua composição química, havendo uma relação estreita entre o aroma e as substâncias químicas presentes no produto. O presente trabalho teve como objetivo a identificação das principais substâncias voláteis responsáveis pelo "*flavor*" característico de aromas naturais de fumaça e aromas utilizados comercialmente. Identificaram-se diversas substâncias químicas responsáveis pelo "*flavor*", como os compostos carboxílicos, alguns ácidos orgânicos e uma grande variedade de compostos fenólicos, que foram então caracterizadas por suas propriedades sensoriais. A Microextração em Fase Sólida (MEFS) foi utilizada como técnica de preparo de amostra e a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) como técnica analítica. Além disso, realizaram-se análises de espectroscopia na região do Infravermelho e Ultravioleta-visível como complementação no delineamento do perfil químico.

Palavras-chave: aromas de fumaça, alimentos defumados, MEFS/CG-EM

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	02
2.1 Alcatrão Vegetal.....	02
2.2 O aroma e seus constituintes.....	08
2.2.1 Aromas de fumaça.....	09
2.3 Alimentos defumados.....	11
2.4 Perfil químico.....	13
2.4.1 Preparo de amostras.....	13
2.4.2 Microextração em fase sólida (MEFS).....	14
2.4.2.1 Descrição do sistema MEFS.....	15
2.4.2.2 Operação básica em MEFS.....	17
2.4.2.3 Modos de Extração e Princípio de Operação.....	18
2.4.2.4 Aspectos que influenciam a eficiência de extração.....	19
2.4.3 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas.....	20
2.4.4 Técnicas Espectroscópicas.....	22
2.4.4.1 Espectroscopia no Infravermelho.....	22
2.4.4.2 Espectroscopia no Ultravioleta.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Materiais.....	25
3.2 Métodos	26
3.2.1 Preparo de amostra.....	26
3.2.1.1 Microextração em fase sólida (MEFS).....	26
3.2.1.2 Preparo de solução.....	27
3.2.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.....	27
3.2.2.1 Microextração em fase sólida (MEFS).....	27
3.2.2.2 Preparo de solução.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 Perfil químico de Aromas de Fumaça.....	28
4.1.1 Caracterização por espectroscopia no Infravermelho.....	28
4.1.2 Caracterização por espectroscopia no Ultravioleta.....	36
4.1.3 Caracterização por Cromatografia Gasosa.....	37
4.1.4 Caracterização dos Aromas de Fumaça.....	55
4.2 Alimentos Defumados.....	58

4.2.1 Caracterização por Cromatografia Gasosa.....	58
4.3 Avaliação qualitativa da etapa de preparação de amostras.....	64
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
7.ANEXOS.....	73

1. INTRODUÇÃO

A biomassa florestal sempre esteve em destaque na matriz energética brasileira, principalmente para o polo siderúrgico. Isto porque as indústrias siderúrgicas utilizam o carvão vegetal para a obtenção de energia térmica e também como agente redutor na produção do ferro metálico. Entretanto no processo de conversão da madeira em carvão vegetal, originam-se as fumaças como resíduo, que ao serem lançadas na atmosfera geram impacto ambiental significativo.

Com o objetivo de reduzir o impacto ambiental e reutilizar substâncias químicas presentes nos voláteis formados, estes podem ser recuperados mediante condensação, gerando assim o alcatrão vegetal.

O alcatrão vegetal é uma mistura de dezenas de compostos orgânicos de variadas classes químicas, que pode ser utilizado como insumo energético. Entretanto, quando o alcatrão é submetido ao processo de destilação fracionada, geram-se frações oleosas que podem ser utilizadas como aromas em alimentos.

Estas frações podem defumar diversos tipos de produtos, atribuindo características sensoriais como coloração e aroma, além de contribuir para a conservação do produto. Deste modo, as frações apresentam “*flavors*” característicos, de acordo com a sua composição química. Portanto, existe uma estreita relação entre o aroma e as substâncias químicas presentes nas frações do alcatrão.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal a identificação das principais substâncias voláteis responsáveis pelo “*flavor*” característico de aromas naturais de fumaça e aromas utilizados comercialmente. Para este fim, utilizou-se a Microextração em Fase Sólida (MEFS) como técnica de preparo de amostra e a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR-EM) como técnica analítica. Além disso, as amostras de aromas de fumaça foram analisadas por espectroscopia na região do UV-Vis e no infravermelho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Alcatrão Vegetal

A madeira é uma importante fonte de energia no Brasil. Apesar da introdução de outras fontes de energia, como os combustíveis fósseis entre outros, a decomposição térmica da madeira representa aproximadamente 13% do total da oferta de energia, ou seja, um pouco menos do que a produzida por hidrelétricas (HICKL *et al.*, 2001). Em particular, o estado de Minas Gerais é responsável por grande parte da produção de carvão vegetal, devido principalmente à indústria siderúrgica, onde é utilizado como combustível e como agente redutor nos altos fornos (UHLIG *et al.*, 2008).

O carvão vegetal é produzido mediante pirólise da madeira, mas o rendimento é de apenas 30%, sendo o restante lançado na atmosfera em forma de fumaças (CARAZZA *et al.*, 2000).

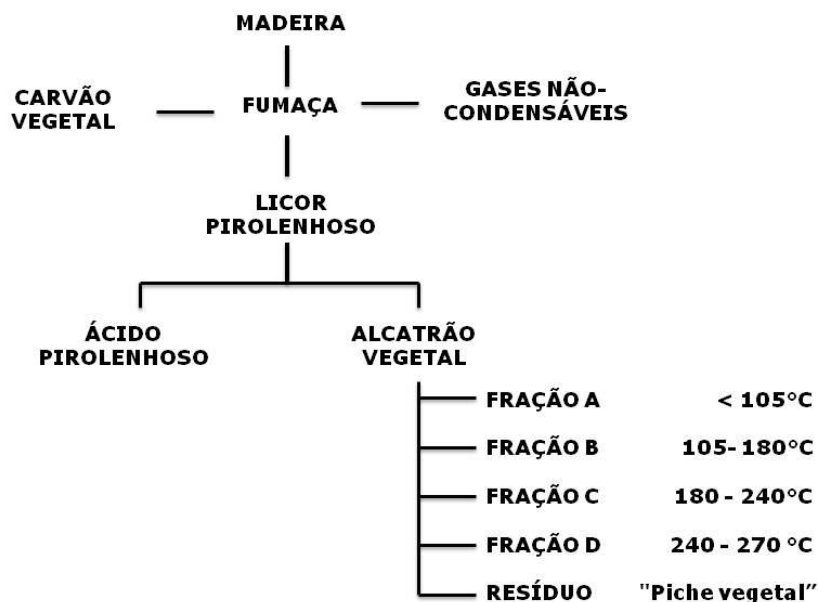
A madeira tem como componentes básicos a celulose, hemicelulose e lignina que, ao sofrer degradação térmica na faixa de 250 a 315 °C, resulta na obtenção de diferentes produtos como o ácido acético, metanol e a fração pirolenhosa (ROÇA, 2005).

A fumaça resultante da carbonização contém inúmeras substâncias voláteis que, quando condensadas, permitem a recuperação dos subprodutos e a redução do impacto ambiental (STUCKENBRUCK *et al.*, 1989). O condensado obtido é denominado de Licor Pirolenhoso, que ao ser submetido ao processo de decantação, subdivide-se em fase aquosa (ácido pirolenhoso) e fase orgânica, denominada alcatrão vegetal (CARAZZA *et al.*, 2000).

O alcatrão vegetal é uma mistura de coloração negra constituída majoritariamente de compostos fenólicos e carbonílicos. O alcatrão "*in natura*" é utilizado como insumo energético, mas quando submetido à destilação fracionada, gera diversos insumos químicos e produtos com aplicações em diversos setores, inclusive no ramo alimentício (CARAZZA *et al.*, 2000).

No fracionamento do alcatrão recolhe-se, primeiramente, uma fração aquosa, em seguida as frações oleosas e por fim o resíduo denominado de

piche vegetal (Fluxograma 1). Embora não sejam isoladas substâncias puras neste processo, as frações obtidas apresentam aromas característicos (CARAZZA *et al.*, 2000).



Fluxograma 1- Esquema da conversão da madeira em carvão vegetal e a recuperação do alcatrão vegetal.

Fonte: CARAZZA *et al.* (2000) modificado

A partir da identificação dos constituintes do alcatrão vegetal, descrita por Carazza *et al.* (2000), verificou-se que alguns dos constituintes do alcatrão ocorrem naturalmente em diversos alimentos e podem ser utilizados como aditivos pois atuam como conservantes, corantes e flavorizantes nos alimentos (Tabela 1, p. 4).

Tabela 1- Alguns dos constituintes do alcatrão vegetal encontrados naturalmente em alimentos.

Nome da substância	"Flavor"	Ocorrência
Fenol	Fumaça	Café, cerveja, vinho, manteiga, leite, tomates
m-Cresol	Fumaça	Café, vinho, amendoim torrado, manteiga, leite, aspargos
4- Etilfenol	Madeira	Leite, molho de soja, amendoim torrado, tomates
Guaiacol	Fumaça, doce, queimado	Café, chá preto, manteiga, leite
4-Metilguaiacol	Doce, fenólico, baunilha	Defumados
4-Etilguaiacol	Fumaça, bacon	Defumados
Siringol	Fumaça, bacon	Defumados
Cicloteno	Caramelo, doce	Café
Maltol	Caramelo, doce	Cacau, café

Fonte: BELITZ *et al.*, (1999) modificado.

As diferentes características de cada fração estão diretamente relacionadas com a sua composição química. Por exemplo, a presença de ácido acético na fração destilada entre 105-180 °C (fração B) resulta em um acentuado "flavor" pungente. A fração C, que contém guaiacol e 4-etilguaiacol apresenta um "flavor" de bacon levemente adocicado. A fração D, constituída principalmente por siringóis, apresenta o "flavor" característico de bacon (CARAZZA *et al.*, 2000).

O maltol possui “*flavor*” intenso de caramelo, e pode ser usado para atribuir odor doce as essências, no qual é comumente usado como aditivo para aumentar a percepção de doçura em alimentos ricos em carboidratos. Assim como o maltol, o cicloteno também é utilizado como flavorizante potencializador do gosto doce. Estes possuem em sua estrutura a configuração enol-oxo plana, encontrada em substâncias com o “*flavor*” doce (Figura 1). O grupo hidroxila presente em sua estrutura química pode agir tanto quanto doador, quanto receptor de prótons, de maneira que este pode fazer ligações de hidrogênio, característica do sabor, além disso, o fator estereoquímico contribui para a ligação química com o receptor de sabor (DAMODARAN *et al.*, 2010).

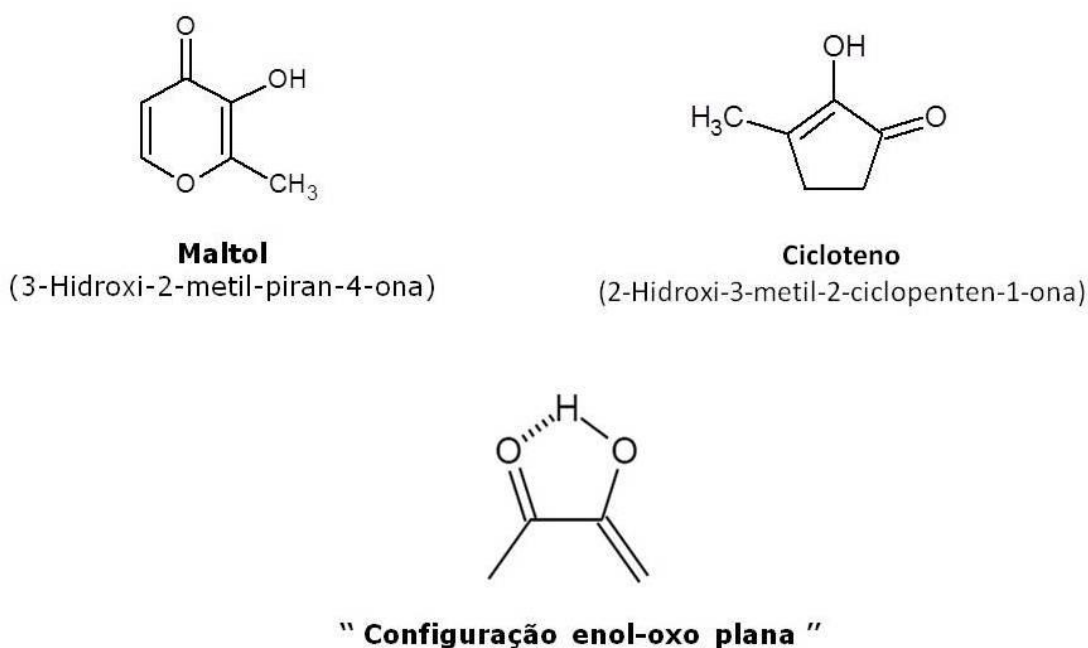


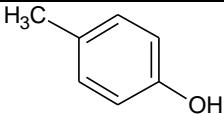
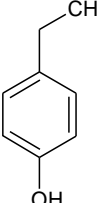
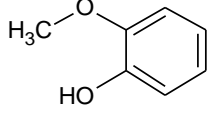
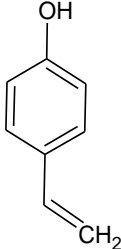
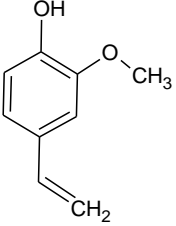
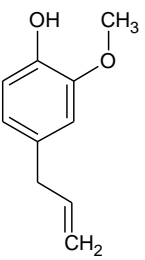
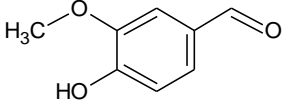
Figura 1- Maltol, cicloteno e a configuração enol-oxo plana na estrutura de substâncias com “*flavor*” caramelo.

Os compostos fenólicos são usados amplamente em carnes, peixes e também em bebidas alcoólicas, como uísque escocês e na manteiga que possuem pequenas quantidades de fenóis para o aprimoramento de seus aromas típicos. A fumaça gerada pela queima da madeira (pirólise da lignina) é usada no processo de enriquecimento de fenol em alimentos, onde vapores de fenol penetram no alimento (BELITZ *et al.*, 2009).

Os fenólicos podem ser sintéticos ou naturais, sendo que alguns podem ser encontrados naturalmente em alimentos (Tabela 2, p. 7). Em relação aos alimentos defumados eles são indispensáveis, pois são responsáveis tanto pelo “*flavor*” quanto pela cor, pois estes polimerizam formando pigmentos escuros (ANGELO *et al.*, 2007).

Os compostos carbonílicos podem ser responsáveis não apenas pelo sabor, mas também pela cor nos alimentos. Isto ocorre por meio da Reação de Maillard, onde estes compostos reagem com aminocompostos, formando meloidinas (polímeros escuros) (DAMODARAN *et al.*, 2010). O aroma típico do carne e do pão assado são exemplos de “*flavors*” produzidos pela reação de Maillard (BOBBIO *et al.*, 1992).

Tabela 2- Compostos fenólicos encontrados em alimentos.

Substância	Estrutura química	"Flavor"	Ocorrência
p-cresol		fumaça	Café, leite, amendoim torrado, espargos
4-etilfenol		amadeirado	Leite, molho de soja, amendoim torrado, tomate, café
guaiacol		Fumaça, ardente, doce	Café, leite, pão tostado, carne (frito)
4-vinilfenol		"harsh", fumaça	Cerveja, leite, amendoim torrado
2-metoxi-4-vinilfenol		cravo	Café, cerveja, maçã (cozida), espargos
eugenol		picante	Pasta de tomate, conhaque, ameixas, cerejas
vanilina		baunilha	Baunilha, rum, café, aspargos (cozido), manteiga

Fonte: BELITZ *et al.*, (2009) modificado.

2.2 O Aroma e seus constituintes

O aroma desempenha um papel importante na alimentação moderna, além disso, contribui enormemente para a aceitabilidade de um produto pelo mercado consumidor. A palavra "aroma" tem origem grega e pode ser traduzida como tempero. Atualmente pode ser definida como percepção do cheiro (BELITZ *et al.*, 2009).

A denominação "*flavor*" é mais abrangente, pois representa uma resposta integrada quando o alimento é consumido, ou seja, a interação do sabor, odor e a textura do alimento (DAMODARAN *et al.*, 2010).

Entre os diversos compostos constituintes, alguns são responsáveis apenas pelo gosto e geralmente não são voláteis à temperatura ambiente. Como estes componentes interagem apenas com os receptores das papilas gustativas, fornecem apenas percepções básicas: azedo, doce, amargo e salgado (BELITZ *et al.*, 2009). Outros componentes do "*flavor*" são responsáveis apenas pelo aroma, ou seja, são compostos voláteis que são percebidos pelos sítios receptores do tecido olfativo da cavidade nasal. Algumas substâncias são responsáveis por ambas sensações (BELITZ *et al.*, 2009).

Os compostos voláteis presentes no alimento compreendem um grande número de componentes, no entanto, em concentrações extremamente baixas (cerca de 10^{-15} mg kg⁻¹) (NIJSEN *et al.*, 1999). Entretanto, de todos os diversos tipos de componentes voláteis presentes, apenas uma parcela limitada realmente contribui para o aroma (BELITZ *et al.*, 2009). As substâncias químicas do aroma que são responsáveis por proporcionar ao alimento o seu "*flavor*" característico são chamados de "compostos de impacto", substâncias do alimento sem os quais não seria possível identificá-lo sensorialmente.

Como já foi dito anteriormente, as substâncias presentes no "*flavor*" consistem de ampla e diversificada classes de substâncias, alguns dos quais são altamente reativos e estão presentes em baixíssimas concentrações. Devido a esses fatores, encontram-se usualmente dificuldades em análises qualitativa e quantitativa, que envolvem a identificação dos componentes do "*flavor*", na descoberta de sua estrutura química e também na caracterização de suas propriedades sensoriais (BELITZ *et al.*, 2009).

Em particular, a análise de "flavor" é importante, pois funciona como um guia objetivo no processamento de alimentos, avaliando a adequação das etapas de processamentos individuais, na qualidade da matéria-prima, intermediários e produtos finais. Além disso, possibilita o desenvolvimento de estudos para a investigação do preparo de aromas como aditivos em alimentos.

Algumas das análises mais utilizadas para elucidar e estudar o aroma dos alimentos são: o isolamento do componente volátil, a diferenciação da substância do aroma dos outros componentes restantes da fração volátil por análises de diluição, a concentração seguida de identificação, a quantificação mediante cálculos do "valor do aroma", a simulação do aroma com base em resultados analíticos, entre outros (BELITZ *et al.*, 2009).

2.2.1 Aromas de Fumaça

Os constituintes dos aditivos aromatizantes podem ser divididos em substâncias responsáveis pela aromatização, chamada parte ativa, e a outra por substâncias que funcionam como suporte, que são os solventes (PORTO *et al.*, 2011).

O aroma natural são substâncias quimicamente definidas que apresentam propriedades sensoriais. Este pode ser obtido a partir de matéria-prima ou produto aromatizante natural por meio de um processo físico (NITZE *et al.*, 2001). O aroma sintético se distingue do natural, por ser obtido por processos químicos (PICCINI *et al.*, 2002).

Dependendo do tipo de matéria prima e/ ou processos de elaboração, os aromas de fumaça podem ser classificados como produto aromatizante natural ou produto sintético (PICCINI *et al.*, 2002). Entre os principais constituintes do aroma destaca-se o guaiacol, siringol, 4-metilguaiacol, 4-etilguaiacol, cicloteno e o maltol (Figura 2, p.10).

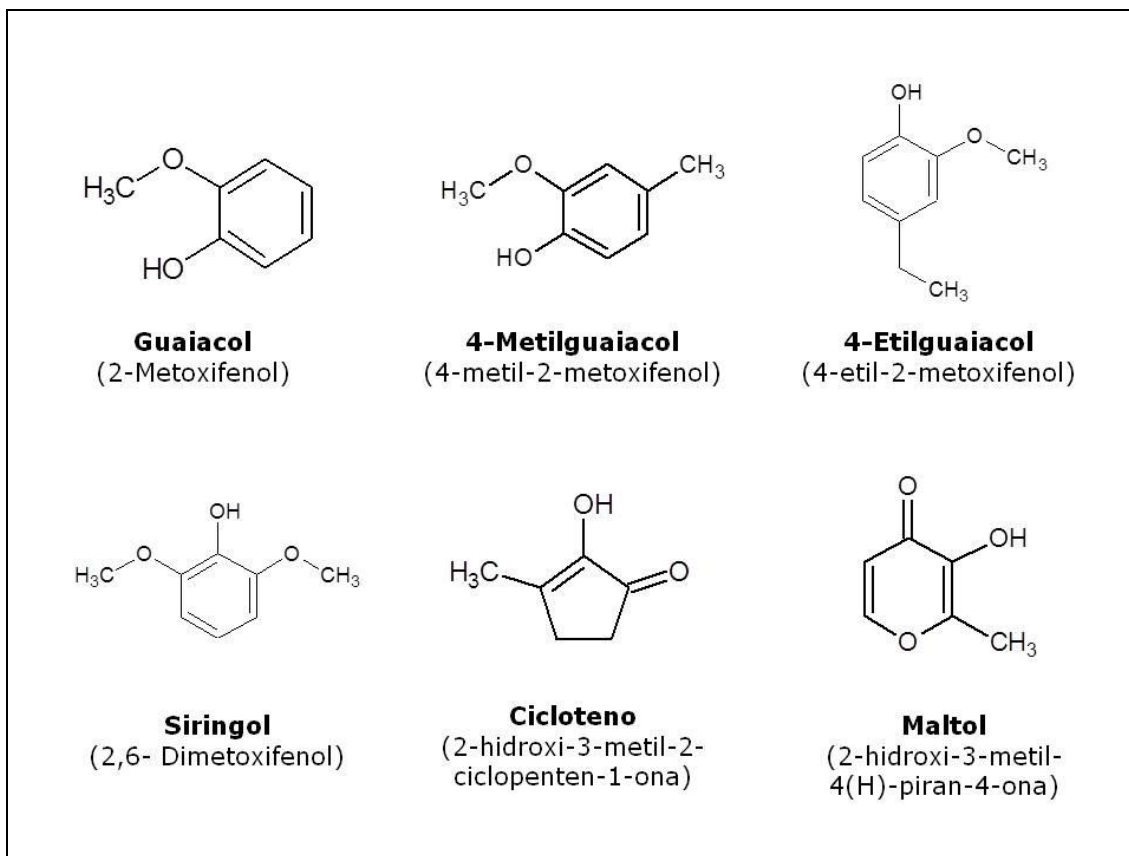


Figura 2- Principais constituintes do aroma.

O aroma de fumaça pode ser obtido na forma sólida ou na forma líquida. A aplicação do produto líquido é mais abrangente, podendo ser realizada por processo de imersão, que consiste em imergir o produto em salmoura juntamente com uma determinada concentração do aroma de fumaça, ou por atomização ou aspersão, que consiste em borrifar a fumaça líquida no alimento (COSTA *et al.*, 2008). Outra opção é a adição da fumaça líquida diretamente no alimento (CARAZZA *et al.*, 2000).

A vantagem da utilização da fumaça líquida é a sua ampla aplicação em diversos tipos de produtos, a uniformidade da defumação no produto, a facilidade de aplicação e as baixas concentrações de substâncias com potencial cancerígeno, o que é extremamente vantajoso em escala industrial, pois minimiza o impacto ambiental (PICCINI *et al.*, 2002).

A fumaça líquida é constituída majoritariamente por compostos carbonílicos, ácidos orgânicos e fenóis (Figura 3, p. 11). Os compostos carbonílicos são responsáveis primeiramente pela formação da cor e como componente secundário pelo sabor. Os ácidos orgânicos são diversos, sendo que o

principal deles é o ácido acético. Atuam na redução do pH superficial, na aceleração do processo de cura do alimento, e são responsáveis pela textura além de contribuir com gosto amargo. E por fim, os compostos fenólicos são os principais responsáveis pelo sabor de defumado. Estes podem substituir os antioxidantes sintéticos e atuarem como fortes agentes bactericidas e/ou bacteriostáticos. O principal deles é o siringol (2,6 dimetoxifenol) (DIONYSIO *et al.*, 2008).

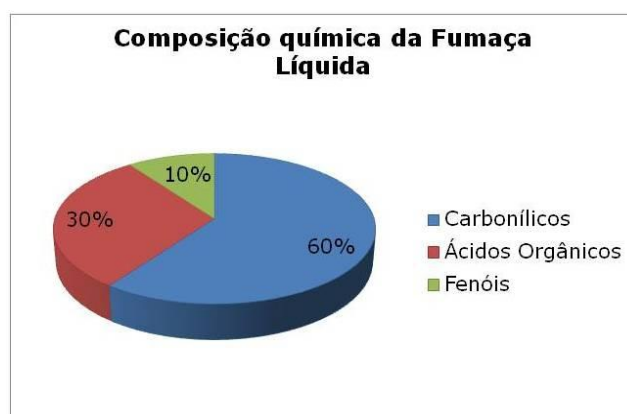


Figura 3- Composição da Fumaça líquida.

2.3 Alimentos Defumados

O processo de defumação é um método de conservação de alimentos, onde os agentes conservantes provenientes da queima da madeira aumentam o tempo de conservação do alimento além de agregar "flavor" ao produto (MOREIRA, 2011). Os processos de conservação dos alimentos baseiam-se na destruição total ou parcial dos micro-organismos capazes de alterar o alimento. Isto pode ser feito modificando e/ou eliminando fatores que ajudam na proliferação microbiana ou na adição de substâncias inibidoras do crescimento de micro-organismos (GAVA, 2007).

A conservação por defumação consiste no processo de desidratação, submetendo a superfície do alimento à secagem pelo calor e exposição do alimento à fumaça para incorporar os seus componentes. Carnes, queijos, peixes, frutos do mar e derivados são comumente submetidos a este processo.

Atualmente, o interesse pelo processo de defumação não está focado apenas ao efeito do conservante, mas também nas propriedades sensoriais, melhorando a aceitabilidade do produto pelo mercado consumidor (CARAZZA *et al.*, 2000).

O "*flavor*" é proveniente da fase vapor da fumaça, que é a fase que mais se deposita sobre o alimento. Deste modo, as condições ambientais, temperatura e o tempo de exposição são fatores que afetam o "*flavor*" diretamente (CAMARGO *et al.*, 2000).

Após o processo de defumação tradicional, o alimento adquire coloração e textura característicos, devido ao efeito secante da fumaça. A fumaça apresenta diversos constituintes, sendo possível a interação destes com os constituintes do alimento, levando à formação de outros compostos flavorizantes (CAMARGO *et al.*, 2000).

Um exemplo típico é o queijo defumado que, após sua produção, é submetido ao processo de defumação dentro de uma câmara fechada com temperatura controlada. Dessa forma, o produto adquire uma casca externa e "*flavor*" característico do processo (COELHO *et al.*, 2009).

Entretanto, na produção de alimentos pode ocorrer a formação de substâncias tóxicas e/ou a intensificação da toxicidade de algumas substâncias que já estão presentes (MARQUES *et al.*, 2009). Isto ocorre principalmente quando o produto é submetido a altas temperaturas, onde podem ser formados os HPA's, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, que são compostos com potencial cancerígeno (Figura 4, p.13). Estes compostos apresentam dois ou mais anéis benzênicos condensados, como por exemplo, o naftaleno, antraceno e pireno (CELINO *et al.*, 2006). Em função disso, os alimentos devem conter baixíssimas concentrações destas substâncias ou até mesmo não apresentar HPA's em sua constituição (NETTO *et al.*, 2000).

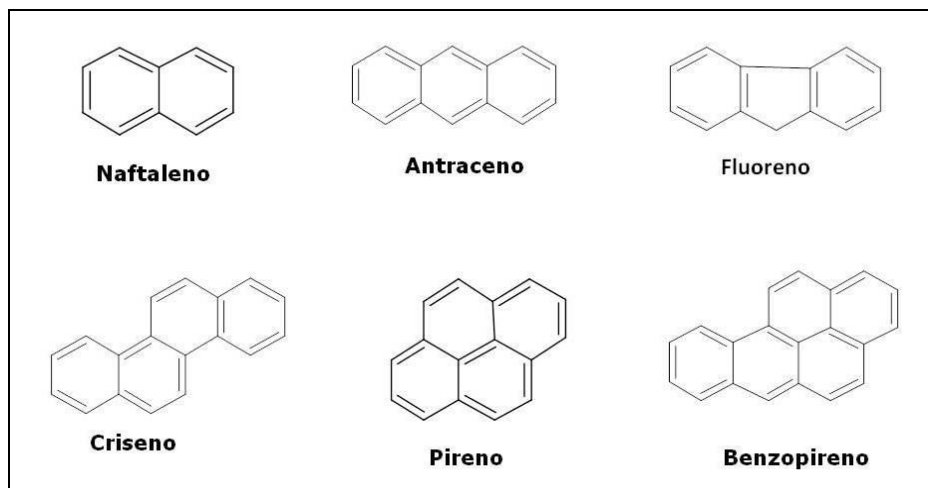


Figura 4– Estruturas químicas de alguns HPA's presentes em alimentos.

Devido a esses fatores, a defumação tradicional vem sendo substituída por aditivos que apresentam pouca quantidade de HPA's, mas que mantém as características de cor e "flavor" do alimento defumado (MARQUES *et al.*, 2009).

2.4 Perfil Químico

O delineamento da composição de compostos voláteis em alimentos é atualmente um assunto relevante devido aos problemas de qualidade do produto. A natureza da matriz do alimento pode afetar a concentração da composição volátil, provavelmente devido às interações entre os componentes da matriz e os compostos do aroma, o qual poderia afetar a volatilidade dos compostos nos alimentos e, conseqüentemente, a sua percepção pelo consumidor (RIU-AUMATELL *et al.*, 2011).

Outro fator que contribui para a sua relevância é o fato do perfil químico ser determinante no processamento de alimentos, na qualidade do produto, e na obtenção de novos aditivos alimentícios.

2.4.1 Preparo de amostras

Analisar quimicamente matrizes na forma bruta, não é o mais indicado, pois elas geralmente apresentam interferências e incompatibilidades com equipamentos analíticos. A técnica de amostragem é responsável por

selecionar uma fração presumivelmente representativa da amostra primária, de interesse para a identificação e quantificação dos analitos (VALENTE *et al.*, 2000).

O preparo de amostras é, portanto, empregado para solucionar tais problemas de amostragem. Além disso, tem a função de isolar e adequar os níveis de concentração dos analitos presentes de forma a obter um nível de limpeza da amostra que não comprometa a análise química. Também elimina interferentes para uma melhor sensibilidade e reprodutibilidade do instrumento analítico a ser utilizado (VALENTE *et al.*, 2000).

Na escolha da técnica de preparo de amostras deve-se levar em consideração o custo, o uso de solventes orgânicos e o número de etapas. A qualidade de um método analítico é determinada pela qualidade de suas etapas, bem como, seus erros experimentais (VALENTE *et al.*, 2000).

Dentre as diversas técnicas de preparo de amostras, as técnicas de microextração são as mais utilizadas em compostos com alta volatilidade e contornam desvantagens apresentadas por outros procedimentos. A Microextração em Fase Líquida (MEFL) foi introduzida por JEANNOT *et al.* em 1996 e consistia em uma gota de solvente extrator imiscível com água suspensa na ponta da agulha de uma microsseringa de vidro (VALENTE *et al.*, 2000).

Quando a fase extratora é um material sólido, esta é chamada de Microextração em fase sólida (MEFS). Esta técnica é particularmente interessante para Cromatografia Gasosa e pode ser aplicável a muitos tipos de analitos, facilitando o transporte do material extraído para o instrumento analítico (PAWLISZYN, 1997). Essa técnica será discutida na próxima seção.

2.4.2 Microextração em Fase Sólida

A técnica de Microextração em Fase Sólida (em inglês *SPME, Solid Phase Microextraction*) é uma microtécnica onde os processos de extração e pré-concentração de analitos ocorrem numa escala dimensional menor em relação às demais técnicas (VALENTE *et al.*, 2000).

A MEFS foi introduzida por Pawliszyn no início da década de 90 (CRYSTAL *et al.*, 1990) como alternativa as outras técnicas de extração empregadas

anteriormente e com o objetivo de facilitar o preparo das amostras (SILVA, 2005). Primeiramente esta técnica foi aplicada a diversas amostras aquosas (CRYSTAL *et al.*, 1992), sendo posteriormente aplicada na extração e pré-concentração de analitos em "headspace" (ZHANG, 1993), apresentando melhores resultados do que os métodos convencionais realizados na época (MACGILLIVRAY, 1994).

Este método apresenta vantagens por dispensar o uso de solventes orgânicos, apresentar um alto poder de concentração, e ainda possui um número reduzido de etapas, pois associa os procedimentos de extração, concentração e introdução de amostra no instrumento analítico em apenas duas etapas (LUZ, 2006). A MEFS ainda apresenta vantagens de minimizar a perda de analitos voláteis e de exigir pequena quantidade de amostra (BIAJOLI, 2008).

A extração em MEFS ocorre basicamente quando uma fibra de sílica fundida recoberta com a fase extratora é exposta à amostra, ou no seu "headspace", extraíndo os compostos a se analisar. Realizada a extração, a fibra é retirada do recipiente que contém a amostra e inserida no injetor de um Cromatógrafo a Gás, onde os analitos são termicamente desorvidos sob fluxo do gás de arraste e carregados para a coluna cromatográfica (VALENTE *et al.*, 2000).

A aplicação desta técnica é consideravelmente ampla, podendo abranger áreas como análise ambiental e de solos, água, alimentos, produtos naturais e farmacêuticos, amostras gasosas, análise clínica e forense (VALENTE *et al.*, 2000).

2.4.2.1 Descrição do Sistema MEFS

O dispositivo básico de MEFS consiste em uma fibra de sílica fundida, com aproximadamente 10 mm de uma das extremidades recoberto com um filme fino de polímero, que pode ser de polidimetilsiloxano (PDMS), poliácrlato (PA) ou carbowax (C_{wx}), ou de um sólido adsorvente, como o carvão ativado microparticulado (Carboxen), com 100 mm de comprimento e diâmetro de 110 a 160 μm . A cobertura com o material sorvente tem espessuras que variam de 7 a 100 μm e volumes de 0,03 a 7 μL . (CARASEK, 2002).

As fibras de MEFS são bastante frágeis e, devido a este fator, são montadas no interior de uma agulha hipodérmica, com diâmetro externo de 0,56 mm (VALENTE *et al.*,2000).

Dessa forma, o aplicador comercial é constituído da fibra de MEFS, uma agulha de aço inoxidável, septo de silicone, mola, aplicador e êmbolo (Figura 5).

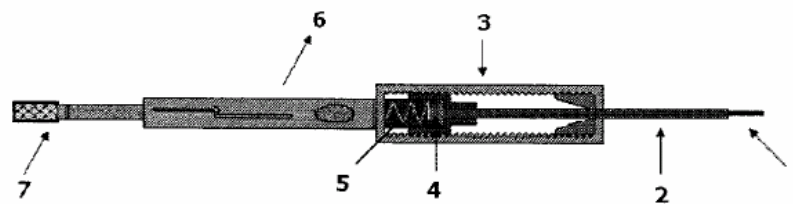


Figura 5 - Aplicador comercial utilizado em MEFS. 1 = fibra de MEFS; 2 = agulha de aço inoxidável; 3 = corpo de aplicador; 4 = septo de silicone; 5 = mola; 6 = aplicador; 7 = êmbolo.

Fonte: AUGUSTO *et al.* (2002).

O aplicador comercial utilizado em MEFS é reutilizável, pois a fibra pode ser facilmente trocada (AUGUSTO *et al.*, 2002). Para se utilizar o aplicador pressiona-se o êmbolo e tensiona-se a mola, dessa forma a fibra será exposta ao ambiente. Após o uso, a fibra deve ser retraída para o interior da agulha hipodérmica, para evitar danos mecânicos e contaminação pelo ambiente (Figura 6).

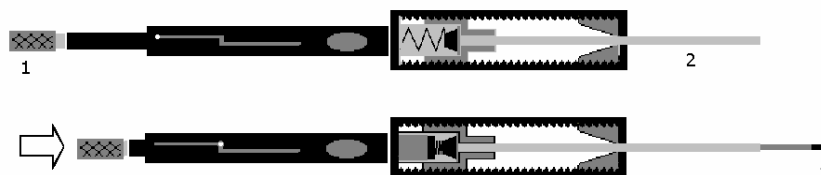


Figura 6 - Representação de um aplicador para MEFS, com a fibra retraída (acima) e exposta (desenho inferior). 1= êmbolo; 2= agulha de aço inoxidável; 3= fibra de MEFS.

Fonte: VALENTE *et al.* (2000).

Como a fibra é constituída de material sorvente, esta apresenta algumas limitações como, por exemplo, quanto à faixa de temperatura e restrição de alguns solventes orgânicos. É valido destacar o risco de contaminação por substâncias do meio, quando expostas ao ambiente (AUGUSTO *et al.*, 2002).

2.4.2.2 Operação básica em MEFS

A operação básica em MEFS consiste na perfuração do septo da tampa do frasco que contém a amostra com a agulha de aço inoxidável, em seguida pressiona-se o êmbolo, expondo a fibra ao ambiente no interior do frasco. Decorrido um determinado tempo, tempo de equilíbrio, os analitos são sorvidos na fibra. Então retrai-se a fibra e retira-se a agulha do frasco da amostra. A próxima etapa consiste na perfuração do septo do injetor de um Cromatógrafo à Gás (CG) com a ponta da agulha hipodérmica, que contém a fibra com os analitos sorvidos, na qual pressionando o êmbolo e expondo a fibra ao interior do injetor do CG o filme fino de sorvente se aquece e os analitos são dessorvidos termicamente e arrastados pelo gás de arraste para a coluna cromatográfica para separação (Figura 7). Por fim, a fibra é retraída e o aplicador é retirado do injetor, podendo ser utilizado novamente (SILVA, 2005).

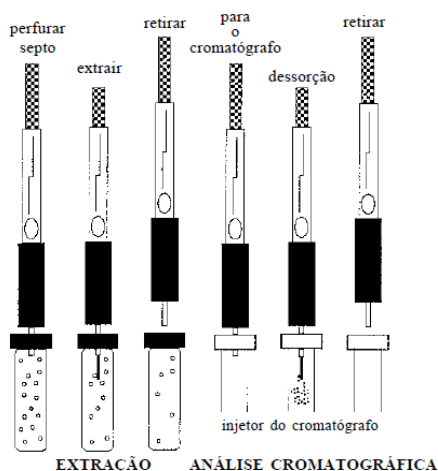


Figura 7 - Operação básica em MEFS: Extração dos analitos pela fibra e dessorção dos analitos para o cromatógrafo.

Fonte: AUGUSTO *et al.* (2002).

2.4.2.3 Modos de extração em MEFS e Princípio de Operação

Os modos de extração *via* MEFS são a extração direta e o "headspace". Na extração direta, a fibra extratora é inserida diretamente em uma amostra líquida. Este modo é aconselhável para analitos pouco voláteis e possui limitações quanto à possibilidade de sorção de interferentes, como substâncias de alta massa molecular que podem diminuir a vida útil da fibra.

No segundo modo, extração pelo "headspace", a fibra é exposta somente na fase de vapor em contato com a amostra. Dessa forma, os analitos passam para a fase vapor onde são sorvidos na fase estacionária. (LUZ, 2006). A extração do "headspace" é aconselhável para compostos de alta e média volatilidade. Este modo protege o recobrimento da fibra de danos causados por compostos de altos pesos moleculares e outros interferentes (Figura 8) Além disso, esta extração facilita modificações da matriz, como adição de ácidos ou bases, sem danificar a fibra (BIAJOLI, 2008).

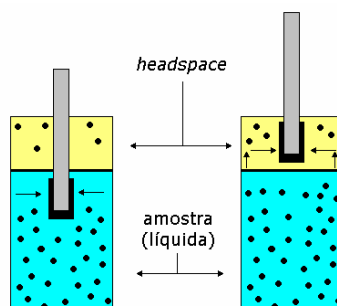


Figura 8 - Modos de operação de MEFS: extração direta (esquerda) e extração no "headspace" (direita).

Fonte: PAWLISZYN (1997).

O princípio da técnica é a distribuição do analito entre a fase extratora, ou seja, as moléculas do analito tem que se deslocar da matriz e penetrar no recobrimento da fibra. Assim, mediante processo de transferência de massa estabelece-se um equilíbrio de partição (ou de adsorção) do analito entre a fibra e o meio que a envolve (VALENTE *et al.*, 2000).

2.4.2.4 Aspectos que influenciam a eficiência de extração

a) Fase Extratora

A maioria das fibras para MEFS foram desenvolvidas para o uso em CG. Os polímeros mais utilizados nas fibras comerciais são o polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), divinilbenzeno (PDMS/DVB), Carbowax (C_{wx}) e Carboxen (C_x), que é um sólido adsorvente.

Dentre estes, pode-se destacar o PDMS que resiste a altas temperaturas. A fibra de PA é aplicável a compostos polares e requer tempos de extração muitas vezes maiores em relação ao PDMS. A Tabela 3 apresenta algumas fibras disponíveis comercialmente e suas aplicações mais usuais.

Tabela 3 - Fibras de MEFS para Cromatografia Gasosa.

Tipo	Composição Química	ΔT°C	Aplicação sugerida
Não-polares	Polidimetilsiloxano (PDMS)	200-270°C	Compostos apolares
Polares	Poliacrilato (PA)	220-310°C	Voláteis alta/ média polaridade
	Carbowax/ divinilbenzeno (CW-DVB)	200-260°C	Voláteis e não voláteis de baixa à alta polaridade.
Bi-polares	PDMS-DVB	200-270°C	Voláteis e não voláteis de baixa à alta polaridade.
	Carboxen-PDMS	—	Voláteis

Fonte: VALENTE *et al.* (2000) modificado.

b) Agitação da Amostra

A agitação magnética é utilizada no preparo de amostras por MEFS e facilita a transferência de massa da amostra para a fibra. Além disso, os resultados apresentam melhor precisão e o tempo de extração é consideravelmente reduzido (PAWLISZYN, 1997).

c) *Força Iônica*

A adição de eletrólitos fortes à amostra minimiza a solubilidade de compostos pouco polares forçando-os a passar à fase de vapor e também para a fibra. Entretanto, isso pode ser desfavorável para compostos muito polares, pois sua atividade na solução é proporcional à força iônica (PAWLISZYN, 1997).

2.4.3 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

A cromatografia é um método contemporâneo que ganhou relevância por volta de 1906, pelo botânico russo Mikhail S. Tswett, ao descrever a separação dos componentes de extratos de folhas. A partir daí, surgiram diversos trabalhos que, associados aos avanços tecnológicos, possibilitaram um grande desenvolvimento e aplicações em diversas áreas (ETREE, 2000).

A cromatografia gasosa por sua vez é uma das técnicas mais empregadas em análises qualitativas e quantitativas, pois permite separar, identificar e determinar os componentes químicos em misturas complexas com alta resolução. Esta técnica é versátil permitindo combinações entre fases móveis e estacionárias. Entretanto, apresenta limitações quanto ao tipo de amostra, no qual é desejável ao analito ser volátil e termicamente estável (SEWELL *et al.*, 1988).

A Cromatografia Gasosa pode ser definida como um método físico-químico de separação, onde os constituintes de uma amostra vaporizada são separados através de uma coluna em função da migração diferencial dos seus componentes, ou seja, esta técnica é baseada na partição entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida contida dentro da coluna (SKOOG *et al.*, 2006).

O procedimento consiste na vaporização da amostra, que é em seguida, injetada na cabeça da coluna cromatográfica. A eluição é feita por um fluxo de fase móvel gasosa e inerte, ou seja, a fase móvel não interage com as moléculas do analito, apenas transportando-os através da coluna. A temperatura da coluna é uma variável importante para se obter um bom resultado.

A Figura 9 (p.22) apresenta os componentes básicos de um Cromatógrafo Gasoso acoplado à Espectrometria de massas.

As colunas em cromatografia podem ser recheadas, tubulares abertas ou capilares, sendo que esta última apresenta maior eficiência. Dessa forma a coluna encontra-se em um forno termostaticado, sendo que a temperatura ótima da coluna depende do ponto de ebulição da amostra e do grau de separação requerido.

Os gases utilizados como fase móvel possuem alta pureza e devem ser inertes em relação à fase estacionária. Os mais utilizados são hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2) e o hélio (He).

A injeção da amostra é feita através de microsseringas ou válvulas de amostragem. Esta influencia no espalhamento das bandas e na resolução, onde a injeção lenta ou de amostras volumosas não é desejável.

Diversos detectores têm sido empregados em cromatógrafos a gás, dentre estes destaca-se a Espectrometria de Massas (CG-EM). O Espectrômetro de Massas mede a razão massa/carga (m/z) de íons que são produzidos pela amostra. Dessa forma, as moléculas da amostra que estão na forma de vapor entram no espectrômetro de massas pelo sistema de entrada sob vácuo, para manter a pressão baixa.

No espectrômetro de massas, as moléculas da amostra são ionizadas por uma fonte de ionização, onde as ligações químicas das moléculas são quebradas produzindo fragmentos, que também podem ser ionizados. Deste modo, o analisador seleciona os íons de acordo com seus valores m/z , gerando um gráfico contendo a intensidade do sinal gerado pelo íon *versus* m/z que é produzido pelo sistema de dados. O espectrômetro possui diversas vantagens, pois possibilita a identificação imediata das substâncias presentes na amostra, amplo limite de detecção e aplicabilidade em diversas espécies de amostras.

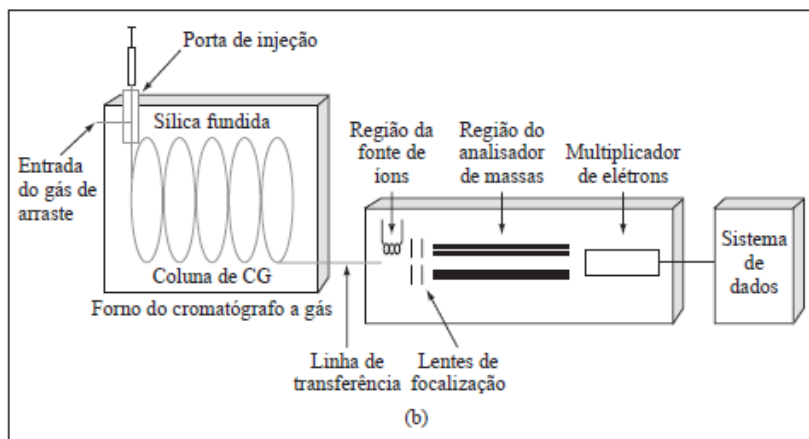


Figura 9- Esquema de um instrumento GC-MS típico.

Fonte: SKOOG *et al.*, 2006.

2.4.4 Técnicas espectroscópicas

As diversas técnicas espectroscópicas existentes podem ser utilizadas para uma série de finalidades em variadas áreas. Dessa forma, a espectroscopia possibilita conhecer as estruturas atômicas que formam os materiais por meio de medidas do espectro de absorção ou emissão de radiação pela matéria. Na próxima seção abordaremos as técnicas espectroscópicas na região do Infravermelho e Ultravioleta.

2.4.4.1 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é largamente utilizada na indústria e na pesquisa, pois é uma técnica que possui vantagens relacionadas à rapidez de análise, confiabilidade nos resultados e baixo custo. Porém, para a elucidação estrutural das substâncias químicas, deve-se utilizar a associação com outras técnicas complementares (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

Dentre as aplicações da técnica de espectroscopia no infravermelho podemos destacar: identificação de funções orgânicas existentes em substâncias químicas diversas ou para investigar a composição de uma mistura de compostos. Esta técnica espectroscópica produz espectros de absorção ou de transmissão, quando um feixe de luz na região do infravermelho espectro eletromagnético (Figura 10, p. 23) incide sobre a

amostra e a quantidade de energia absorvida é registrada, determinando as frequências absorvidas por esta, medindo assim o quanto de cada comprimento de onda (ou frequência) da radiação eletromagnética incidente é absorvida ou transmitida. A análise é realizada ao longo de uma faixa de comprimentos de onda, normalmente a região compreendida entre 4000-400 cm^{-1} para amostras contendo substâncias orgânicas (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

O princípio teórico da espectroscopia no infravermelho se baseia nos movimentos de estiramento e deformação das ligações químicas nas substâncias, os quais apresentam frequências de vibração específicas e correspondem a níveis de energia da molécula, denominados níveis vibracionais. Dessa forma, de acordo com a energia irradiada, a luz será ou não absorvida. Para ocorrer absorção na região do infravermelho a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante a vibração, que pode ocorrer de diversos modos (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

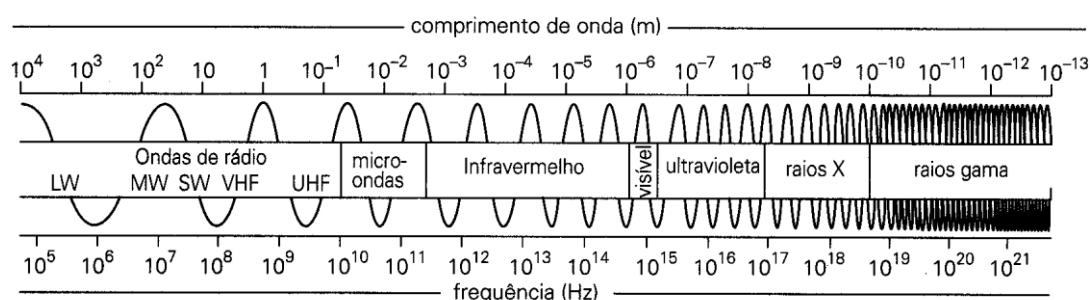


Figura 10 - Espectro eletromagnético.

Fonte: PORTUGUAL (2013) modificado.

2.4.4.2 Espectroscopia no Ultravioleta

Esta técnica analítica é amplamente utilizada para determinações de compostos orgânicos em diversas áreas, mas, no caso das substâncias orgânicas, é limitada aos sistemas conjugados, sendo que a absorção molecular na região do ultravioleta e do visível do espectro depende da estrutura eletrônica da molécula. O seu princípio teórico básico está relacionado com a absorção de energia que é quantizada e conduz a

transição dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia (estado excitado) (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

O instrumento utilizado é denominado espectrofotômetro, no qual a amostra é inserida no caminho óptico do aparelho. Deste modo, a luz ultravioleta ou visível passa através da amostra em uma faixa ou em um determinado comprimento de onda. O instrumento então mede a quantidade de luz que foi absorvida pela amostra e gera-se o espectro no UV-Vis (Figura 11) (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

O espectro no ultravioleta é basicamente um gráfico de comprimentos de onda ou de frequências *versus* a intensidade de absorção, que pode ser absorbância ou transmitância. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm com energias que variam de 150 a 72 kcal mol⁻¹, e a região do visível entre 400 a 800 nm com energia de 72 a 36 kcal mol⁻¹ (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

Como foi dito anteriormente, a absorção da região visível e ultravioleta depende do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes, devido a este fato o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

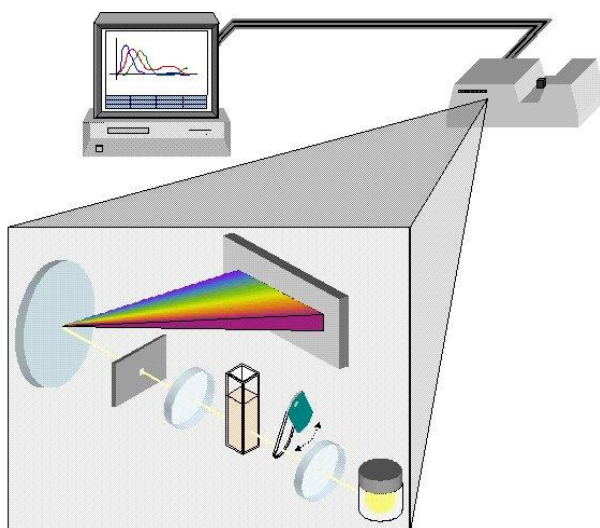


Figura 11 - Esquema de um tipo de espectrofotômetro de Ultravioleta-Visível.

Fonte: DA SILVA (2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

a) Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas:

Todas as análises foram feitas no Cromatógrafo a Gás *Agilent GC 7890* com Detector de Massas *Agilent MSD 5975C*. Coluna cromatográfica *HP-5MS*, (5%-Fenil)-metilpolisiloxano, (30 m de comprimento, 0,250 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura do filme). Utilizou-se hélio como gás de arraste.

b) Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível: Utilizou-se o modo *Scan* com varredura de 200 até 700 nm no Espectrofotômetro UV-Vis - Modelo *Cary 50*, com o auxílio do programa de processamento de dados "*CaryWinUV*".

c) Espectroscopia na região do Infravermelho: As análises foram realizadas no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} no Espectrofotômetro Shimadzu modelo *IR Prestige-21*, com o auxílio do acessório *ATR* e programa de processamento de dados "*IRSolution*".

d) MEFS: Suporte para fibra (Sulpeco), Fibras recobertas com 85 µm de poliacrilato (PA) conectada a um aplicador 57330-U (Sulpeco Analytical-EUA). As fibras foram condicionadas previamente segundo as instruções do fabricante.

c) Solventes: Acetona P.A. e Diclorometano P.A. (Vetec, Rio de Janeiro – RJ/ Brasil) e Metanol Ph Eur (Merck KGaA) foram utilizados sem tratamento prévio.

d) Amostras: Seis amostras de aroma natural de fumaça denominadas 100, 110, 120, 130, 140 e 150. Duas amostras de aroma de fumaça comercial denominadas 200 e 300. Analisaram-se amostras de Queijo Defumado Holandês proveniente do Mercado Central-BH da marca **A**, Molho "*Barbecue*" da marca **B** e Pipoca de micro-ondas sabor bacon da marca **C**.

e) Outros: Frascos de vidro de 10 e 40 mL com fundo reto, com septos de teflon e lacres de alumínio (Samavidros), vials de 1,5 e 20,0 mL (Agilent), pipeta automática 10 µL, 100 µL e 5 mL (Eppendorf Research plus), termômetros graduados de -10 °C a 150 °C

(Incoterm), agitador magnético com aquecimento (IKA HS 7), balões volumétricos 10 mL (Samavidros), cubeta de quartzo, espátula de metal e algodão.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparo de amostra

Anteriormente à análise por Cromatografia Gasosa, realizou-se dois modos diferentes de preparação da amostra. A primeira foi a Microextração em fase sólida (MEFS) e a segunda foi o preparo convencional de solução. Realizou-se esta técnica para todas as oito amostras de aromas de fumaça.

3.2.1.1 Microextração em fase sólida (MEFS)

Previamente, realizou-se análises da fibra (branco) de modo a verificar a eficiência da etapa de dessorção e do método de análise utilizado. Comparando-se os cromatogramas das amostras e do branco através da sobreposição dos gráficos.

A operação em MEFS consiste basicamente em duas etapas. Primeiramente colocaram-se 5,0 mL de amostra líquida em um frasco de vidro, e para amostra sólida mediu-se 5,0 g. Submeteu-se a amostra a 60 °C e 340 rpm para o equilíbrio líquido-vapor fosse novamente atingido. Estabeleceu-se um tempo de equilíbrio de 5 minutos.

Utilizando o modo de extração "headspace", perfurou-se o septo do frasco da amostra e pressionou-se o êmbolo, expondo a fibra de sílica fundida recoberta com fase sorvente poliacrilato (PA) durante 5 minutos. Após a sorção, retraiu-se a fibra, retirando a mesma do frasco da amostra.

Na segunda etapa, perfurou-se o septo do injetor do CG-EM com a ponta da agulha hipodérmica contendo os analitos sorvidos, pressionou-se então o êmbolo expondo a fibra ao interior do injetor do CG-EM. Após 3 minutos de dessorção, a fibra foi retraída e retirada do injetor, sendo possível sua reutilização.

Realizou-se esta técnica para todas as amostras de aromas de fumaça e alimentos defumados.

3.2.1.2 Preparo de solução

Mediu-se 30 μL de amostra de aroma de fumaça para 1 mL de solução, utilizando metanol como solvente, em seguida lacrou-se o *vial* de 1,5 mL e submeteu-se à análise cromatográfica.

Realizou-se este procedimento para todas as amostras de aromas de fumaça.

3.2.2 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

Para todas as análises cromatográficas identificaram-se os compostos químicos mediante tratamento dos dados na estação de trabalho *ChemStation*, com o auxílio da biblioteca (*NIST11/2011/EPA/NIH*) e por comparações entre espectros de massas de substâncias padrões.

As condições cromatográficas variou-se de acordo com o tipo de técnica de preparo de amostra utilizado.

3.2.2.1 Microextração em fase sólida (MEFS)

As condições cromatográficas para a análise das amostras preparadas por procedimentos convencionais de MEFS foram: programação de temperatura da coluna: 50 °C (isoterma 1 min), rampas de 5 °C min^{-1} até 70 °C, 3 °C min^{-1} até 130 °C, 10°C min^{-1} até 200 °C, e 20 °C min^{-1} até 250 °C; Detector: 250 °C; Injetor: 225 °C; Modo split 100:1 e vazão de gás de arraste (He): 1,4 psi.

3.2.2.2 Preparo de solução

O programa de temperatura para as análises das amostras preparadas em solução foram: 50 °C (isoterma 1 min), rampas de 3 °C min^{-1} até 130 °C, 10 °C min^{-1} até 200 °C, 20°C min^{-1} até 280 °C.; Detector: 280 °C; Injetor: 225 °C; Modo split 100:1 e vazão de gás de arraste (He): 1,4 psi.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Perfil Químico de Aromas de Fumaça

4.1.1 Caracterização por espectroscopia no Infravermelho

Os aromas de fumaça são constituídos basicamente por compostos carbonílicos, fenólicos e ácidos orgânicos (CARAZZA *et al.*, 2000). Realizaram-se, então, as análises de dois tipos de aromas líquidos, os naturais e os comerciais, com o objetivo de visualizar com os principais grupos funcionais presentes em cada amostra.

4.1.1.1 Amostra aroma de fumaça 100

O espectro no infravermelho da amostra 100 (Figura 12) indicou a provável presença de fenóis pelas absorções em 3587 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ O-H) e 1240 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C-O), e compostos carbonílicos pelas absorções em 3400 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ O-H), 1716 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=O) e 1215 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C-O), de acordo com a literatura (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). Dessa forma, o perfil do espectro sugere-se a presença significativa de fenóis e compostos carbonílicos.

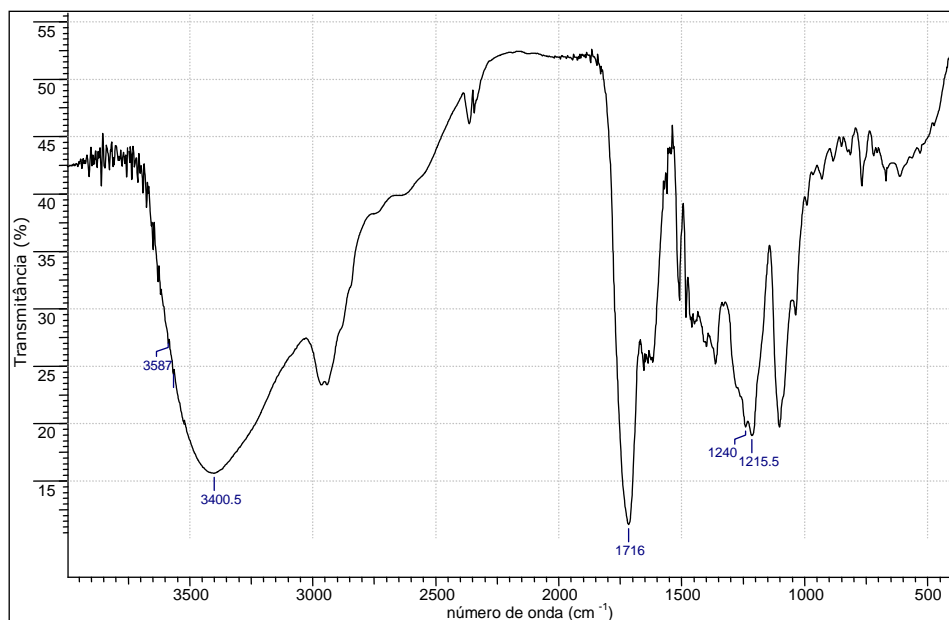


Figura 12 – Espectro de Infravermelho da amostra 100.

4.1.1.2 Amostra aroma de fumaça 110

No espectro no infravermelho da amostra 110 (Figura 13) observa-se a banda referente à absorção na ligação da hidroxila muito pronunciada e estreita, 3648 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ O-H), sugerindo abundância de compostos fenólicos. As absorções em 3412 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ O-H) e 1664 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=O) indicam a provável presença de compostos carbonílicos, juntamente com a absorção em 1275 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C-O).

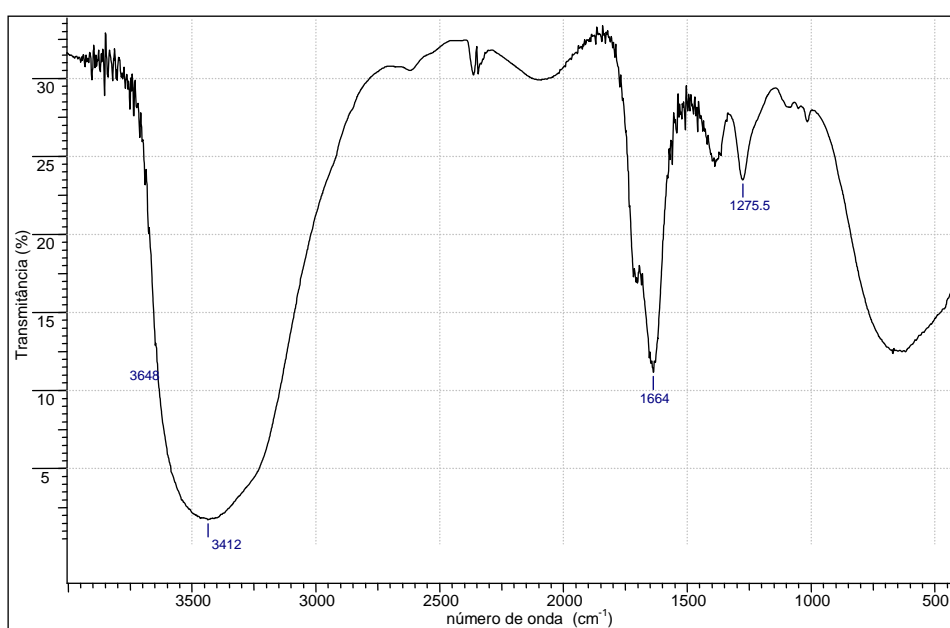


Figura 13 – Espectro de Infravermelho da amostra 110.

4.1.1.3 Amostra aroma de fumaça 120

O espectro da amostra 120 (Figura 14) apresenta bandas de absorção em 3389 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ O-H), e 2963 , 2938 e 2843 cm^{-1} , bandas de estiramento de ligação C-H (CH_3 , CH_2) e suas respectivas bandas de deformação angular, nas absorções 1464 e 1360 cm^{-1} . A absorção em 1713 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=O) indica a presença de ácidos carboxílicos. Em 1614 , 1515 e 1464 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=C) indicam a presença de compostos aromáticos. Observa-se, portanto, a presença não apenas de fenóis, mas também de compostos carbonílicos e ácidos.

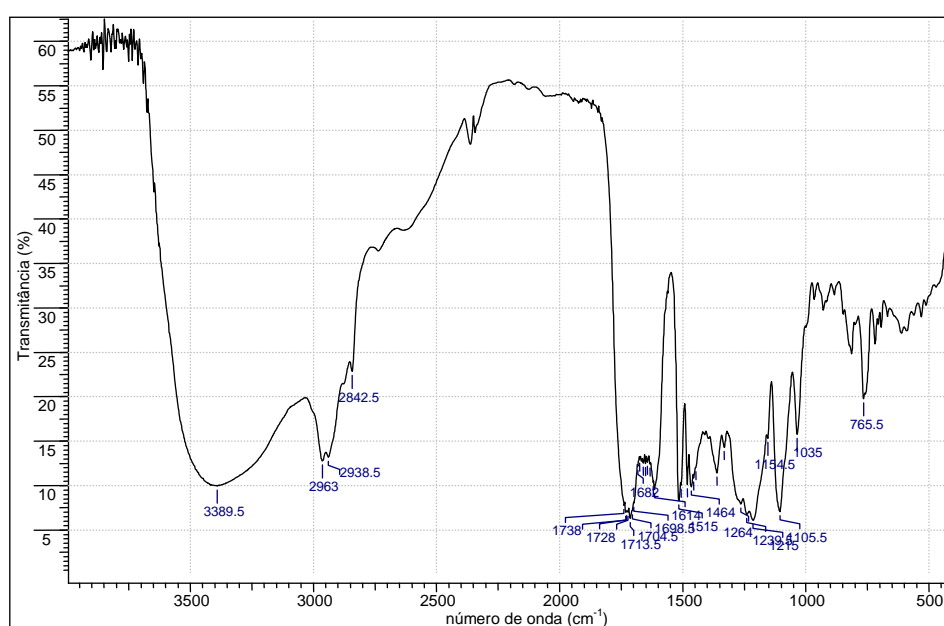


Figura 14 – Espectro de Infravermelho da amostra 120.

4.1.1.4 Amostra aroma de fumaça 130

O espectro no infravermelho (Figura 15) da amostra 130 é semelhante ao da amostra 120 (p.30), apresentando uma banda larga e característica de ($\bar{\nu}$ O-H) em 3390 cm^{-1} e outra intensa em 1214 cm^{-1} indicando estiramento ($\bar{\nu}$ C-O), confirmando a provável presença de compostos fenólicos. As absorções em 2962 , 2938 , 2873 e 2841 cm^{-1} indicam estiramentos de ligações C-H (CH_3 , CH_2) e suas deformações são observadas em 1464 e 1455 cm^{-1} . A absorção em 1712 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=O), em 1614 , 1506 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=C) sugere a presença de compostos carbonílicos. Portanto, observa-se a provável presença de compostos fenólicos e carbonílicos.

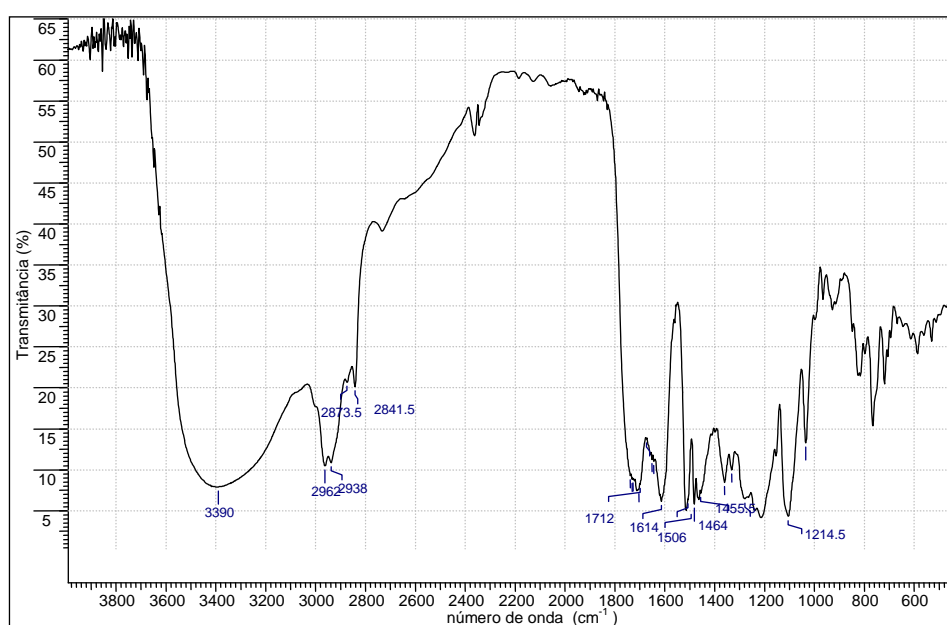


Figura 15– Espectro de Infravermelho da amostra 130.

4.1.1.5 Amostra aroma de fumaça 140

O espectro no infravermelho da amostra 140 (Figura 16) indicou absorções em 3390 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ O-H), sugerindo a presença de fenóis. As absorções em 1732 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=O), indicam a provável presença de compostos carboxílicos. Observou-se também bandas de estiramento em 2962 e 2939 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C-H), 1614 e 1515 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=C) e 1239 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C-O), sugerindo assim um perfil de compostos fenólicos e carbonílicos.

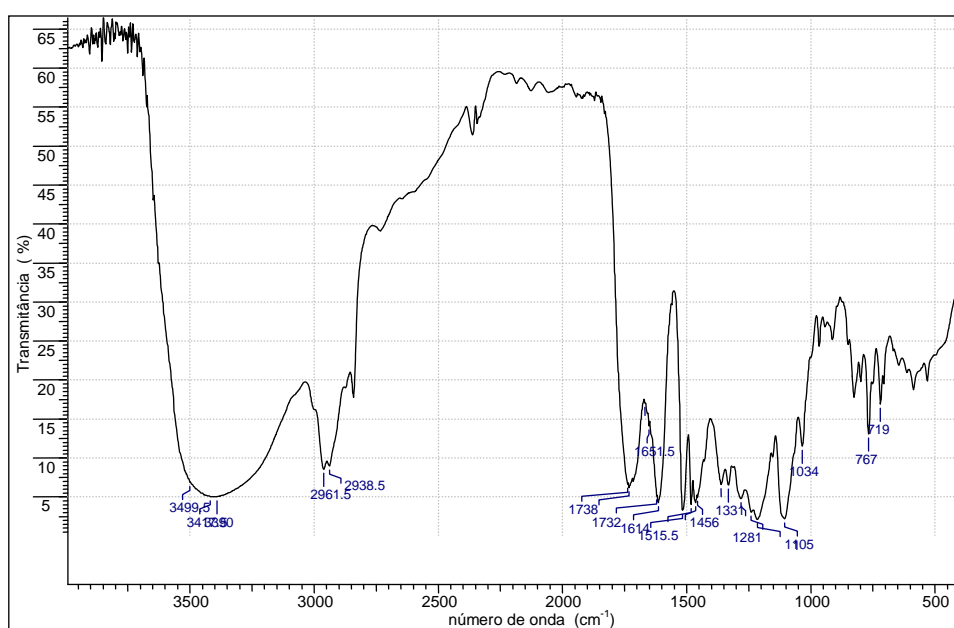


Figura 16 – Espectro de Infravermelho da amostra 140.

4.1.1.6 Amostra aroma de fumaça 150

No espectro no infravermelho para a amostra 150 (Figura 17), observou-se absorções em 3560 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ O-H) e 1214 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C-O) sugerindo a presença de fenóis. As absorções em 3414 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ O-H), 1704 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=O), indica a provável presença de compostos carbonílicos. Observou-se também absorções em 2962 , 2938 , 2842 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C-H), 1614 e 1514 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=C). Dessa forma, sugere-se que esta amostra apresenta compostos fenólicos e carbonílicos.

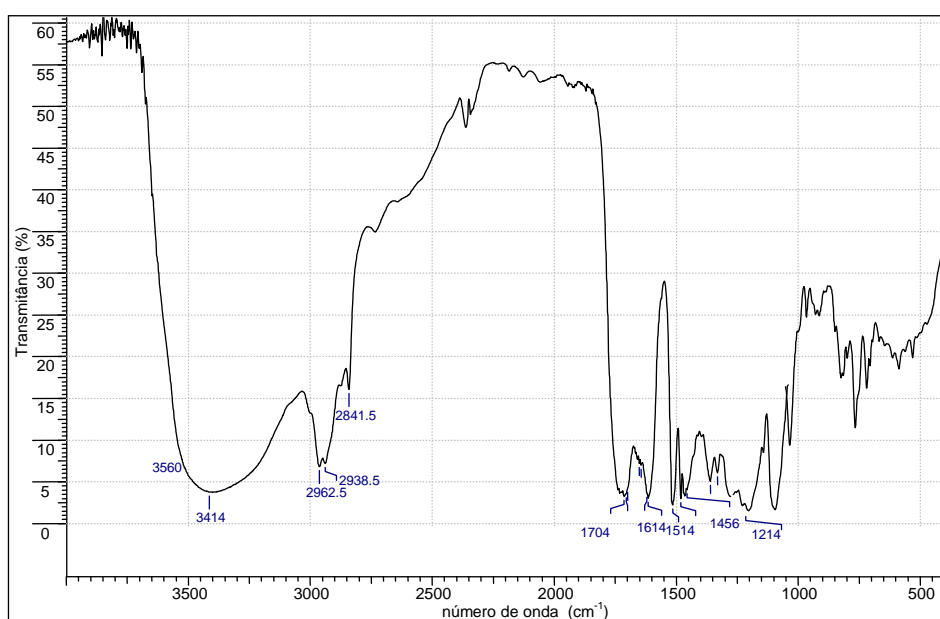


Figura 17 – Espectro de Infravermelho da amostra 150.

4.1.1.7 Amostra aroma de fumaça comercial 200

O espectro no infravermelho da amostra comercial 200 (Figura 18) indicou a provável presença de fenóis pelas absorções em 3628 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ O-H) e compostos carbonílicos pelas absorções em 3411 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ O-H) e 1636 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=O). Observaram-se também bandas de deformação em 669 cm^{-1} (δ C-H). Dessa forma, o perfil do espectro sugere a presença de fenóis e compostos carbonílicos.

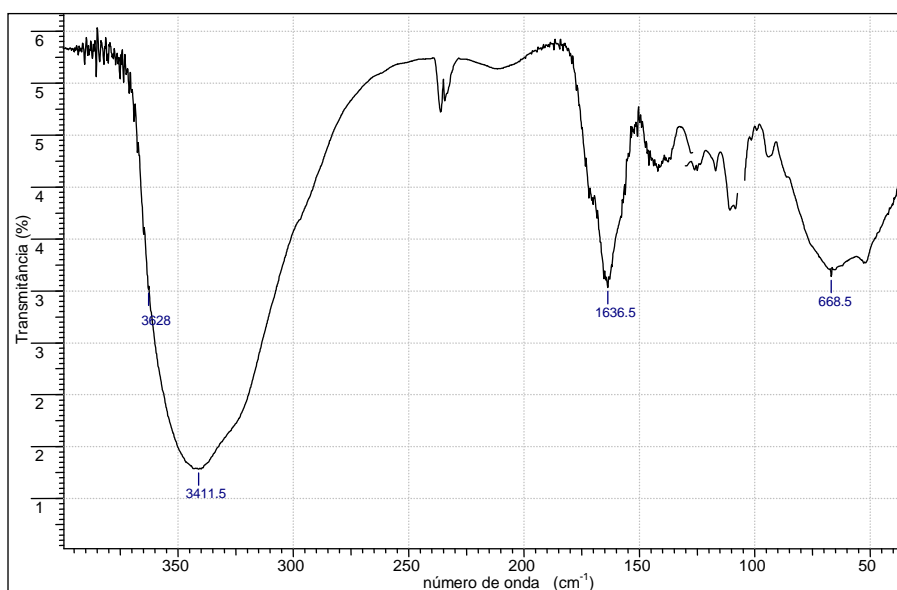


Figura 18 – Espectro de Infravermelho da amostra comercial 200.

4.1.1.8 Amostra aroma de fumaça comercial 300

O espectro no infravermelho da amostra comercial 300 (Figura 19) apresenta absorções em 3390 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ O-H), indicando a provável presença de fenóis. E a absorção em 1700 cm^{-1} ($\bar{\nu}$ C=O) sugere a presença de compostos carbonílicos.

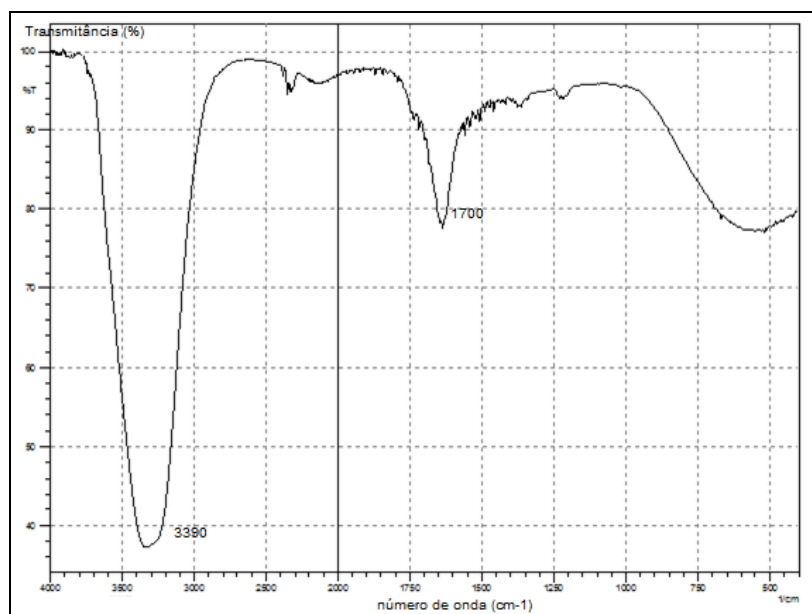


Figura 19– Espectro de Infravermelho da amostra comercial 300.

4.1.2 Caracterização por espectroscopia no Ultravioleta-visível

De acordo com a Figura 20, observa-se que os aromas de fumaça apresentam diversas colorações. Visando explorar essas diferenças realizou-se a análise das amostras por Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível. Entretanto, mediante comparação dos espectros obtidos, observou-se que estes apresentaram o mesmo perfil para todas as amostras (Anexo 7.2, p. 85-87).

Avaliando-se os resultados, concluiu-se que a caracterização utilizando a espectroscopia na região do ultravioleta-visível não forneceu informações relevantes ao presente trabalho.

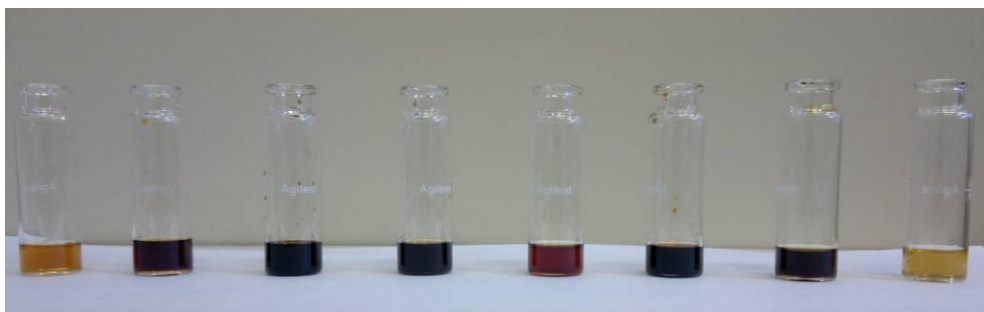


Figura 20 - Amostras de aromas de fumaça naturais e comerciais respectivamente.

4.1.3 Caracterização por Cromatografia Gasosa (CG-EM)

Como já foi descrito na metodologia, foram realizadas dois modos diferentes de preparo de amostras, sendo que as substâncias identificadas em cada método contribuíram para o delineamento dos compostos majoritários do aroma. Devido aos fatores que serão discutidos na seção 4.3 (p. 64) serão apresentados nos itens a seguir apenas os cromatogramas referentes à metodologia MEFS/CG-EM sendo que os cromatogramas das amostras referentes ao preparo de solução se encontram no Anexo 7.3 (p. 94).

As principais fontes bibliográficas para a descrição dos "flavors" foram o Catálogo "Flavors and Fragrances" e o livro "Food Chemistry".

4.1.3.1 Amostra aroma de fumaça 100

Na amostra de aroma líquido 100 (Figura 21) observou-se a presença de diversos compostos entre estes os ácidos que conferem o gosto azedo, pois possuem o oxigênio proveniente do grupo carbonila (C=O) que corresponde ao grupo B que interage com o grupo A-H do receptor sensível ao gosto azedo, e o grupo hidroxila (O-H) que corresponde ao grupo A-H que interage com o grupo B do receptor sensível ao gosto azedo (Figura 22, p.38).

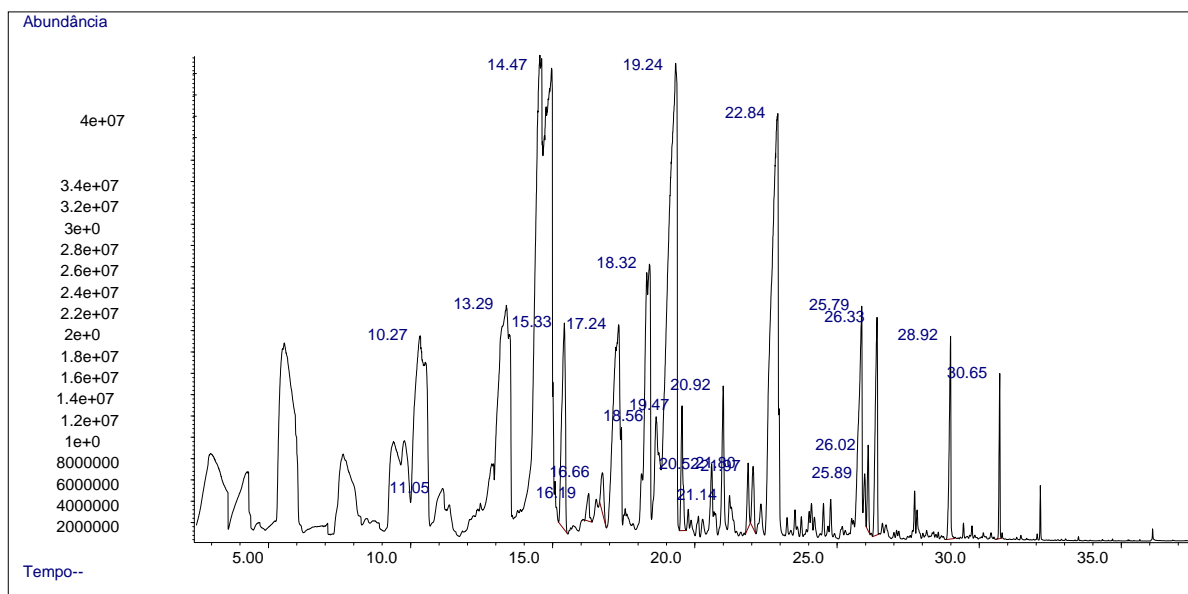


Figura 21 – Cromatograma da amostra 100.

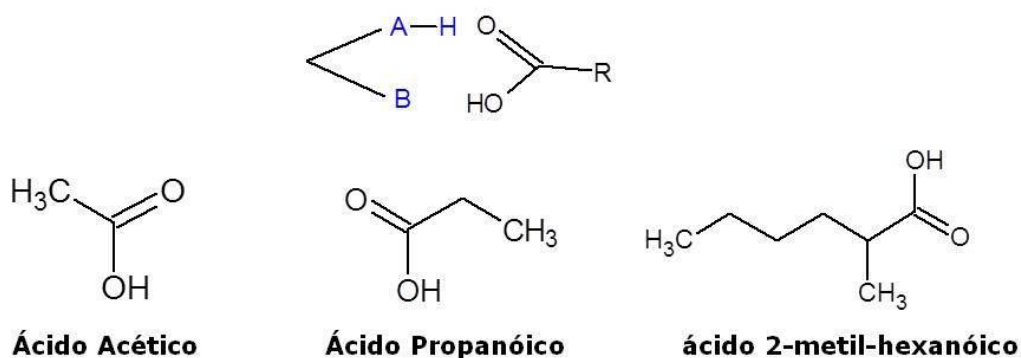


Figura 22 – Ácidos orgânicos presentes na amostra 100.

Os compostos carbonílicos encontrados na amostra 100 foram: furfural, 3-metil-2-ciclopentenona, 2-furil-metil-cetona e 5-metil-furfural. Estes compostos são componentes do sabor secundário do aroma e garantem um "flavor" doce e de amêndoas, como descrito na Tabela 4 (p. 39), sendo o furfural o mais abundante.

A maior variedade de compostos foram os fenólicos, sendo que os mais abundantes foram o *m*-cresol, *p*-cresol e 4-etilguaiacol que conferem "flavor" de defumado e amadeirado ao sabor primário do produto (SIGMA-ALDRICH, 2004).

No total foram encontrados 17 compostos voláteis majoritários responsáveis pelo *flavor* na amostra 100 (Tabela 4, p. 39) utilizando a técnica de preparo de amostras MEFS, sendo três ácidos orgânicos, quatro compostos carbonílicos e oito compostos fenólicos.

Tabela 4- Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 100.

tR (min)	Constituintes	Descrição do "flavor"	AR (%)
3,279	ácido acético	forte, pungente, azedo	7,854
4,133	ácido propanóico	pungente, rançoso	2,235
5,482	furfural	doce, amadeirado, amêndoa, perfumado, pão cozido	9,917
6,491	ácido 2-metil-hexanóico	*	1,246
7,353	3-metil-2-ciclopentenona	*	0,072
7,548	2-furil-metil-cetona	cacau, doce, café	1,039
9,382	5-metil furfural	doce, picante, quente, caramelo, amêndoa amarga	1,656
10,272	Fenol	fenólico	7,819
14,447	<i>m</i> -Cresol	medicinal, aromático, amadeirado , etéreo	23,484
15,336	2,6-xilenol	fenólico, medicinal	2,849
17,247	2,5-xilenol	creosoto , doce, medicinal	3,292
19,249	<i>p</i> -Creosol	fenólica, doce, baunilha, couro	14,061
22,843	4-etilguaiacol	"bacon", fumaça	11,788
25,795	2,6-dimetoxifenol (siringol)	"bacon", fumaça	2,585
26,339	4-propilguaiacol	balsâmico (vinagre), picante, doce	1,910
35,586	palmitato de metila	*	0,561
36,890	estearato de metila	*	0,137

*não identificado na literatura.

Fonte: Catálogo SIGMA-ALDRICH (2004), BELITZ (2009)

4.1.3.2 Amostra aroma de fumaça 110

Na amostra 110 identificaram-se 20 compostos voláteis responsáveis pelo aroma, sendo que 14 fenólicos, quatro carbonílicos e dois ácidos orgânicos (Figura 23). As substâncias mais abundantes na amostra 110 foram *m*-cresol, 4-etil-guaiacol, furfural e fenol, na ordem apresentada. Portanto, em função da predominância de compostos fenólicos, a amostra 110 apresenta “*flavor*” defumado mais pronunciado do que a amostra 100, resultados coerentes com aqueles observados por espectroscopia na região do infravermelho (Tabela 5, p. 42). Verificou-se ampla variedade de xilenóis nessa amostra (Figura 24, p. 41), que conferem um “*flavor*” medicinal, doce, fenólico e cresólico ao produto (SIGMA-ALDRICH, 2004).

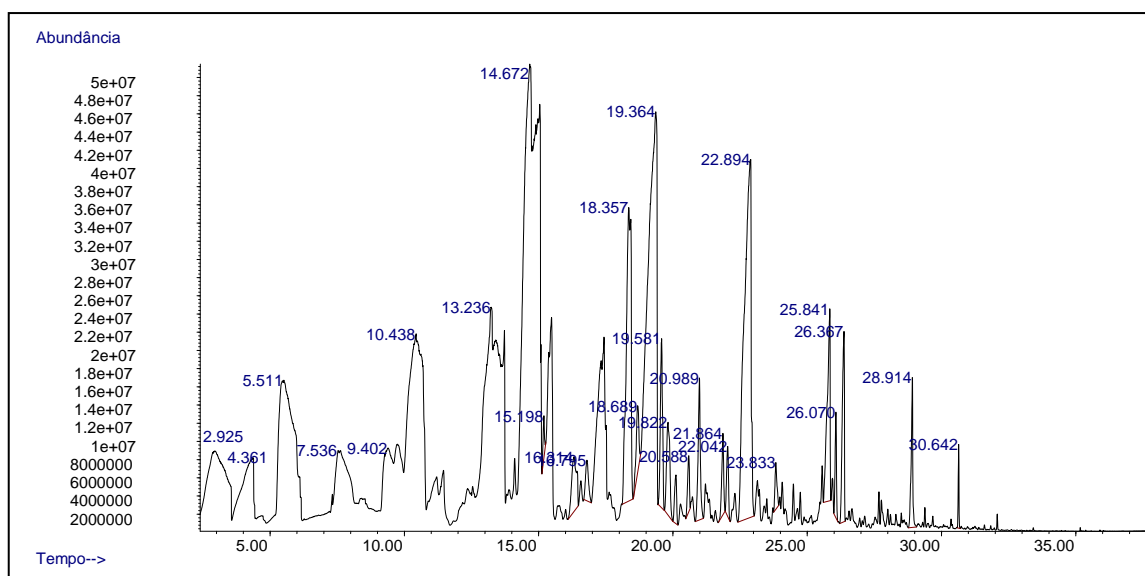


Figura 23 – Cromatograma da amostra 110.

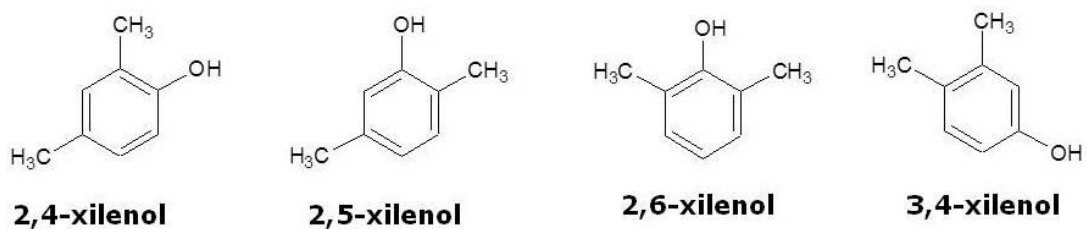


Figura 24- Variedades de xilenóis presentes na amostra 110.

Pode-se destacar também o *trans*-cinamaldeído, observado apenas na amostra 110 (Figura 25). O "flavor" de canela e picante apresentado por essa substância é amplamente utilizado em alimentos e bebidas (SIGMA-ALDRICH, 2004).

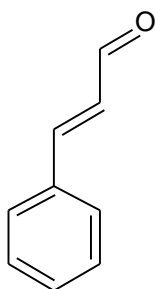


Figura 25 – Estrutura química do *trans*-cinamaldeído.

Tabela 5- Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 110.

tR (min)	Constituintes	Descrição do "flavor"	AR (%)
2,925	ácido acético	forte, pungente, azedo	1,268
4,361	ácido propanóico	pungente, rançoso	3,071
5,511	furfural	doce, amadeirado, amêndoa, perfumado, pão assado	9,998
7,536	2-furil-metil-cetona	cacau, doce, café	2,929
9,402	5-metil furfural	doce, picante, quente, caramelo, amêndoa amarga	1,167
10,438	fenol	fenólico	9,402
13,236	<i>o</i> -cresol	gosto residual, fenólico, medicinal	4,615
14,672	<i>m</i> -cresol	medicinal, aromático, amadeirado, éter	29,317
14,958	guaiacol	queimado, fumaça , medicinal, amadeirado	0,062
15,196	cinamaldeído	canela, picante, perfumado, cravo, doce, ligeiramente amargo, ardente, aromático	0,260
15,479	2,6-xilenol	fenólico, medicinal	0,183
16,440	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	chocolate, café, fumaça	1,151
17,327	2,5-xilenol	cresólico (creolina), doce, medicinal	1,179
17,430	2,4-xilenol	cresólico (creolina)	0,839
18,689	3,4- xilenol	odor fixo e seco	0,786
19,384	<i>p</i> -creosol	fenólico, doce, baunilha, couro	1,568
19,581	2,4,6-trimetilfenol	fenólico	1,839
22,849	4-etilguaiacol	"bacon", fumaça	12,046
25,841	2,6-dimetoxifenol (siringol)	"bacon", fumaça	2,708
26,367	4-propilguaiacol	balsâmico, picante, doce	2,011

Fonte: Catálogo SIGMA-ALDRICH (2004), BELITZ (2009).

4.1.3.3 Amostra aroma de fumaça 120

Na amostra 120 foram encontradas 15 substâncias responsáveis pelo "flavor", sendo nove fenóis, quatro compostos carbonílicos e o ácido acético (Figura 26).

As substâncias mais abundantes foram os compostos fenólicos, primeiramente o *p*-creosol (*p*-metilguaiacol), fenol, 4-etilguaiacol e o siringol (2,6-dimetoxifenol), combinando o "flavor" mais adocicado dos guaiacóis com o "flavor" de bacon dos siringóis. Estes são responsáveis pelo sabor primário do produto (SIGMA-ALDRICH, 2004).

Como componente de sabor secundário estão os compostos carbonílicos: furfural, 5-metilfurfural e 3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona, que conferem "flavor" doce, amadeirado e de fumaça ao alimento (Tabela 6, p.44).

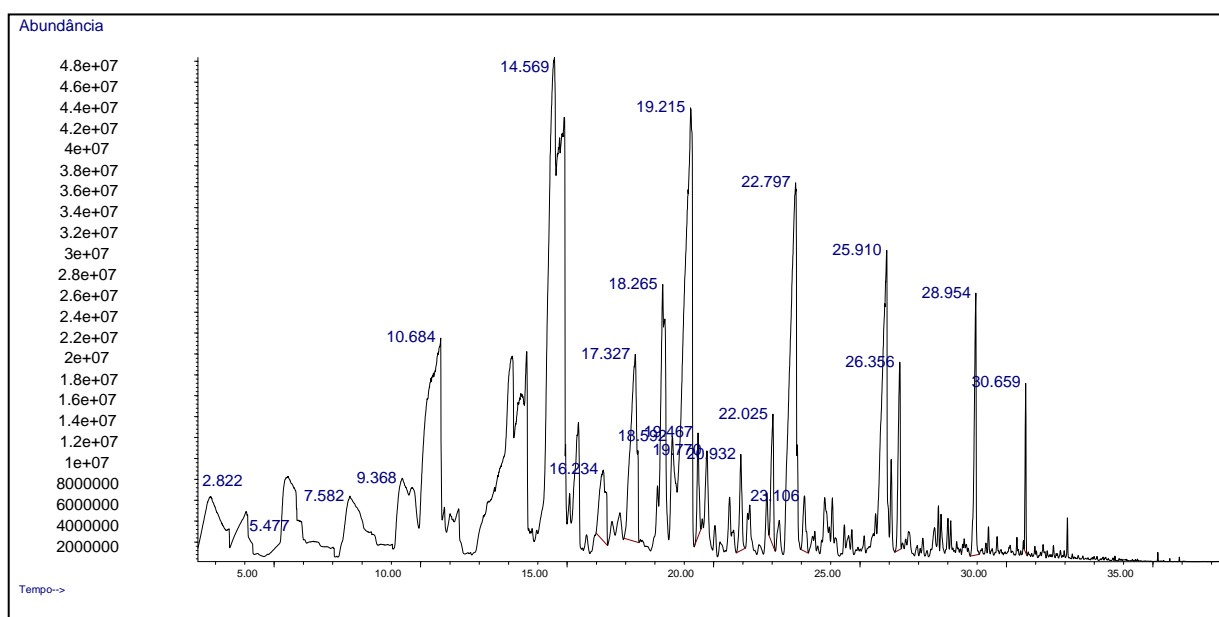


Figura 26– Cromatograma da amostra 120.

Tabela 6- Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 120.

tR (min)	Constituintes	Descrição do "flavor"	AR (%)
2,882	ácido acético	forte, pungente, azedo	3,668
5,477	furfural	doce, amadeirado , amêndoa, perfumado, pão cozido	5,250
9,368	5-metil furfural	doce, picante, quente, caramelo, amêndoa amarga	3,923
10,587	<i>m</i> -cresol	medicinal, aromático, amadeirado, etéreo	3,442
10,684	fenol	*	10,753
14,769	guaiacol	queimado, fumaça , medicinal, amadeirado	6,765
15,290	2,6-xilenol	fenólico, medicinal	0,491
16,114	3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona	chocolate, café, fumaça	2,020
18,265	2,5-xilenol	creosoto, doce, medicinal	4,540
18,592	<i>p</i> -cresol	medicinal, pesado	1,878
19,215	<i>p</i> -creosol	fenólico, doce, baunilha, couro	13,768
19,467	2,4,6-trimetilfenol	*	0,810
22,797	4-etilguaiacol	"bacon", fumaça	6,849
25,910	2,6-dimetoxifenol (siringol)	"bacon", fumaça	5,441
26,356	4-propilguaiacol	balsâmico, picante, doce	1,589

*não identificado na literatura.

Fonte: Catálogo SIGMA-ALDRICH (2004), BELITZ (2009).

4.1.3.4 Amostra aroma de fumaça 130

Na amostra 130 foram identificados 19 compostos voláteis responsáveis pelo aroma (Figura 27), em sua maioria compostos fenólicos, destacando-se o *m*-cresol, siringol, *p*-cresol e fenol e apenas duas substâncias de classes químicas diferentes, o 6-metil-5-hepten-2-ol e o 3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona. Observou-se também a presença de três tipos de ácidos (acético, propanoico e butanóico), como previsto pelo espectro no infravermelho (Tabela 7, p. 46). Verificou-se ainda a presença do resorcinol, que é uma substância inodora, e o álcool vanílico, derivado de guaiacóis que apresenta um leve "flavor" de baunilha (Figura 28) (SIGMA-ALDRICH, 2004).

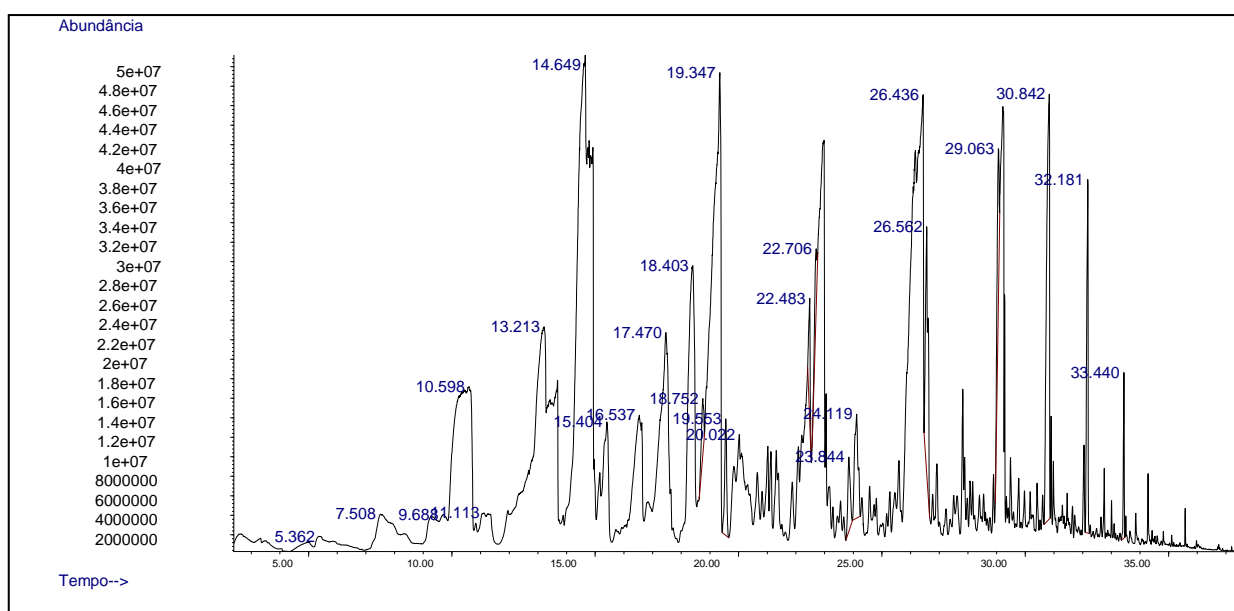


Figura 27 – Cromatograma da amostra 130.

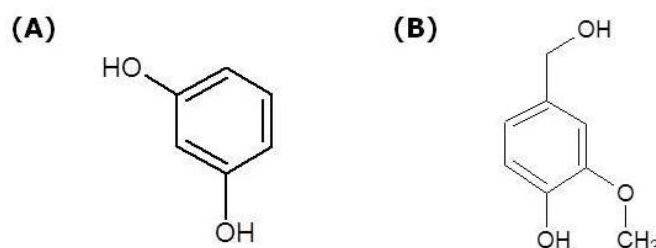


Figura 28 – (A) Resorcinol; (B) Álcool vanílico.

Tabela 7- Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 130.

tR (min)	Constituintes	Descrição do "flavor"	AR (%)
2.644	ácido acético	forte, pungente, azedo	0,356
3.514	ácido propanóico	pungente, rançoso	0,088
4.968	ácido butanóico	ácido, cheiro de queijo, rançoso, adocicado, pútrido, azedo	0,313
7,508	6-metil-5-hepten-2-ol	*	2,442
10,598	fenol	fenólico	8,768
13,304	<i>o</i> -cresol	gosto residual, fenólico, medicinal	0,454
14,649	<i>m</i> -cresol	medicinal, aromático, amadeirado, etéreo	20,899
15,261	maltol	malte, torrado, caramelo	20,899
16,537	3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona	chocolate, café, fumaça	2,861
17,470	2,4-xilenol	fenólico	7,228
18,403	3,4-xilenol	odor fixo e seco	5,347
18,752	2,5-xilenol	creosoto, doce, medicinal	0,543
19,347	<i>p</i> -cresol	fenólico, doce, baunilha, couro	12,438
19,553	2,4,6-trimetilfenol	fenólico	0,921
20,022	resorcinol	*	0,318
22,980	4-etilguaiacol	"bacon", fumaça	0,660
26,436	2,6-dimetoxifenol (siringol)	"bacon", fumaça	15,770
26,562	álcool vanílico	baunilha	2,380
32,759	4-alil-2,6-dimetoxifenol (metoxieugenol)	assado, queimado, "bacon", carne	0,227

*não identificado na literatura.

Fonte: Catálogo SIGMA-ALDRICH (2004), BELITZ (2009).

4.1.3.5 Amostra aroma de fumaça 140

A amostra 140 apresentou dois ácidos orgânicos e um composto carbonílico (3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona), sendo as demais substâncias compostos fenólicos responsáveis pelo aroma (Figura 29). Esta amostra apresentou variedades de cresóis, guaiacóis e xilenóis, sendo que as substâncias com maior abundância relativa foram o siringol, 4-etilguaiacol e o guaiacol. Devido a maior abundância de guaiacóis, espera-se um "flavor" de fumaça amadeirado e doce (SIGMA-ALDRICH, 2004). Entretanto, a grande abundância em siringol proporcionou um forte "flavor" de "bacon" (Tabela 8, p. 48).

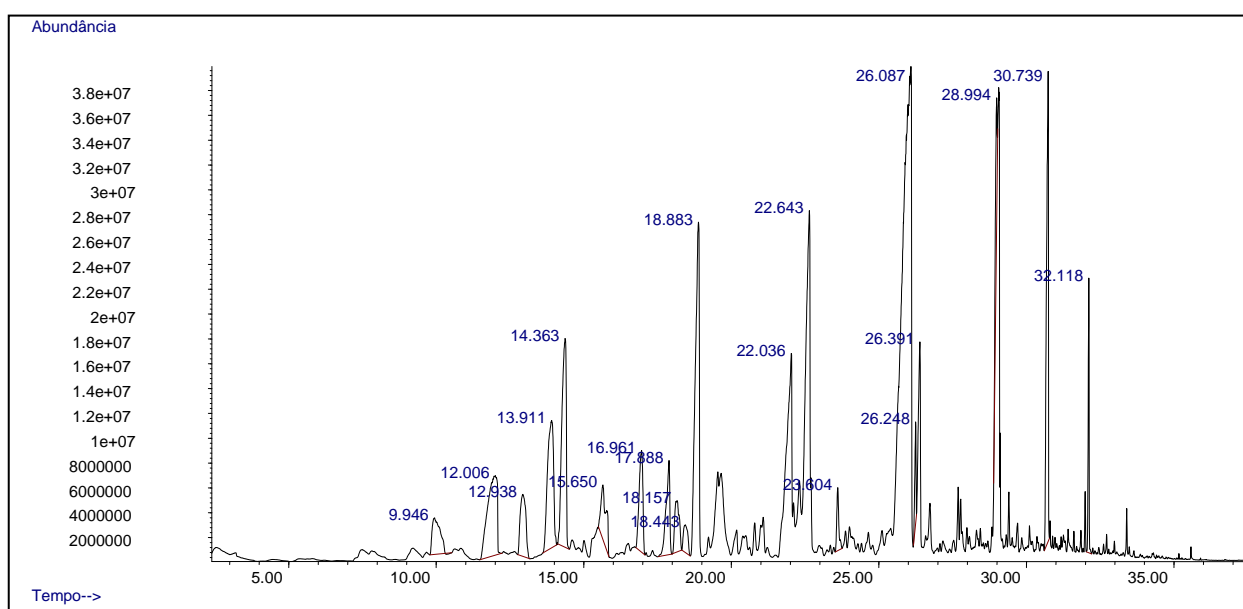


Figura 29– Cromatograma da amostra 140.

Tabela 8- Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 140.

tR (min)	Constituintes	Descrição do "flavor"	AR (%)
2.564	ácido acético	forte, pungente, azedo	0,662
3.199	ácido valérico	pútrico, adocicado rançoso	0,089
9,946	fenol	*	1,875
12,938	<i>o</i> -cresol	gosto residual, fenólico, medicinal	2,261
13,911	<i>p</i> -Cresol	medicinal, pesado	4,984
14,368	guaiacol	queimado, fumaça , medicinal, amadeirado	5,961
15,221	maltol	malte, torrado, caramelo	0,974
15,650	3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona	chocolate, café, fumaça	0,880
16,961	2,4-xilenol	fenólico	2,447
17,888	3,4- xilenol	odor fixo seco	2,215
18,443	<i>p</i> -creosol	fenólico, doce, baunilha, couro	0,786
22,643	4-etilguaiacol	"bacon", fumaça	6,696
26,087	2,6-dimetoxifenol (siringol)	"bacon", fumaça	27,581
26,391	4-propilguaiacol	balsâmico, picante, doce	2,522

*não identificado na literatura.

Fonte: Catálogo SIGMA-ALDRICH (2004), BELITZ (2009).

4.1.3.6 Amostra aroma de fumaça 150

A amostra de aroma 150 é relativamente semelhante à amostra 120 (Figura 30), sendo que a última apresentou ácido valérico em sua constituição, contribuindo com um gosto amargo adicional (SIGMA-ALDRICH, 2004) (Figura 31).

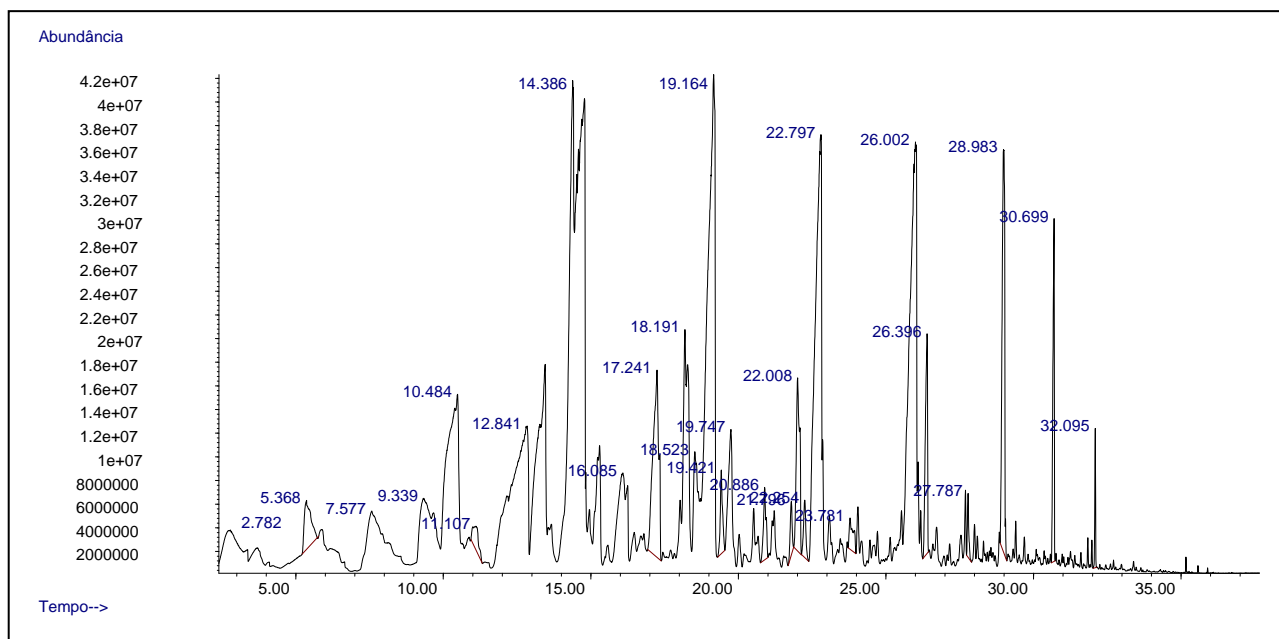


Figura 30 – Cromatograma da amostra 150.

Outra substância que diferencia as duas amostras (120 e 150) é a presença de 4-etilfenol e 4-alil-2,6-dimetoxifenol que conferem um "flavor" pungente e de "bacon" (cárneo) à amostra 150 (SIGMA-ALDRICH, 2004).

No total identificaram-se na amostra 150, dezoito substâncias flavorizantes, sendo dois ácidos orgânicos, três compostos carbonílicos e treze fenólicos (Tabela 9, p. 50).

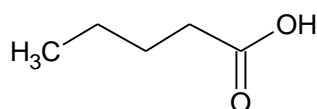


Figura 31 – Estrutura química do ácido valérico.

Tabela 9- Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra 150.

tR (min)	Constituintes	Descrição do "flavor"	AR (%)
2,782	ácido acético	forte, pungente, azedo	2,053
3,371	ácido valérico	pútrido, adocicado, rançoso	0,105
5,368	furfural	doce, amadeirado, amêndoa, perfumado, pão assado	1,436
9,339	5-metil furfural	doce, picante, quente, caramelo, amêndoa amarga	3,275
10,484	fenol	fenólico	7,376
14,386	<i>m</i> -cresol	medicinal, aromático, amadeirado, etéreo	4,257
14,787	guaiacol	queimado, fumaça , medicinal, amadeirado	3,190
15,221	maltol	malte, queimado, caramelo	1,006
16,086	3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona	chocolate, café, fumaça	1,120
17,241	2,4-xilenol	fenólico	4,758
18,025	4-etilfenol	medicinal, fenólico, pungente	0,248
18,191	3,4-xilenol	odor fixo e seco	0,899
19,164	<i>p</i> -creosol	fenólico, doce, baunilha, couro	13,392
19,421	2,4,6-trimetilfenol	fenólico	0,840
20,520	2,4,6-trimetilfenol	fenólico	0,319
22,797	4-etilguaiacol	"bacon", fumaça	9,174
26,002	2,6-dimetoxifenol (siringol)	"bacon", fumaça	10,469
26,396	4-propilguaiacol	balsâmico, picante, doce	2,167
31,981	4-alil-2,6-dimetoxifenol (metoxieugenol)	assado, queimado, "bacon", carne	0,094

Fonte: Catálogo SIGMA-ALDRICH (2004), BELITZ (2009).

4.1.3.7 Amostra de aroma comercial 200

Foram identificados 15 compostos flavorizantes na amostra comercial 200 (Figura 32), sendo que a maior parte destes também foi encontrada nas amostras de aroma natural de fumaça (Tabela 10, p. 52). Os ácidos orgânicos, ácido acético e ácido propanóico, também foram identificados nos aromas naturais, com exceção do ácido butanóico, que está presente apenas nesta amostra comercial. Este ácido possui um "flavor" azedo e de queijo (SIGMA-ALDRICH, 2004) (Figura 33, p.52).

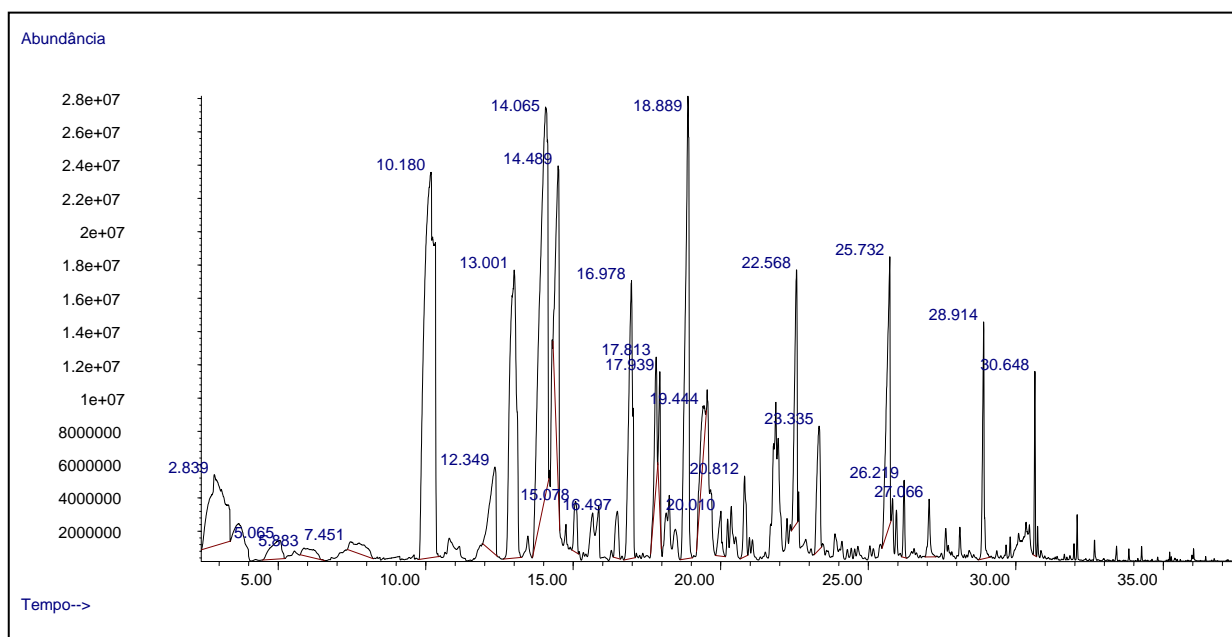


Figura 32– Cromatograma da amostra de aroma comercial 200.

Entre os compostos carbonílicos presentes, o aroma comercial diferencia-se pelo maltol, substância amplamente utilizada para intensificar sabor e confere um "flavor" doce de caramelo (BELITZ, 2009).

Os constituintes mais abundantes na amostra de aroma de fumaça comercial 200 são os compostos fenólicos, destacando-se o fenol, seguido de *m*-cresol, *o*-cresol e *p*-cresol, possuindo "flavor" fenólico e residual ao aroma (SIGMA-ALDRICH, 2004).

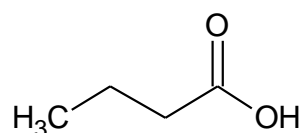


Figura 33 – Estrutura química do ácido butanóico.

Tabela 10- Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra comercial 200.

tR (min)	Constituintes	Descrição do "flavor"	AR (%)
2,839	ácido acético	forte, pungente, azedo	5,745
3,668	ácido propanóico	pungente, rançoso	0,103
5,055	ácido butanóico	ácido, cheiro de queijo, rançoso, adocicado, pútrido, azedo	0,985
10,180	fenol	fenólico	20,442
13,001	<i>o</i> -cresol	gosto residual, sabor fenólico, medicinal	10,054
14,065	<i>m</i> -cresol	medicinal, aromático, amadeirado, etéreo	16,214
14,489	guaiacol	queimado, fumaça, medicinal, amadeirado	0,347
15,078	2,6-xilenol	fenólico, medicinal	0,822
15,662	maltol	malte, torrado, caramelo	0,488
15,873	3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona	chocolate, café, fumaça	0,432
16,978	2,4-xilenol	fenólico	5,816
17,831	4-etilfenol	medicinal, fenólico, pungente	1,013
18,889	<i>p</i> -creosol	fenólico, doce, baunilha, couro	8,923
22,568	4-etilguaiacol	"bacon", fumaça	3,422
25,732	2,6-dimetoxifenol (siringol)	"bacon", fumaça	4,704

Fonte: Catálogo SIGMA-ALDRICH (2004), BELITZ (2009).

4.1.3.8 Amostra de aroma comercial 300

Identificaram-se apenas compostos fenólicos e carbonílicos na amostra comercial 300 (Figura 34), destacando-se o 4-etilguaiacol, *p*-creosol e guaiacol como constituintes mais abundantes, respectivamente (Tabela 11, p. 54).

O eugenol, substância que atribui "*flavor*" picante de canela ao alimento (SIGMA-ALDRICH, 2004), foi identificado apenas nesta amostra comercial.

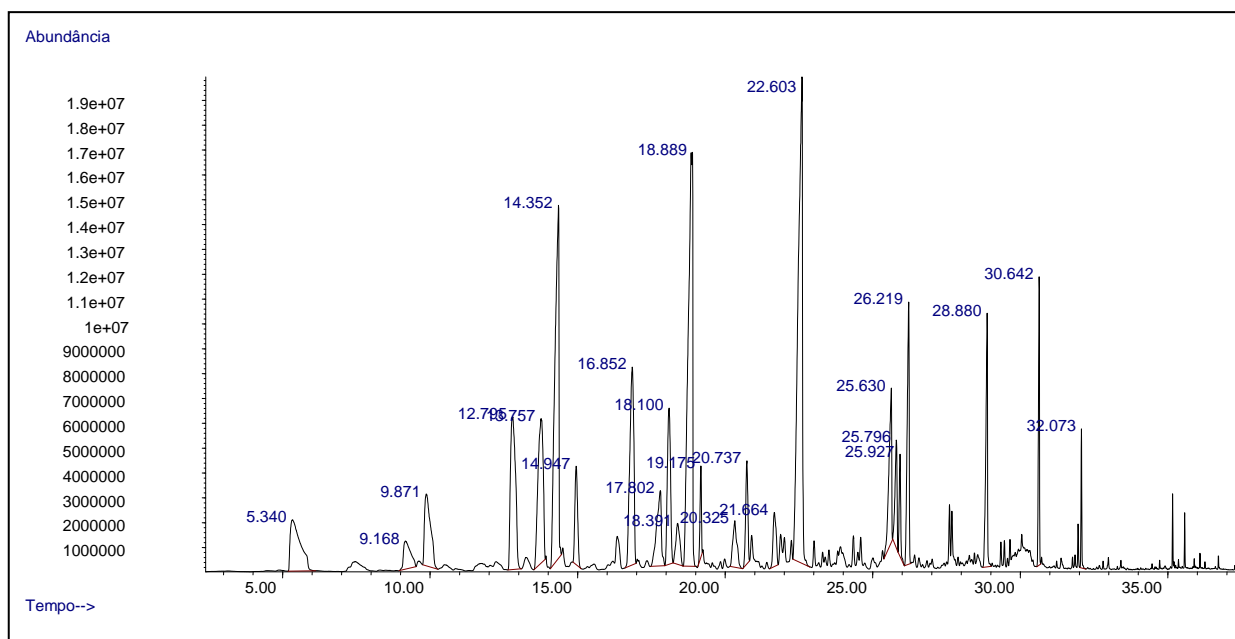


Figura 34 – Cromatograma da amostra comercial 300.

Na amostra comercial 300, o siringol e o fenol se apresentam menos abundantes e os guaiacóis estão em maior variedade e abundância em comparação com as amostras 200. Dessa forma, a amostra de aroma 300 apresenta "*flavor*" de fumaça mais adocicado (SIGMA-ALDRICH, 2004).

Tabela 11- Principais constituintes do aroma de fumaça da amostra aroma comercial 300.

tR (min)	Constituintes	Descrição do "flavor"	AR (%)
5,340	furfural	doce, amadeirado, amêndoa, perfumado, pão assado	3,614
9,168	5-metil furfural	doce, picante, quente, caramelo, amêndoa amarga	1,372
9,871	fenol	fenólico	3,039
12,795	<i>o</i> -cresol	gosto residual, sabor fenólico, medicinal	5,401
13,757	<i>m</i> -cresol	medicinal, aromático, amadeirado, etéreo	5,259
14,352	guaiacol	queimado, fumaça , medicinal, amadeirado	9,687
18,889	<i>p</i> -creosol	fenólico, doce, baunilha, couro	12,952
19,175	2,4,6-trimetilfenol	fenólico	0,916
22,603	4-etilguaiacol	"bacon", fumaça	14,432
25,630	2,6-dimetoxifenol (siringol)	"bacon", fumaça	2,908
25,796	eugenol	forte, picante, canela, cravo	1,500
26,219	4-propilguaiacol	balsâmico, picante, doce	3,600
31,958	4-alil-2,6-dimetoxifenol (metoxieugenol)	assado, queimado, "bacon", carne	0,231

Fonte: Catálogo SIGMA-ALDRICH (2004), BELITZ (2009).

4.1.4 Caracterização de Aromas de Fumaça

Para a caracterização dos aromas de fumaça observa-se que as principais substâncias encontradas são os compostos fenólicos, carbonílicos e ácidos orgânicos.

Os principais ácidos orgânicos identificados estão descritos na Tabela 12. Observa-se que o ácido acético se encontra presente em praticamente todas as amostras, o que é esperado devido à composição química após a degradação térmica da madeira (ROÇA, 2005). Observa-se também que as amostras que possuem maior variedade de ácidos orgânicos são as amostras de aroma natural de fumaça 100 e 130 e a amostra de aroma comercial 200.

Tabela 12 – Principais ácidos orgânicos presentes nos aromas de fumaça.

Constituintes	100	110	120	130	140	150	200	300
ácido acético	x	x	x	x	x	x	x	
ácido valérico					x	x		
ácido propanóico	x	x		x			x	
ácido butanóico				x			x	
Ácido 2-metil-hexanóico	x							

Entre os compostos carbonílicos encontrados nos aromas de fumaça (Tabela 13), destaca-se o furfural, 5-metilfurfural e o 3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona que foram identificados em cinco amostras. Sendo que as amostras 100 e 150 se destacam pela maior variedade destes compostos.

Tabela 13 – Principais compostos carbonílicos presentes nos aromas de fumaça.

Constituintes	100	110	120	130	140	150	200	300
furfural	x	x	x			x		x
3-metil-2-ciclopentenona	x							
2-furil-metil-cetona	x	x						
5-metil furfural	x	x	x			x		x
maltol				x	x	x	x	
3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona			x	x	x	x	x	

Os compostos fenólicos foram identificados em maior variedade (Tabela 14, p.57). Dentre eles se destacam os xilenóis que estão presentes em todas as amostras de aromas de fumaça natural, com exceção das amostras comerciais. Destacam-se também os cresóis que foram identificados em todas as amostras de aromas. E por fim, os guaiacóis que além de se apresentarem em todas as amostras, possuem uma abundância relativa elevada. Pode-se observar que as substâncias fenol, 4-etilguaiacol e 2,6-dimetoxifenol (siringol) foram identificados em todas os aromas de fumaça analisados, sendo que os outros compostos estão amplamente distribuídos, de forma que em todas as amostras foram identificados grande variedade de substâncias fenólicas. Entre as amostras analisadas, destaca-se a amostra de aroma natural 110 que apresenta grande variedade de fenóis.

Entre as principais substâncias majoritárias identificadas se destacam o *m*-cresol, 4-metilguaiacol, 4-etilguaiacol e o 2,6-dimetoxifenol (siringol) por se apresentarem os mais abundantes entre as amostras de aromas (Tabela 15, p.58).

De acordo com a Tabela 15 (p. 58), observa-se que a substância fenol foi identificada como a mais abundante na amostra de aroma comercial 200, o que indica que esta amostra pode estar fora dos limites para segurança alimentar.

Tabela 14 – Principais compostos fenólicos presentes nos aromas de fumaça.

Constituintes	100	110	120	130	140	150	200	300
fenol	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>o</i> -cresol		x		x			x	x
<i>m</i> -Cresol		x	x	x		x	x	x
guaiacol	x	x	x		x	x	x	x
cinamaldeído	x	x						
2,6-xilenol	x	x	x	x			x	
2,5-xilenol		x	x	x				
2,4-xilenol				x	x	x	x	
3,4- xilenol		x		x	x	x		
4-etilfenol						x	x	
<i>p</i> -cresol			x		x			
4-metilguaiacol	x	x				x	x	x
2,4,6-trimetilfenol		x	x	x		x		x
resorcinol				x				
4-etilguaiacol	x	x	x	x	x	x	x	x
2,6-dimetoxifenol (siringol)	x	x	x	x	x	x	x	x
eugenol								x
4-propilguaiacol	x	x	x		x	x		x
4-alil-2,6-dimetoxifenol (metoxieugenol)				x		x		x

Tabela 15 - Principais constituintes majoritários mais abundantes nas amostras de aromas de fumaça.

Constituintes	100	110	120	130	140	150	200	300
furfural	9,9	10,0	-	-	-	-	-	-
<i>o</i> -cresol	-	-	-	-	-	-	10,0	5,4
<i>m</i> -cresol	23,5	29,3	-	20,9	-	-	16,2	-
<i>p</i> -cresol	-	-	-	-	5,0	-	-	-
guaiacol	-	-	-	-	6,0	-	-	9,7
4-metilguaiacol	14,0	-	13,8	12,4	-	13,4	8,9	13,0
fenol	-	9,4	10,7	8,7	-	7,4	20,4	-
4-etilguaiacol	11,8	12,0	6,8	-	6,7	9,2	-	14,4
2,6-dimetoxifenol (siringol)	-	-	5,4	15,8	27,6	10,5	-	-

4.2 Alimentos Defumados

4.2.1 Caracterização por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de massas

Existe uma grande variedade de alimentos e produtos defumados no mercado e em diversas categorias. As caracterizações das amostras por MEFS/GC-EM de alimentos defumados são apresentadas a seguir.

4.2.1.1 Queijo Defumado Holandês

Identificaram-se apenas 6 substâncias flavorizantes na amostra de queijo defumado (Figura 35, p. 59). Isto ocorreu devido à baixa eficiência na etapa de preparação de amostras (MEFS), devido às limitações relacionadas à matriz do alimento e a técnica (Tabela 16, p. 60). Entre as substâncias encontradas destacam-se os compostos fenólicos que estão presentes em todas as amostras já apresentadas, mas estes não são os mais abundantes ao contrário das amostras de aromas analisados. As substâncias majoritárias na amostra do queijo holandês são os alcoóis furfurílico e benzílico (Figura 36, p. 59) que atribuem um "*flavor*" amargo ao queijo, não sendo observados em nenhuma amostra de aroma líquido. Este fato pode

ser devido às reações químicas, principalmente com a substância furfural mediante hidrogenação catalítica (RIBEIRO *et al.*, 2012).

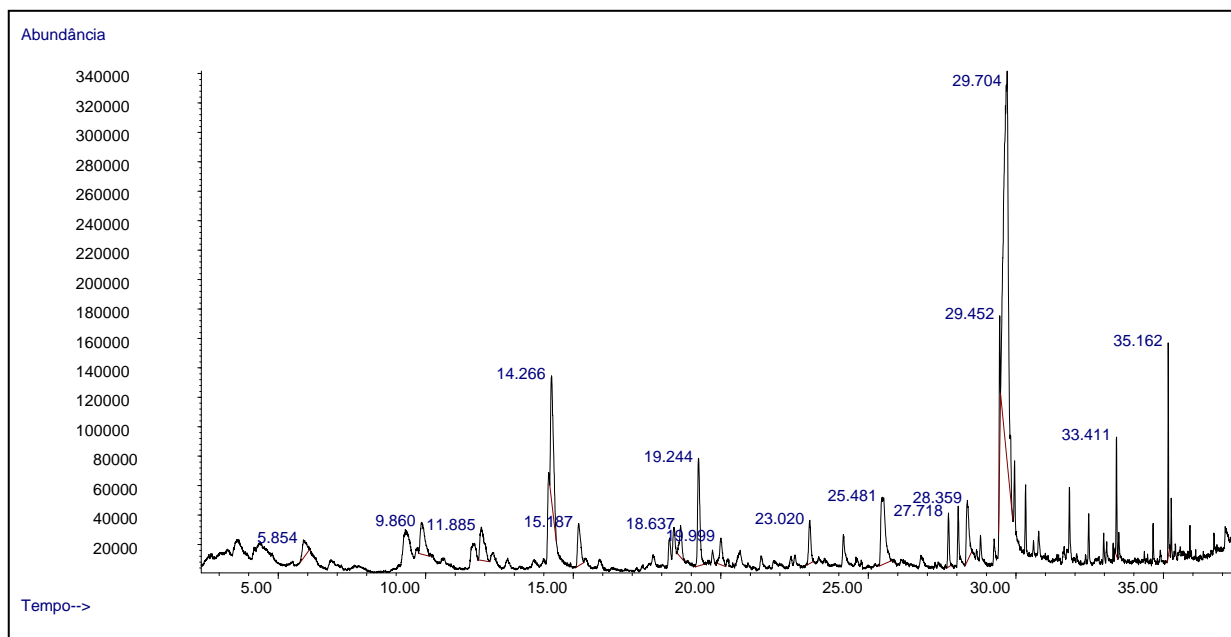


Figura 35– Cromatograma do aroma do queijo defumado holandês.



Figura 36– Estruturas químicas dos alcoóis furfurílico e benzílico.

Outro constituinte que pode ser destacado na amostra de queijo defumado holandês é o indol, identificado apenas nesta amostra. Esta substância possui um odor forte e de "mofo", que é característico da maior parte dos queijos defumados (Figura 37, p. 60).

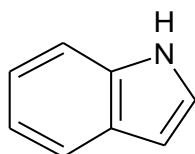


Figura 37– Estrutura química do indol.

Tabela 16- Principais constituintes voláteis do queijo defumado holandês.

tR (min)	Constituintes	Descrição do "flavor"	AR (%)
5,854	álcool furfurílico	baixo odor, sabor de açúcar cozinhado	4,604
11,885	álcool benzílico	gosto amargo acentuado e fraco sabor aromático	3,660
14,168	guaiacol	queimado, fumaça , medicinal, amadeirado	1,610
15,187	*óleo de laranja	cítrico	3,270
18,637	<i>p</i> -creosol	fenólica, doce, baunilha, couro	0,660
22,385	4-etilguaiacol	"bacon", fumaça	0,614
23,020	indol	desagradável, cadavérico, fecal, mofado, podre, floral (em alta diluição)	2,391

*mistura de substâncias.

Fonte: Catálogo SIGMA-ALDRICH (2004), BELITZ (2009)

4.2.1.2 Molho "Barbecue"

Para a amostra de molho "Barbecue", identificaram-se o ácido acético e os compostos fenólicos, os quais todos também se encontram nos aromas de fumaça analisados (Figura 38, p. 61). A substância identificada como mais abundante é o eugenol, que foi citado na seção 4.1.3.8 (p. 53). A presença de variedades de guaiacóis juntamente com a substância eugenol, confere sabor picante e adocicado, característicos de molhos (Tabela 17, p. 61).

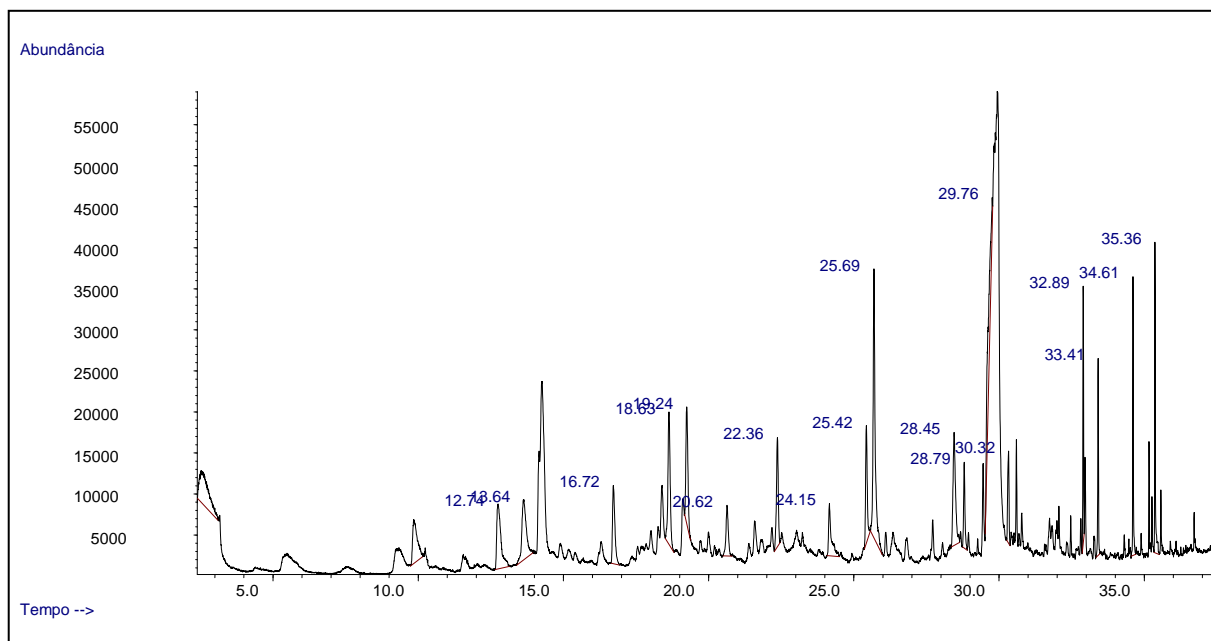


Figura 38– Cromatograma do aroma de molho “barbecue”.

Tabela 17- Principais constituintes voláteis do molho “barbecue”.

tR (min)	Constituintes	Descrição do “flavor”	AR (%)
2,530	ácido acético	forte, pungente, azedo	4,703
9,842	fenol	fenólico	3,157
12,749	<i>o</i> -cresol	gosto residual, sabor fenólico, medicinal	4,220
13,642	<i>p</i> -cresol	medicinal, aromático, amadeirado, etéreo	4,205
14,163	guaiacol	queimado, fumaça , medicinal, amadeirado	0,906
16,720	2,4-xilenol	fenólico	2,918
22,368	4-etilguaiacol	“bacon”, fumaça	3,129
25,429	2,6-dimetoxifenol (siringol)	“bacon”, fumaça	3,050
25,692	eugenol	forte, picante, canela, cravo	8,430
34,315	ácido oleico	odor gorduroso fraco	0,310

Fonte: Catálogo SIGMA-ALDRICH (2004), BELITZ (2009).

4.2.1.3 Pipoca sabor "bacon"

No vapor da pipoca de sabor "bacon" (feita em micro-ondas doméstico), identificaram-se 10 substâncias no aroma (Figura 39). O constituinte identificado que apresentou maior abundância relativa foi o furfural, cuja presença pode ser justificada pela constituição do milho (RIBEIRO *et al.*, 2012) (Tabela 18, p. 63).

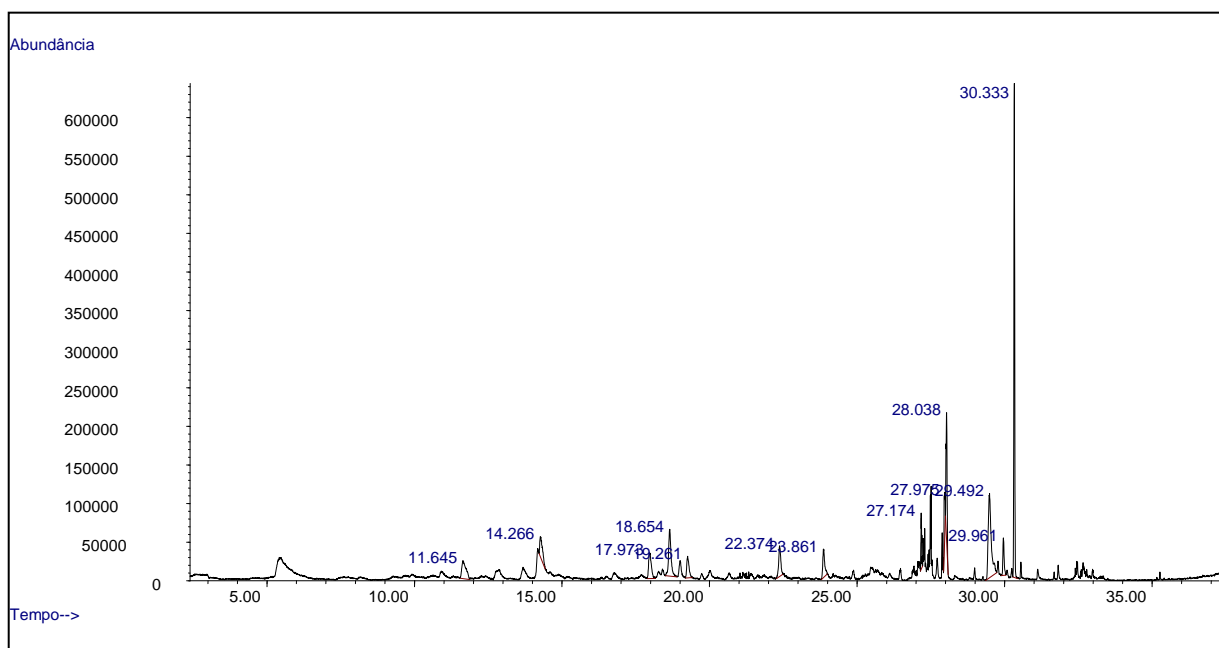


Figura 39– Cromatograma do aroma de pipoca sabor "bacon".

Os compostos fenólicos representam a maior parte dos constituintes do aroma, e todos estes também estão presentes nos aromas líquidos, com exceção do 2-metóxi-4-vinilfenol, que atribui "flavor" picante ao aroma (Figura 40).

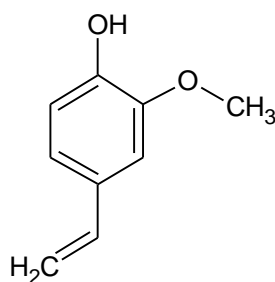


Figura 40– Estrutura química do 2-metóxi-4-vinilfenol.

A segunda substância mais abundante é o dipenteno que é um terpeno que apresenta "*flavor*" leve, doce e cítrico, comumente usado em alimentos (Figura 41).

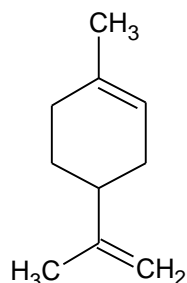


Figura 41- Estrutura química do dipenteno.

Tabela 18- Principais constituintes dos compostos voláteis da pipoca sabor "*bacon*".

tR (min)	Constituintes	Descrição do "<i>flavor</i>"	AR (%)
5,442	furfural	doce, amadeirado, amêndoa, perfumado, pão cozido	8,667
11,645	dipenteno	adocicado	3,309
12,784	<i>o</i> -cresol	sabor residual, sabor fenólico, medicinal	0,217
13,705	<i>m</i> -Cresol	medicinal, aromático, amadeirado, etéreo	0,279
14,180	guaiacol	queimado, fumaça , medicinal, amadeirado	0,937
16,795	2,5-xilenol	creosoto, doce, medicinal	0,057
18,654	<i>p</i> -cresol	fenólico, doce, baunilha, couro	4,974
22,374	4-etilguaiacol	" <i>bacon</i> ", fumaça	3,018
23,861	2-metóxi-4-vinilfenol	picante, maçã, rum, amendoim torrado	3,158
26,104	4-propilguaiacol	balsâmico, picante, doce	0,408

Fonte: Catálogo SIGMA-ALDRICH (2004), BELITZ (2009).

4.3 Avaliação qualitativa da etapa de preparação de amostras

Como já foi descrito ao longo do trabalho, utilizou-se o preparo de soluções e a Microextração em Fase Sólida (MEFS) como técnicas para a preparação de amostras dos aromas de fumaça.

O uso de diferentes metodologias de preparo vem propor a complementação das informações referentes à amostra analisada. Dessa forma, os resultados obtidos por cada metodologia se confirmam e completam o estudo do perfil químico dos aromas de fumaça.

Conforme o esperado, observaram-se que os cromatogramas referentes às amostras preparadas em solução apresentam menor número de substâncias *flavorizantes* identificadas em relação às amostras preparadas por MEFS (Tabela 19). Este fato é baseado na concentração do aroma durante o preparo de amostra por MEFS, uma vez que os compostos flavorizantes estão presentes usualmente em baixíssimas concentrações.

Tabela 19– Substâncias identificadas utilizando MEFS e preparação de solução.

Amostras de aromas	Número de substâncias <i>flavorizantes</i> identificadas	
	MEFS	Preparo de solução
100	15	1
110	20	9
120	15	11
130	15	10
140	11	8
150	18	11
200	15	8
300	13	6

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O consumo de alimentos defumados e a utilização de aromas de fumaça estão amplamente difundidos. Por meio do controle de qualidade e da padronização de aromas e alimentos defumados pode-se estabelecer sua utilização adequada visando uma maior qualidade do produto, além de garantir as características sensoriais desejadas.

O delineamento do perfil químico de aromas de fumaça e produtos defumados é importante devido a fatores que abrangem a qualidade do produto, o estudo de características dos aromas e também para a aplicação em novos produtos, como os aditivos alimentares.

Pode-se concluir que a metodologia que utilizou a associação da etapa de preparo de amostra utilizando a Microextração em fase sólida (MEFS) associada ao instrumento analítico de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de massas (CG-EM) possui vantagens relacionadas à rapidez, eficiência, baixo custo e amplo potencial de aplicação em análises de *flavors* em aromas.

As análises de espectroscopia na região do Ultravioleta-visível não forneceu informações relevantes ao objetivo do presente trabalho. Já as análises no Infravermelho se mostraram coerentes com os resultados obtidos no CG-EM, possibilitando a descrição dos prováveis perfis químicos esperados em aromas de fumaça, que foram os compostos fenólicos, carbonílicos e os ácidos orgânicos.

Os resultados obtidos na análise de alimentos defumados mostrou a aplicabilidade do delineamento do perfil químico de aromas em alimentos, onde identificou-se algumas substâncias majoritárias nas amostras analisadas.

O presente trabalho apresenta como perspectivas a possibilidade de aplicação deste método e amostragem propostas para outros tipos de amostras de aromas e alimentos defumados. Além disso, pode-se acrescentar novas metodologias de análise para a identificação e quantificação de possíveis substâncias tóxicas, como, por exemplo, os HPA's, garantindo a segurança alimentar de produtos defumados.

E por fim, a realização de teste de análise sensorial, para a avaliação da aceitação dos "*flavors*" dos aromas de fumaça e dos alimentos defumados para a elaboração de novos produtos alimentícios.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Rev Inst Adolfo Lutz**. V. 66, n.1, p. 1-9, 2007.
- AUGUSTO, F.; VALENTE, A. L. Applications of Solid-Phase Microextraction to Chemical Analysis of Live Biological Samples. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 21, n. 6, p. 428, 2002.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Food Chemistry**. 2ª ed. Berlin: Springer-Verlag, 1999.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. 4ª ed. Berlin: Springer-Verlag, 2009.
- BIAJOLI, A. F. P. **Fibras para SPME (Microextração em Fase Sólida) Recobertas com Novos Ormosils Sol-Gel**. 2008. 63p. Dissertação em Química Analítica- Universidade Estadual de Campinas.
- BICCHI, C. CORDERO, C. LIBERTO, E. SGORBINI, B. RUBIOLO, P. Headspace sampling of the volatile fraction of vegetable matrices. **Journal of Chromatography A**. v.1184, p.220-233, 2008.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. 2ª ed. São Paulo: Varela, 1992.
- CAMARGO, M.; SÍLVIA, F. O.; TOLEDO, M.; CECÍLIA, de F. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em margarina, creme vegetal e maionese. **Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 20, n. 1, 2000.
- CARAZZA, F.; PEREIRA, O.; PEREIRA, N.; ALACANTARA, M. Fine Chemicals from Syringyl Rich Fractions of Tar Obtained from Eucalyptus s.p. Wood. In: EUROPEAN WORKSHOP ON LIGNOCELLULOSIC AND PULP, 1, 1991. **Proceedings** ... Hamburg: P. Faix and D. Meier ed., 1991, v. 1, p. 207.
- CARAZZA, F. et al. Syringyl Wood Tar Fraction as Raw Material for the Production of Pure Chemicals. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF "GROUP POLYPHENOLS", 16, 1992, Lisboa. **Proceedings** ... Lisboa: v. II, 1992, p. 345-348.
- CARAZZA, F.; OKUMA A. A. Alcatrão de Eucalyptus: Fonte de aromas e sabores. **Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**. v.1, p. 271-279, 2000.

CARAZZA, F. As riquezas das fumaças do carvão vegetal. **Revista de Opiniões - sobre as florestas energéticas**, Ribeirão Preto, agosto 2008. p. 46.

CARASEK, R. **Uso de Um Novo Método de Agitação para Microextração em Fase Sólida – SPME – na Determinação de Fenóis em Água**. 2002. Tese de Mestrado, UFSC, Florianópolis.

CELINO, J. J.; QUEIROZ, A. F. S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Escola de Minas**. v. 59, n. 3, 2006.

COELHO, M. I. S.; SILVA, V. O.; COELHO, M. C. S.C; LIMA, M. dos S.; SILVA FILHO, E. D. Avaliação sensorial de queijos tipo coalho defumado. In: IV CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE E NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 4., 2009, Belém. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, 2009. Disponível em: < http://connepi2009.ifpa.edu.br/connepi-anais/artigos/178_211_384.pdf >. Acessado em: 20 fev. 2013.

COSTA, A. P. R.; ANDRADE, D. R.; VIDAL JUNIOR, M. V. V.; CORDEIRO, C. A. M.; SOUZA, G.; ERTHAL JUNIOR, M.; SOUZA, C. L. M. Defumação de filés de piau-vermelho (*Leporinus copelandii*) com o uso de fumaça líquida. **Revista Ceres**. v. 55, n. 4, p. 251-257, 2008.

CRYSTAL, A.; PAWLISZYN, J. Solid Phase Microextraction With Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. **Analytical Chemistry**. v.62, p. 2145-2148, 1990.

CRYSTAL, A.; PRATT, K.; MOTLAG, S.; PAWLISZYN, J. High Resolut. **Chromatogr**. v. 15, p. 741, 1992.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L., FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DIONYSIO, R. B.; MEIRELLES, F. V. P. **Conservação de alimentos**. 2008. Disponível em: < http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_conservacao_d_e_alimentos.pdf >. Acessado em: 20 fev. 2013.

ETTRE, L. S. Chromatography: the separation technique of the 20th century. **Chromatographia**. v. 51, p. 7-17, 2000.

FERREIRA, I.M.P.L.V.O, PINHO, O. SAMPAIO, P. Volatile fraction of DOP "Castelo Branco" cheese: Influence of breed. **Food Chemistry**. V.112, n. , p.1053-1059, 2009.

GAVA, A. J. **Princípios de Tecnologias de Alimentos**. 2^a Ed. São Paulo: AMPUB, 2007.

HICKL, A. J.; COTRUCCI, M. D. A.; D'ABREU, J. C.; COSTA, P. H. C.; MARCHEZE, E. R.; NOLDIN JUNIOR, J. H. A Biomassa no Processo Tecnoed. In: FIRST INTERNATIONAL CONGRESS ON BIOMASS FOR METAL PRODUCTION AND ELETRICITY, 1., 2001, Belo Horizonte. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), 2001. p. 8-11.

LECANU, L. DUCRUET, V. JOUQUAND, C. GRATADOUX, J.J. FEIGENBAUM, A. Optimization of Headspace Solid-Phase Microextraction (SPME) for the Odor Analysis of Surface-Ripened Cheese. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V.50, n.13, p.3810-3817, 2002.

LUZ, C.C. **Avaliação de metodologia para quantificação de derivados de petróleo, BTEX, em solo e sedimentos por microextração em fase sólida (SPME)**. 2006. 33p. Monografia – Fundação Universidade Federal de Rondônia, Porto Velho.

MACGILLIVRAY, B. Headspace Solid-Phase Microextraction Versus Purge and Trap for the Determination of Sustituted Benzene in Water. **Journal of Chromatography Science**. v. 32, p. 317, 1994.

MARQUES, A. C.; VALENTE, T. B.; ROSA, C. S. Formação de toxinas durante o processamento de alimentos e as possíveis conseqüências para o organismo humano. **Revista de Nutrição**. v. 22, n. 2, 2009.

MOREIRA, I. C. **Fumaça Líquida Natural- Uma alternativa segura à defumação tradicional**. 2011. 46p. Monografia – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

NETTO, A.D .P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLOVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HAPs) e seus derivados nitratos

(NHAPs): uma revisão metodológica. **Química Nova**. v. 23, p. 765-773, 2000.

NIJSSEN, L. M.; VISSCHER, C. A.; MAARSE, H.; WILLEMSSENS, L. C.; BOELENS, M. H. **Volatile Compounds in food: Qualitative and quantitative data**. 7^a ed. Zeist: TNO Nutrition and Food Research Institute, 1999.

NITZKE, J.; MELLO, C.; THOMÉ, F.; LIMA, M. Seminário: Aromatizantes. Disponível em: < https://www.google.com.br/#hl=pt-PT&client=psy-ab&q=Aromatizantes.+NITZKE%2C+%oq=Aromatizantes.+NITZKE%2C+%gs_l=hp.3...278419.664718.3.665420.11.11.0.0.0.2.2156.8515.2-1j3j2j2j0j1j1j1.11.0...0.0...1c.1.5.hp.kCjM4TAVR2c&bav=on.2,or.r_qf.&bvm=bv.43287494,d.eWU&fp=32108b87f11282dd&biw=1517&bih=705>. Acessado em: 20 fev. 2013.

PAWLISZYN, J. **Solid Phase Microextraction: Theory and Practice**. New York: Wiley – VCH, 1997.

PICCINI, A. R.; BASSO, F.; CANELLAS, L. C. **Aditivos alimentares – Aromatizantes e Antioxidantes**, 2002. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&ved=0CDcQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.ufrgs.br%2FAlimentus%2Fped%2Fseminarios%2Faromatizanteseantioxidantes.doc&ei=Aog_UY6iE4y89QTgy4EY&usg=AFQjCNFejC-pZvj_xXJOJ2138xsUtqAJyw&sig2=oNZruYXEQ3BfupJ4oaQ81Q&bvm=bv.43287494,d.eWU>. Acessado em: 20 fev. 2013.

PINHO, O. FERREIRA, I.M.P.L.V.O. FERREIRA, M. Discriminate analysis of the volatile fraction from "Terrincho" ewe cheese: correlation with flavour characteristics. **International Dairy Journal**. V.14, p.455-464, 2004.

PORTO, C.; SALIS, R.; OLIVAREZ, S. **Aromatizantes em alimentos**. Disponível em: < [https://www.google.com.br/#hl=pt-PT&client=psy-ab&q=Monografia+AROMATIZANTES+EM+ALIMENTOS+\(Caroline+Porto%2C+Roberto+Salis%2C+Silvana+Olivarez\)&oq=Monografia+AROMATIZANTE+S+EM+ALIMENTOS+\(Caroline+Porto%2C+Roberto+Salis%2C+Silvana+Olivarez\)&gs_l=hp.3...122018.122018.2.122825.1.1.0.0.0.0.788.788.6-1.1.0...0.0...1c.1.5.hp.uttAzZQToMk&bav=on.2,or.r_qf.&bvm=bv.43287494](https://www.google.com.br/#hl=pt-PT&client=psy-ab&q=Monografia+AROMATIZANTES+EM+ALIMENTOS+(Caroline+Porto%2C+Roberto+Salis%2C+Silvana+Olivarez)&oq=Monografia+AROMATIZANTE+S+EM+ALIMENTOS+(Caroline+Porto%2C+Roberto+Salis%2C+Silvana+Olivarez)&gs_l=hp.3...122018.122018.2.122825.1.1.0.0.0.0.788.788.6-1.1.0...0.0...1c.1.5.hp.uttAzZQToMk&bav=on.2,or.r_qf.&bvm=bv.43287494)>

,d.eWU&fp=32108b87f11282dd&biw=1517&bih=647>. Acessado em: 20 fev. 2013.

OKUMA, A. A. **Estudo da Fração Siringila do Alcatrão de Eucalyptus sp como Insumo Químico**. 2004. 246 p. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

RETONDO, C. G.; FARIA, P. **Química das Sensações**. 1ª Ed. Campinas: Átomo, 2006.

RIBEIRO, P. R.; CARVALHO, J. R. M.; GERIS, R. Furfural - da biomassa ao laboratório de química orgânica. **Química Nova**. v.35, n.5, p. 1046-1051, 2012.

RIU-AUMATELL, M. VARGAS, L. STEFANIA, V. GUADAYOL, J. M. LÓPEZ-TAMAMES, E. BUXADERAS, S. Characterisation of volatile composition of white salsify (*Tragopogon porrifolius* L.) by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and simultaneous distillation–extraction (SDE) coupled to GC–MS. **Food Chemistry**. V.129, n., p.557-564, 2011.

ROÇA, S. de O. **Defumação**. Botucatu, 2005. Disponível em: <http://pucrs.campus2.br/~thompson/Roca112.pdf>. Acessado em 20 fev. 2013.

SEWELL, P. A.; CLARK, B. **Chromatographic Separations**. 7ª ed. Nova York: Wiley, 1988.

SIGMA-ALDRICH FINE CHEMICALS. **Flavors and Fragrances: The Essence of Excellence**. Catálogo. Edição Internacional, 2004. 128p. Catálogo de *Flavors* e Fragrâncias.

SILVA, R. **Preparo de Fibras para Microextração em Fase Sólida (SPME) com Recobrimento à Base de Poliglicóis**. 2005. Tese de Mestrado- UNICAMP, Campinas.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8ª ed. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

SOUZA, Rita de Cássia Zacardi de. **Avaliação das frações voláteis de espécies de aniba por Microextração em fase sólida acoplada a cromatografia gasosa (SPME-CG) e cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG x GC)**. 2010. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2011.

STEFFEN, A. PAWLISZYN, J. Analysis of Flavor Volatiles Using Headspace Solid-Phase Microextraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.44, p. 2187-2193, 1996.

STASHENKO, E. E. MARTÍNEZ, J. R. Sampling volatile compounds from natural products with headspace/solid-phase micro-extraction. **Journal of Biochemical and biophysical methods**. v.70, n. , p.235-242, 2007.

STUCKENBRUCK, P.; AQUINO NETO, F. R.; CARAZZA, F. Análise do óleo de alcatrão de Eucalyptus citriodora por CGAR-EM/C. In: ENCONTRO DE CARBOQUÍMICA, 2., 1985, Salvador. **Conferências...** Salvador: Associação Brasileira de Metais, 1989. p. 408.

UHLIG, A.; GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T. O uso de carvão vegetal na indústria siderúrgica brasileira e o impacto sobre as mudanças climáticas. **Revista Brasileira de Energia**. v. 14, n. 2, p. 67-85, 2008.

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

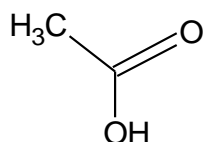
ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. Headspace Solid: Phase Microextraction. **Analytical Chemistry**. v. 65, n. 14, p. 1843-1852, 1993.

YANG, X. PEPPARD, T. Solid-Phase Microextraction for Flavor Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V.42, n., p.1925-1930, 1994.

7. ANEXOS

7.1 Caracterização das principais substâncias aromatizantes encontrados

7.1.1) Ácido acético (Ácido etanoico)



Fórmula molecular: C₂H₄O₂

Massa molar: 60,1 g mol⁻¹

Temperatura de fusão: 16,6 °C

Temperatura de ebulição: 117,9 °C

"Flavor": forte, pungente, azedo

CGAR t_R (% área): **100** 3,279 (7,854); **110** 2,925 (0,268); **120** 2,882 (3,668); 2,782 (2,053); **300** 2,839 (5,745).

CGAR-EM, m/z (Da): 43 (100) M⁺, 45 (903), 60 (747), 15 (170), 42 (130), 29(84), 14 (48), 28 (40), 41 (35), 18 (27).

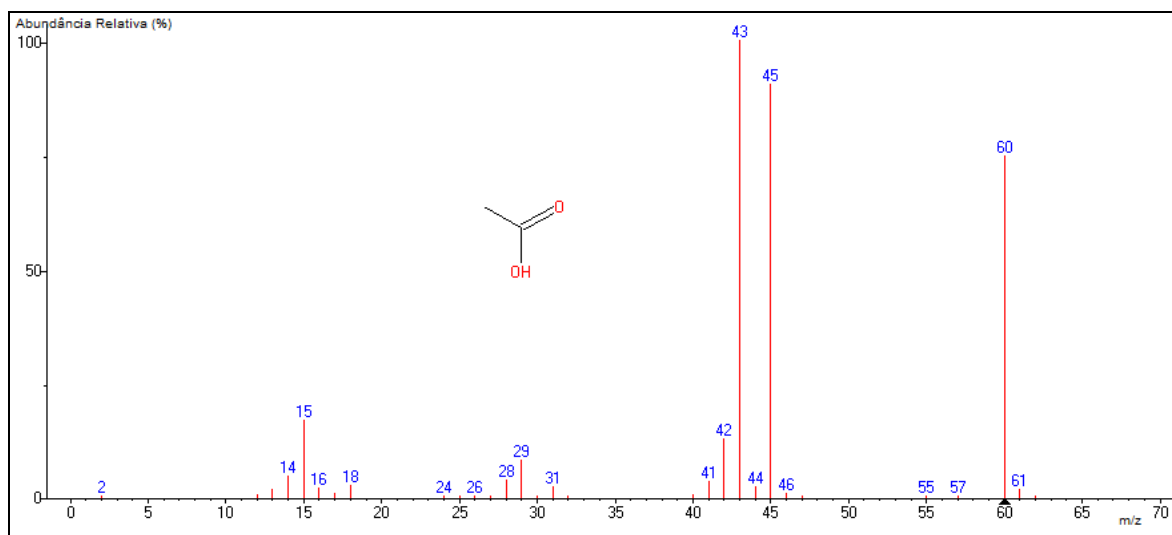
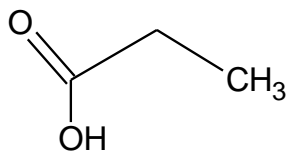


Figura 42 – Espectro de massas do ácido acético.

7.1.2) Ácido propanoico



Fórmula molecular: C₃H₆O₂

Massa molar: 74,1 g mol⁻¹

Temperatura de fusão: - 21,0 °C

Temperatura de ebulição: 141,0 °C

"Flavor": pungente, rançoso

CGAR t_R (% área): **100** 4,133 (2,235); **110** 4,361 (3,071); **200** 3,668 (0,103).

CGAR-EM, m/z (Da): 74 (100) M⁺, 28 (929), 45 (900), 29 (833), 73 (647), 27 (637), 57 (466), 55 (266), 26 (227), 56 (218).

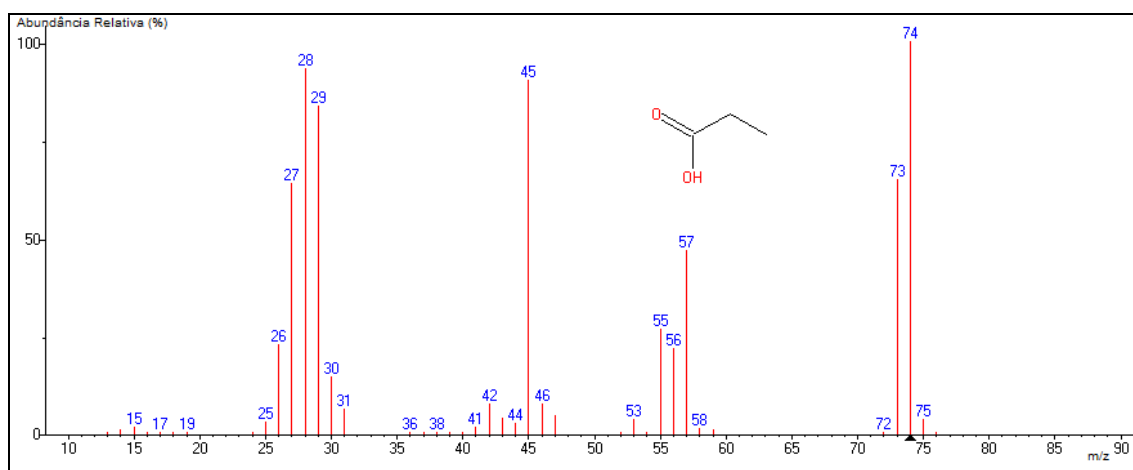
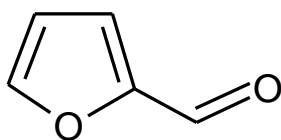


Figura 43 – Espectro de massas do ácido propanoico.

7.1.3) Furfural



Fórmula molecular: $C_5H_4O_2$

Massa molar: $96,0 \text{ g mol}^{-1}$

Temperatura de fusão: $- 37,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Temperatura de ebulição: $162,0 \text{ }^\circ\text{C}$

"Flavor": doce, amadeirado, amêndoa, perfumado, pão cozido

CGAR t_R (% área): **100** 5,482 (9,917); **110** 5,511 (9,998); **120** 5,477 (5,250); **150** 5,368 (1,436); **300** 5,340 (3,614).

CGAR-EM, m/z (Da): 96 (100) M^+ , 95 (991), 39 (644), 38 (226), 29 (201), 37 (151), 67 (114), 40 (69), 97 (57), 42 (53).

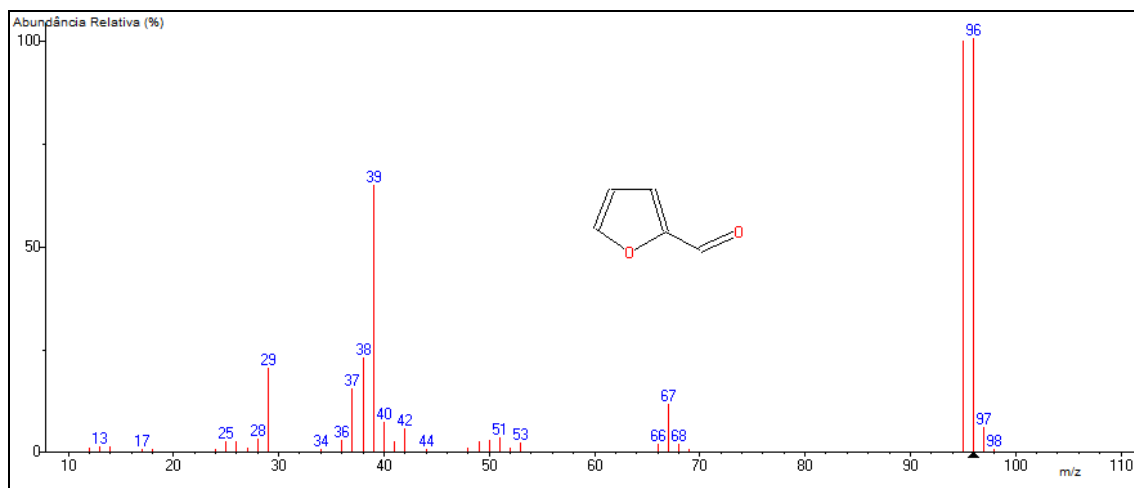
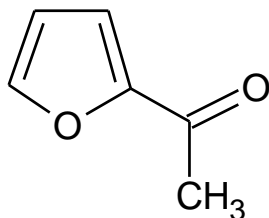


Figura 44 – Espectro de massas do furfural.

7.1.4) Acetilfurano (2-furil-metil-cetona)



Fórmula molecular: C₆H₆O₂

Massa molar: 110,0 g mol⁻¹

Temperatura de fusão: 29-30°C

"Flavor": cacau, doce, café

CGAR t_R (% área): **100** 7,548 (1,039); **110** 7,536 (2,929).

CGAR-EM, m/z (Da): 95 (100) M⁺, 110 (435), 39 (235), 43 (168), 38 (60), 15 (52), 96 (52), 67 (49), 68 (36), 27 (35).

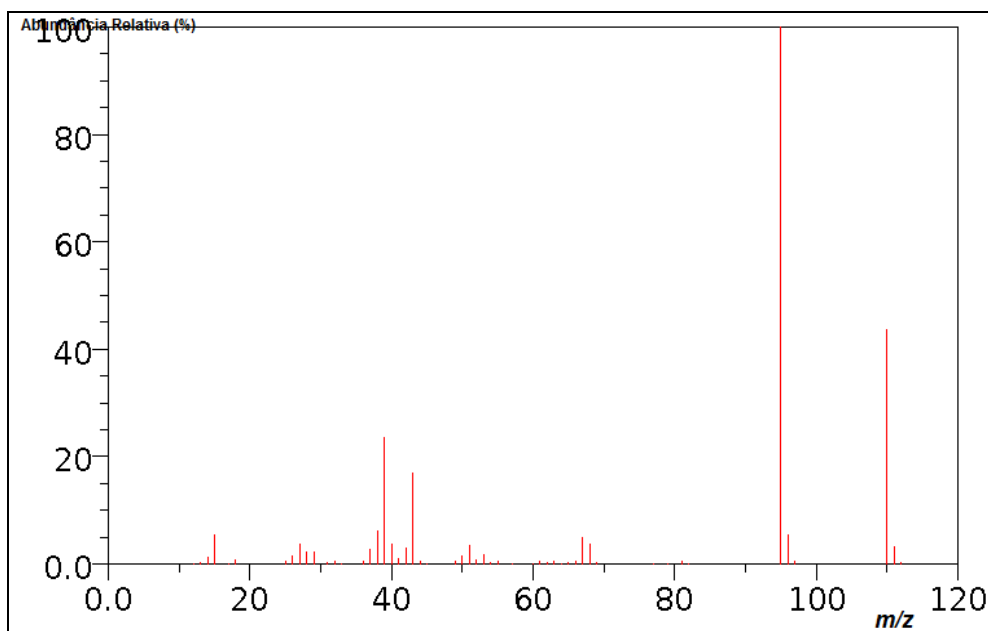
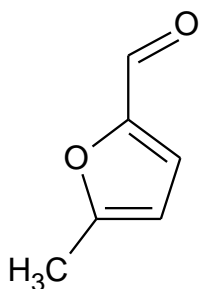


Figura 45 – Espectro de massas do acetilfurano.

7.1.5) 5-metil furfural



Fórmula molecular: $C_6H_6O_2$

Massa molar: $110,1 \text{ g mol}^{-1}$

"Flavor": doce, picante, quente, caramelo, amêndoa amarga

CGAR t_R (% área): 100 9,382 (1,656); 110 9,402 (1,167); 120 9,368 (3,923); 150 9,339 (3,275); 300 9,168 (3,039).

CGAR-EM, m/z (Da): 110 (100) M^+ , 109 (788), 53 (515), 27 (225), 39 (115), 51 (104), 81 (102), 43 (97), 50 (77), 111 (69).

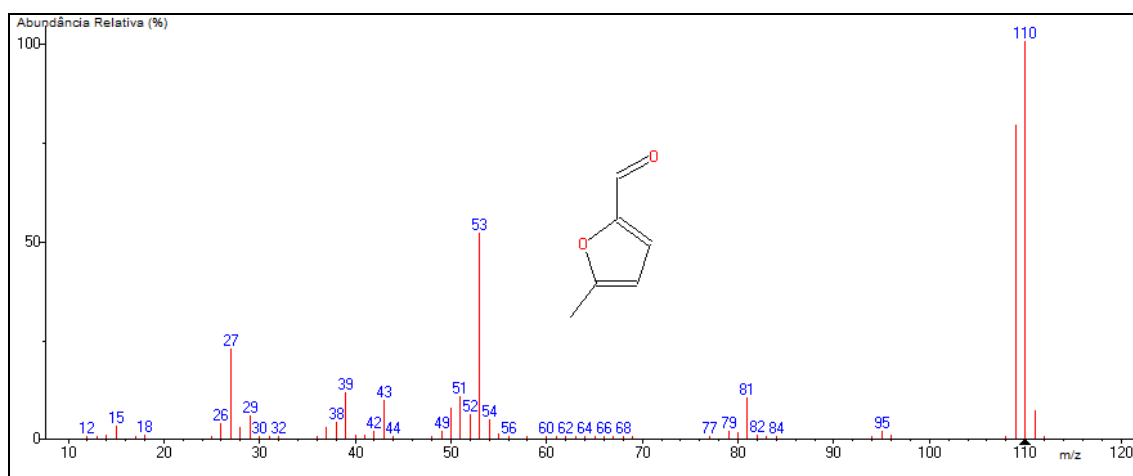
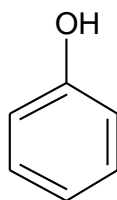


Figura 46 – Espectro de massas do 5-metil furfural.

7.1.6) Fenol



Fórmula molecular: C₆H₆O

Massa molar: 94,0 g mol⁻¹

Temperatura de fusão: 41,0 °C

Temperatura de ebulição: 182,0 °C

"Flavor": fenólico

CGAR t_R (% área): **100** 10,272 (7,819); **110** 10,438 (9,402); **120** 10,684 (10,753); **130** 10,598 (8,768); **140** 9,946 (1,875); **150** 10,484 (7,376); **200** 10,180 (20,442); **300** 9,871 (3,039).

CGAR-EM, m/z (Da): 94 (100) M⁺, 66 (387), 65 (266), 39 (243), 40 (114), 38 (92), 55 (79), 63 (71), 95 (68), 50 (63).

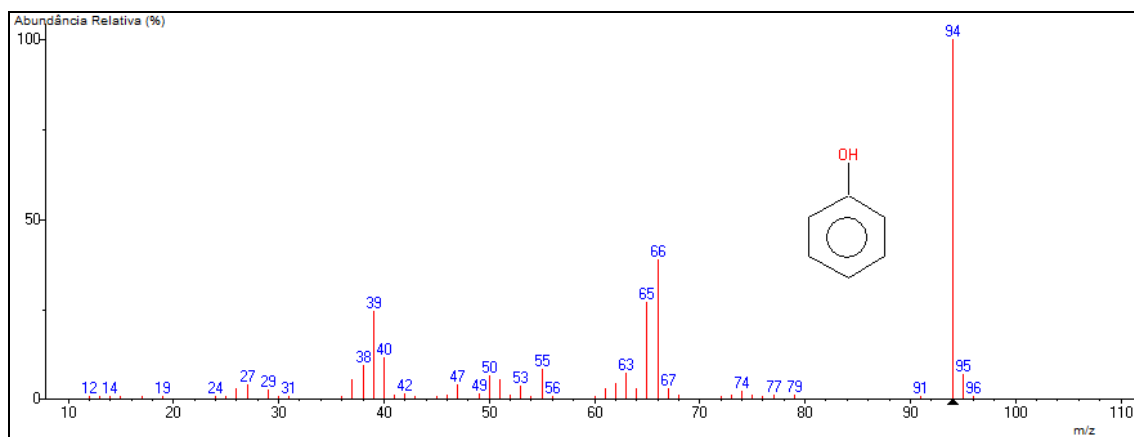
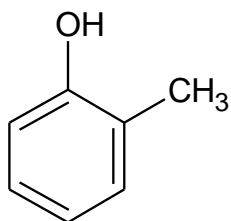


Figura 47 – Espectro de massas do fenol.

7.1.7) *o*-cresol (2-metil-fenol)



Fórmula molecular: C₇H₈O

Massa molar: 108,1 g mol⁻¹

Temperatura de fusão: 31,0 °C

Temperatura de ebulição: 191,0 °C

"Flavor": sabor fenólico, medicinal

CGAR t_R (% área): **110** 13,236 (4,615); **130** 13.304 (0,454); **140** 12,938 (2,261); **200** 13,001 (10,054); **300** 12,975 (5,401) .

CGAR-EM, m/z (Da): 108 (100) M⁺, 107 (673), 79 (253), 77 (220), 90 (207), 39 (108), 80 (102), 51 (96), 89 (83), 109 (79).

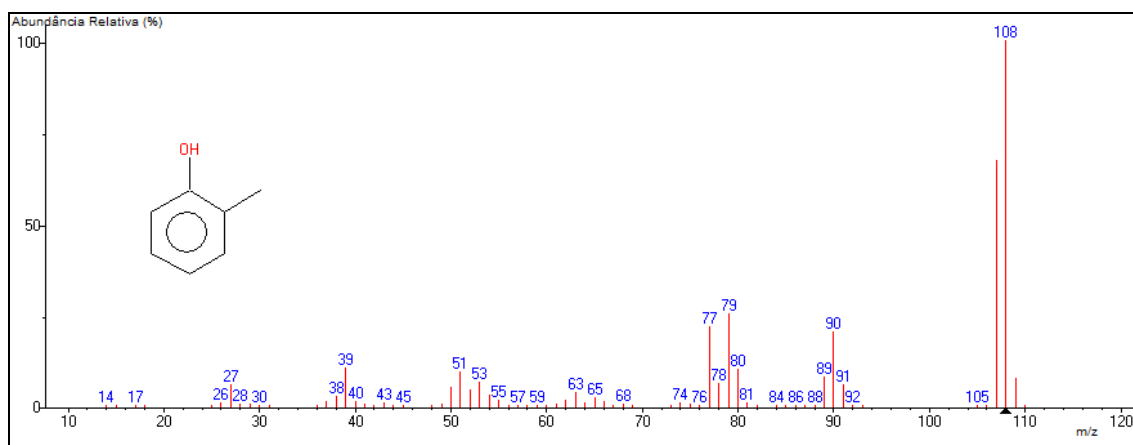
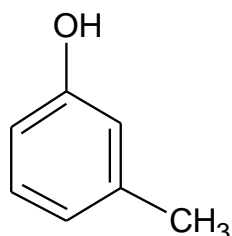


Figura 48 – Espectro de massas do *o*-cresol

7.1.8) *m*-Cresol (3-metil-fenol)



Fórmula molecular: C₇H₈O

Massa molar: 108,1 g mol⁻¹

Temperatura de fusão: 11,0 °C

Temperatura de ebulição: 202,8 °C

"Flavor": medicinal, aromático, amadeirado, étereo

CGAR t_R (% área): **100** 14,447 (23,484); **110** 14,672 (29,317); **120** 10,587 (3,442); **130** 14,649 (20,899); **150** 14,386 (4,257); **200** 14,065 (16,214); **300** 13,737 (5,259).

CGAR-EM, m/z (Da): 108 (100) M⁺, 107 (953), 79 (349), 77 (325), 90 (121), 39 (119), 51 (112), 80 (108), 53 (99), 109 (82).

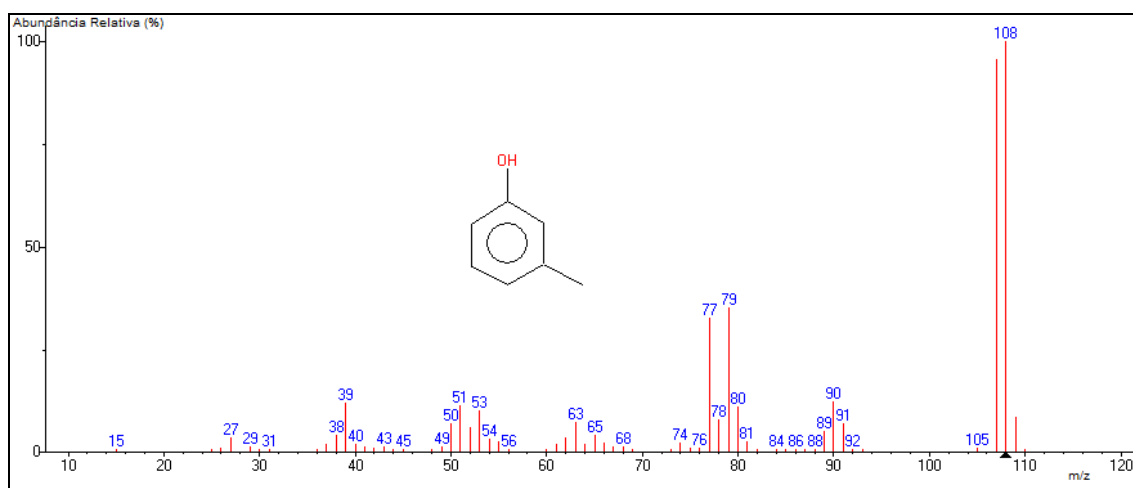
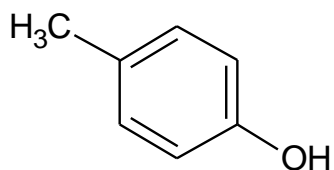


Figura 49 – Espectro de massas do *m*-cresol.

7.1.9) *p*-cresol (4-metil-fenol)



Fórmula molecular: C₇H₈O

Massa molar: 108,1 g mol⁻¹

Temperatura de fusão: 35,5 °C

Temperatura de ebulição: 201,8 °C

"Flavor": medicinal, pesado

CGAR t_R (% área): **140** 13,911 (4,984).

CGAR-EM, m/z (Da): 107 (100) M⁺, 108 (884), 77 (210), 79 (178), 90 (85), 53 (82), 80 (82), 51 (77), 39 (71), 109 (69).

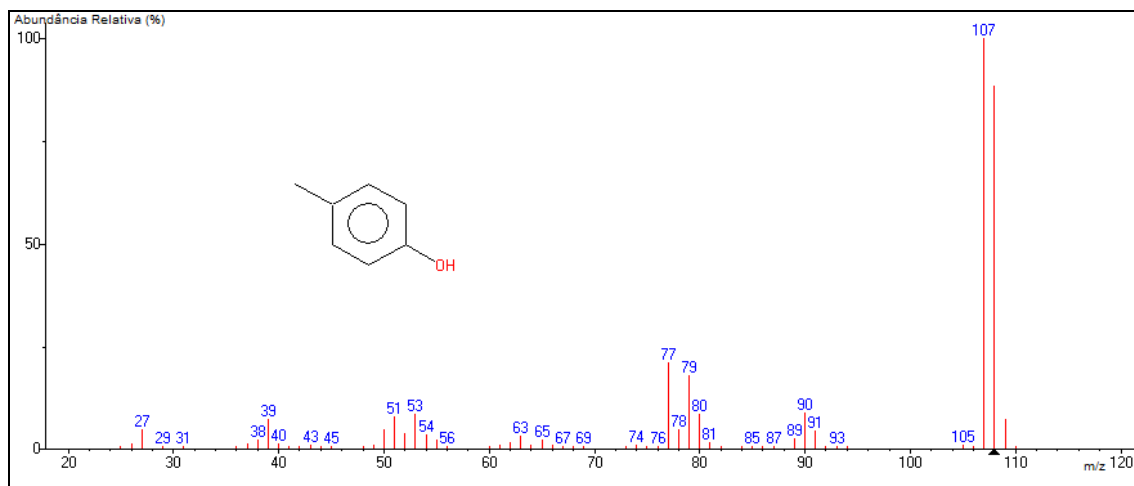
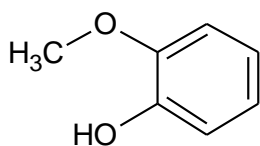


Figura 50 – Espectro de massas do *p*-cresol.

7.1.10) Guaiacol (2-metóxi-fenol)



Fórmula molecular: C₇H₈O₂

Massa molar: 124,1 g mol⁻¹

Temperatura de fusão: 28 °C

Temperatura de ebulição: 204-206 °C

"*Flavor*": queimado, fumaça, medicinal, amadeirado

CGAR t_R (% área): **110** 14,958 (0,062); **120** 14,769 (); **140** 14,368 (5,961); **150** 14,787 (3,190); **200** 14,489 (0,347); **300** 14,352 (9,687).

CGAR-EM, m/z (Da): 109 (100) M⁺, 124 (795), 81 (682), 53 (220), 52 (124), 51 (109), 39 (89), 50 (76), 63 (70), 110 (69).

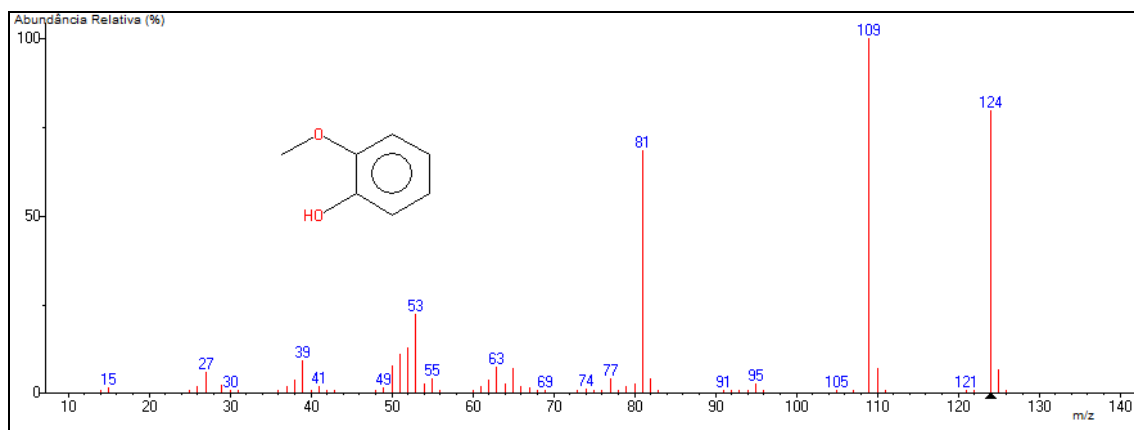
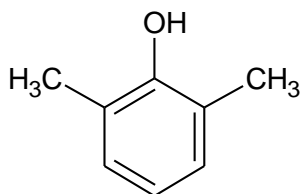


Figura 51 – Espectro de massas do guaiacol.

7.1.11) 2,6-dimetilfenol (2,6-Xilenol)



Fórmula molecular: $C_8H_{10}O_2$

Massa molar: $122,0 \text{ g mol}^{-1}$

Temperatura de fusão: $43-45 \text{ }^\circ\text{C}$

Temperatura de ebulição: $203 \text{ }^\circ\text{C}$

"Flavor": fenólico, medicinal

CGAR t_R (% área): **100** 15,336 (2,849); **110** 15,479 (0,183); **120** 15,249 (0,491); **200** 15,078 (0,822).

CGAR-EM, m/z (Da): 122 (100) M^+ , 107 (922), 77 (418), 121 (333), 79 (293), 91 (280), 39 (272), 78 (200), 51 (195), 27 (163).

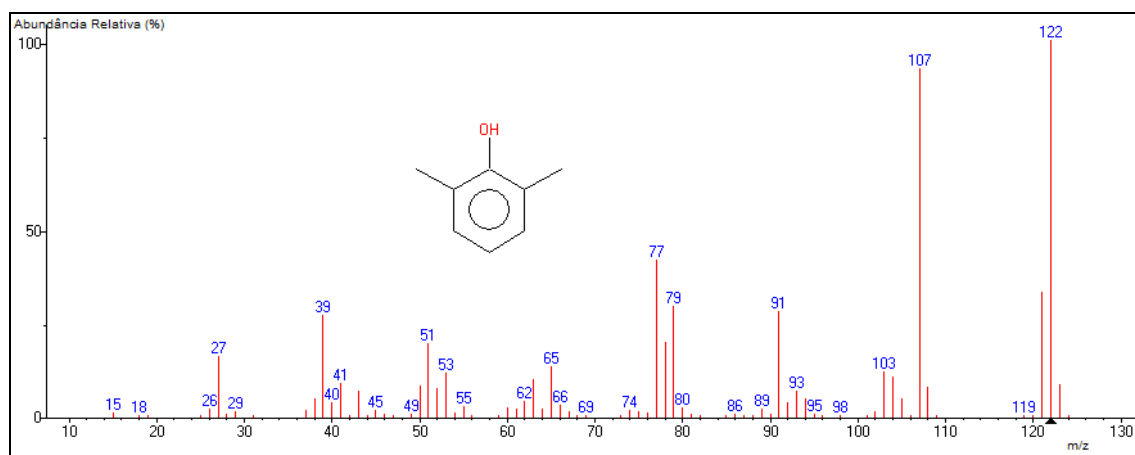
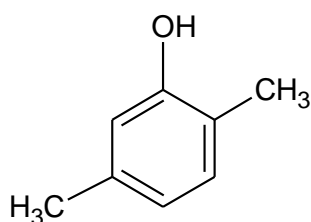


Figura 52 – Espectro de massas do 2,6-dimetilfenol.

7.1.12) 2,5-dimetilfenol (2,5-Xilenol)



Fórmula molecular: $C_8H_{10}O_2$
Massa molar: $122,0 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatura de fusão: $75-77 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura de ebulição: $212 \text{ }^\circ\text{C}$
"Flavor": creosoto, doce, medicinal

CGAR t_R (% área): **100** 17,247 (3,292); **110** 17,327 (1,179); **120** 18,265 (4,540); **130** 18,752 (0,543).

CGAR-EM, m/z (Da): 122 (100) M^+ , 107 (909), 121 (411), 77 (302), 79 (186), 91 (186), 39 (158), 51 (131), 78 (106), 123 (86).

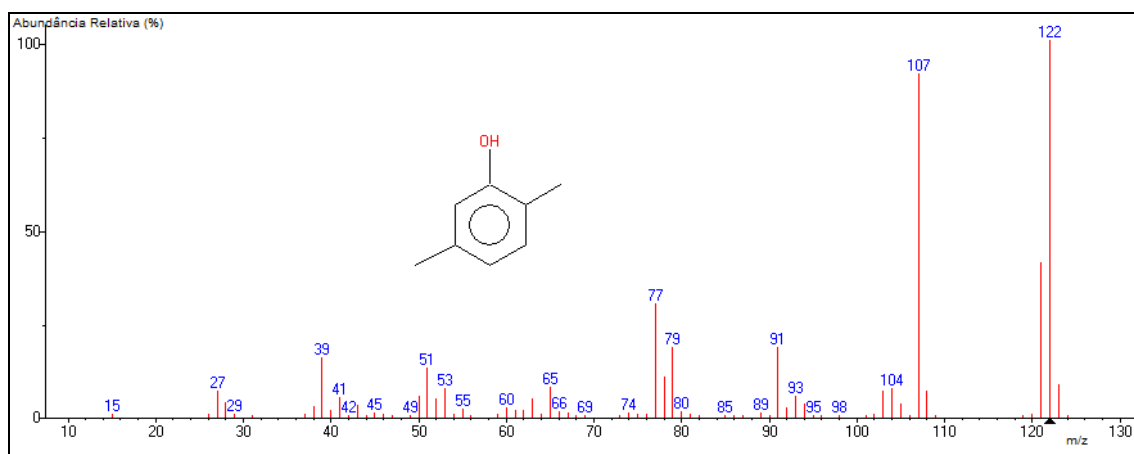
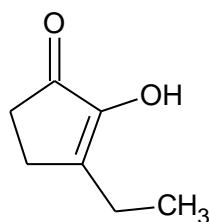


Figura 53 – Espectro de massas do 2,5-dimetilfenol.

7.1.13) 3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona



Fórmula molecular: C₇H₁₀O₂

Massa molar: 126,0 g mol⁻¹

"Flavor": chocolate, café, fumaça

CGAR t_R (% área): **110** 16,440 (1,151); **120** 16,114 (2,020); **130** 16,537 (2,861); **140** 15,650 (0,880); **150** 16,086 (1,120); **200** 15,873 ().

CGAR-EM, m/z (Da): 126 (100) M⁺, 55 (388), 83 (385), 69 (320), 43 (270), 84 (207), 41 (204), 27 (197), 39 (196), 97 (175).

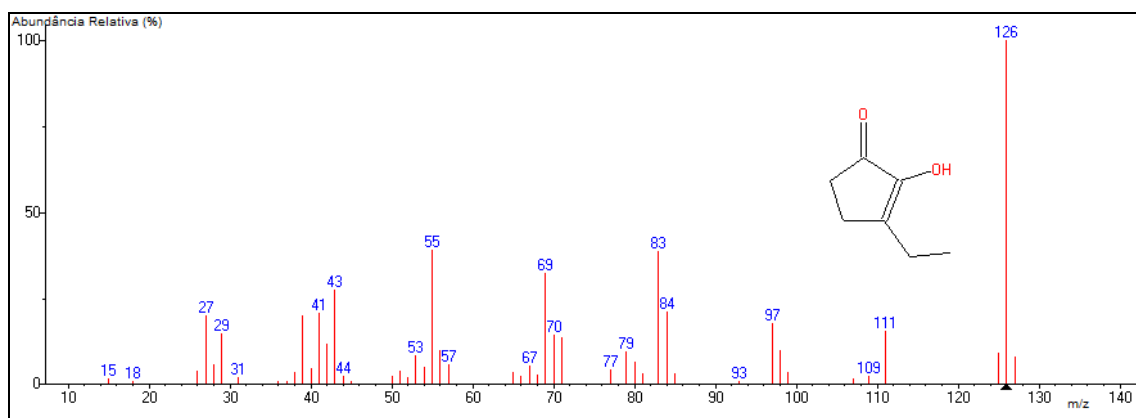
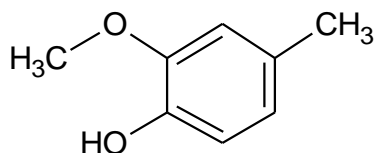


Figura 54 – Espectro de massas do 3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona.

7.1.14) *p*-creosol (4-metoxi-4-metilfenol)



Fórmula molecular: C₈H₁₀O₂

Massa molar: 138,1 g mol⁻¹

Temperatura de fusão: 5,5°C

Temperatura de ebulição: 220°C

"Flavor": fenólica, doce, baunilha, couro

CGAR t_R (% área): **110** 19,384 (1,568); **120** 19,215 (13,768); **130** 19,347 (12,438); **140** 18,443 (0,786); **150** 19,164 (13,392); **200** 18,889 (8,923); **300** 18,889 (12,952).

CGAR-EM, m/z (Da): 138 (100) M⁺, 123 (869), 95 (365), 67 (196), 55 (183), 77 (170), 39 (162), 41 (117), 51 (114), 139 (88).

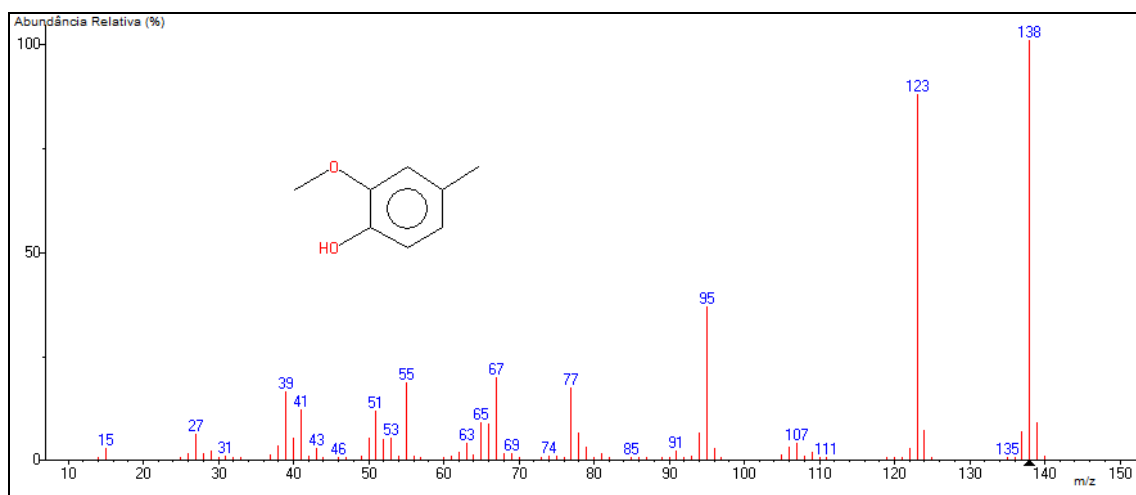
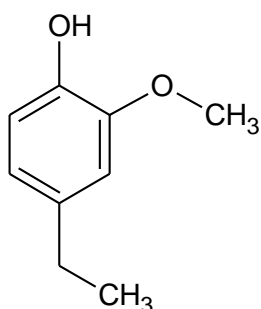


Figura 55 – Espectro de massas do *p*-creosol.

7.1.14) 4-Etilguaiacol (4-etil-2-metóxi-fenol)



Fórmula molecular: $C_4H_{12}O_2$

Massa molar: $152,0 \text{ g mol}^{-1}$

Temperatura de fusão: 15°C

Temperatura de ebulição: $234\text{-}236^\circ\text{C}$

"Flavor": "bacon", fumaça

CGAR t_R (% área): **100** 22,843 (11,788); **110** 22,849 (12,046); **120** 22,797 (6,849); **130** 22,980 (0,660); **140** 22,643 (6,696); **150** 22,797 (9,174); **200** 22,568 (3,422); **300** 22,603 (14,432).

CGAR-EM, m/z (Da): 137 (100) M^+ , 152 (313), 15 (213), 39 (148), 122 (136), 91 (125), 77 (123), 51 (121), 94 (113), 53 (99).

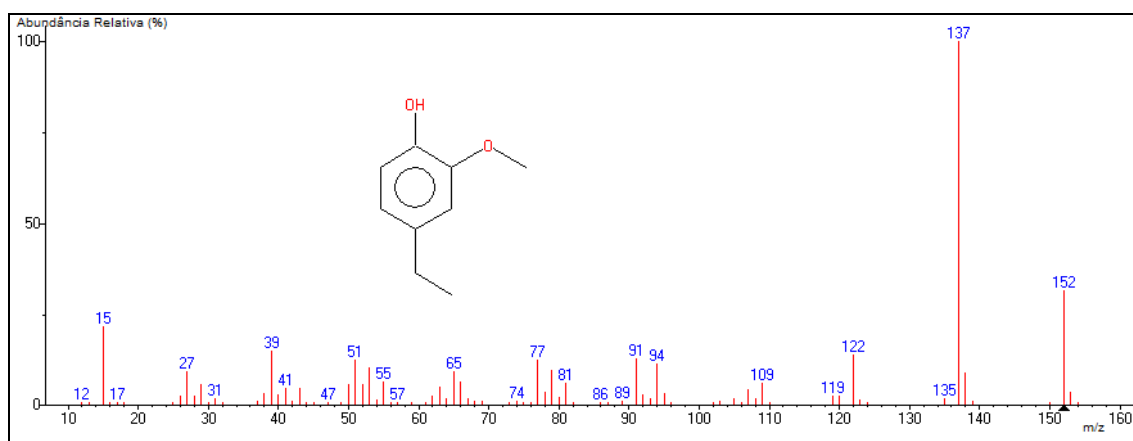
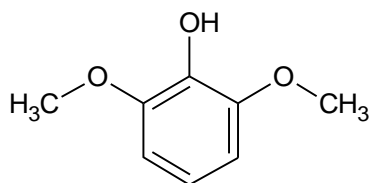


Figura 56 – Espectro de massas do 4-Etilguaiacol.

7.1.15) 2,6-Dimetoxifenol (Siringol)



Fórmula molecular: C₈H₁₀O₃

Massa molar: 154,0 g mol⁻¹

Temperatura de fusão: 50-57 °C

Temperatura de ebulição: 261 °C

"Flavor": "bacon", fumaça

CGAR t_R (% área): **100** 25,795 (2,585); **110** 25,841 (2,708); **120** 25,910 (5,441); **130** 26,436 (15,770); **140** 26,087 (27,581); **150** 26,002 (10,469); **200** 25,732 (4,704); **300** 25,630 (2,908).

CGAR-EM, m/z (Da): 154 (100) M⁺, 139 (448), 111 (204), 93 (176), 96 (168), 65 (132), 39 (114), 51 (90), 155 (90), 68 (75).

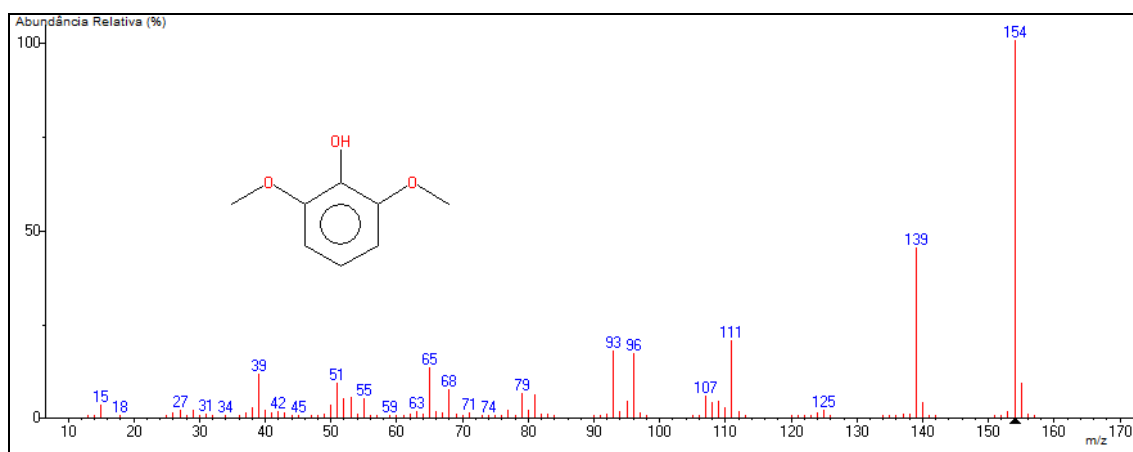
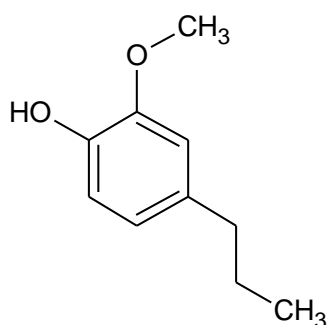


Figura 57 – Espectro de massas do siringol.

7.1.16) 4-Propilguaiacol (4-propil-2-metóxi-fenol)



Fórmula molecular: $C_{10}H_{14}O_2$

Massa molar: $166,2 \text{ g mol}^{-1}$

Temperatura de ebulição: $125-126 \text{ }^\circ\text{C}$

"Flavor": balsâmico, picante, doce

CGAR t_R (% área): **110** 26,367 (2,011); **120** 26,356 (1,589); **140** 26,391 (2,522); **150** 26,396 (2,167); **300** 26,219 (3,600).

CGAR-EM, m/z (Da): 137 (100) M^+ , 166 (186), 122 (132), 94 (99), 138 (92), 39 (90), 27 (88), 77 (87), 51 (77), 15 (72).

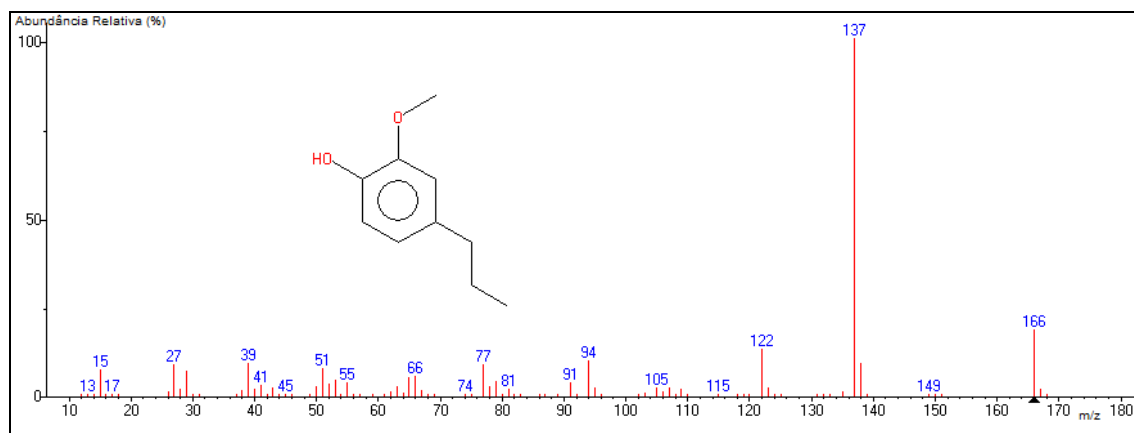
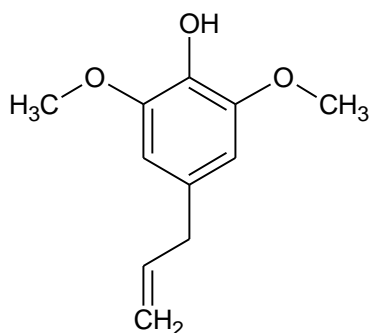


Figura 58 – Espectro de massas do 4-Propilguaiacol.

7.1.17) Metoxieugenol (4-alil-2,6-dimetóxi-fenol ou 4-alil siringol)



Fórmula molecular: $C_{11}H_{14}O_3$

Massa molar: $194,0 \text{ g mol}^{-1}$

Temperatura de ebulição: 168-169 °C

"Flavor": assado, queimado, bacon, carne

CGAR t_R (% área): **130** 32,759 (0,227); **150** 31,981 (0,094); **300** 31,958 (0,231).

CGAR-EM, m/z (Da): 194 (100) M^+ , 91 (368), 119 (244), 39 (216), 77 (184), 131 (169), 65 (142), 179 (138), 79 (137), 53 (136).

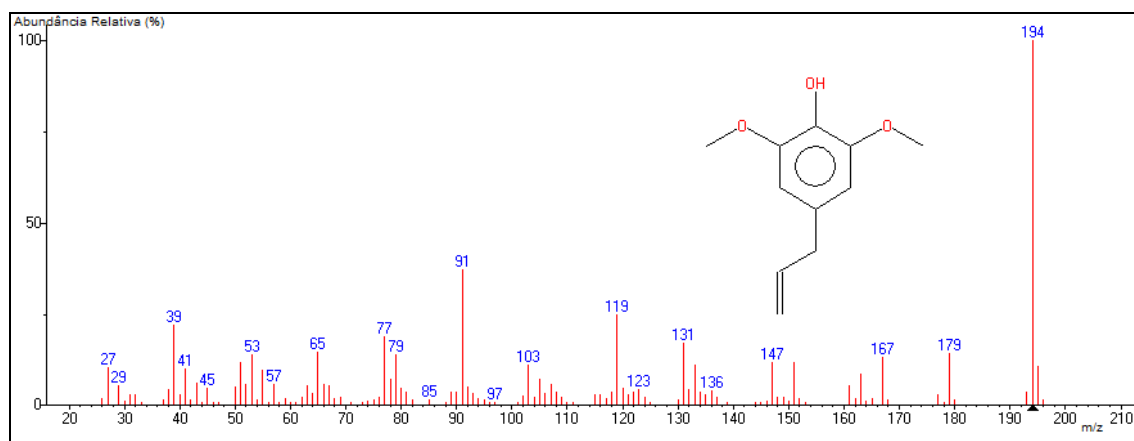


Figura 59 – Espectro de massas do Metoxieugenol.

7.2 Espectros na região do UV-Vis das amostras de aromas de fumaça

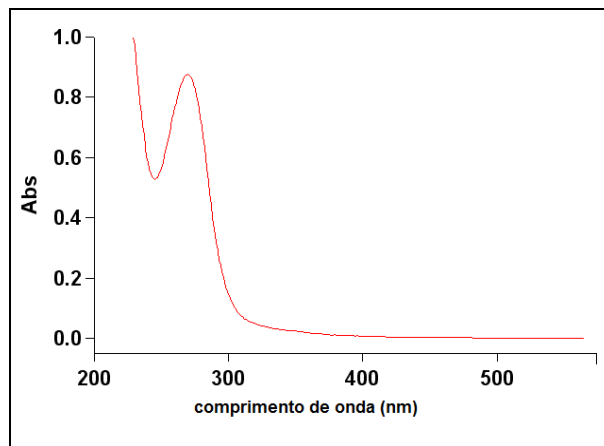


Figura 60 – Espectro no UV-Vis da amostra 100.

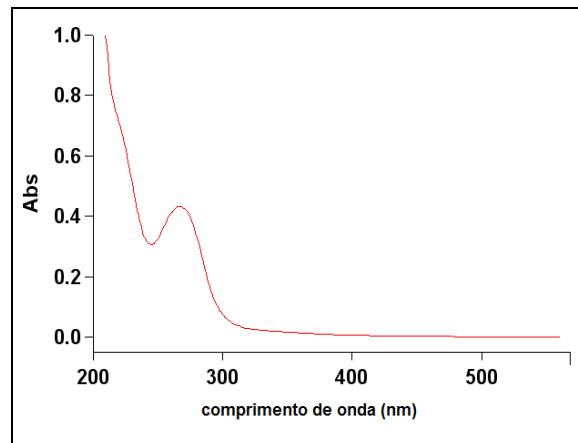


Figura 61– Espectro no UV-Vis da amostra 110.

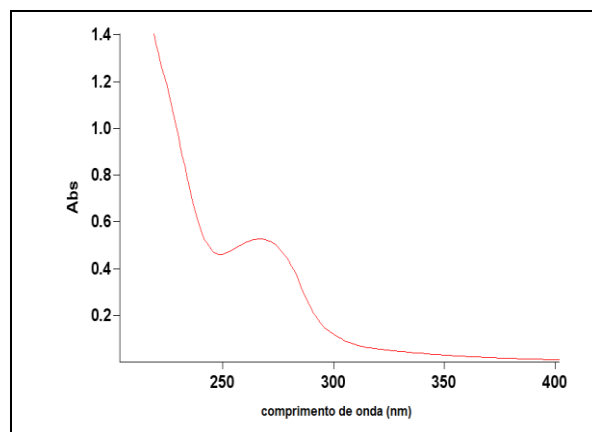


Figura 62 – Espectro no UV-Vis da amostra 120.

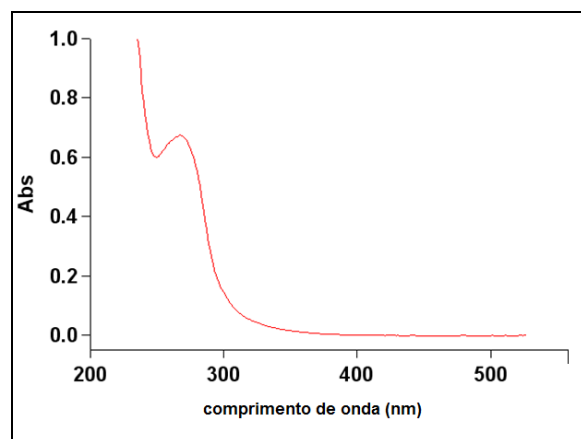


Figura 63 – Espectro no UV-Vis da amostra 130.

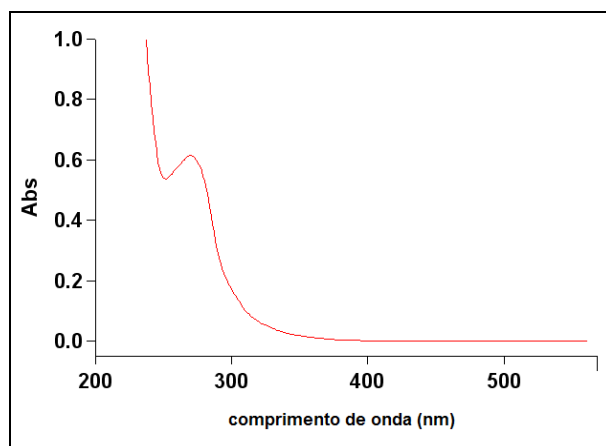


Figura 64 – Espectro no UV-Vis da amostra 140.

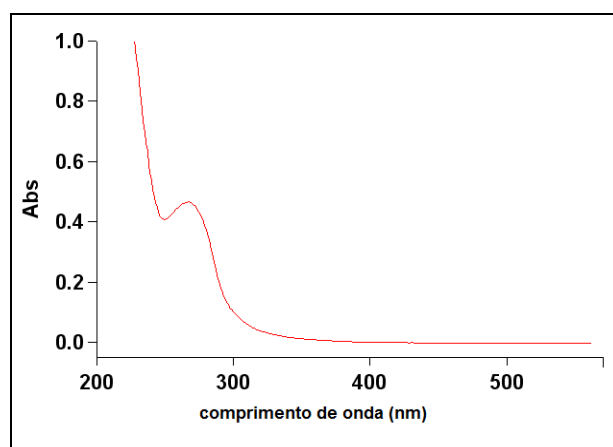


Figura 65 – Espectro no UV-Vis da amostra 150.

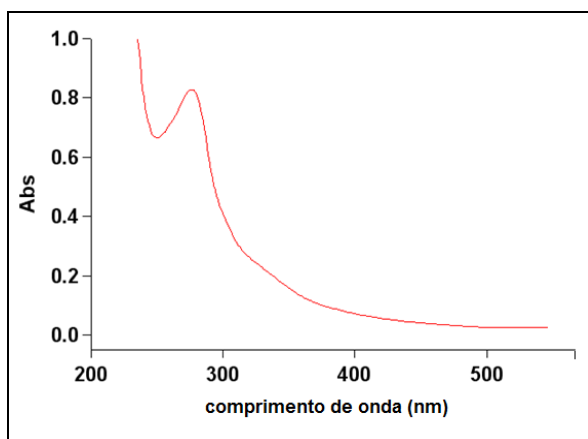


Figura 66 – Espectro no UV-Vis da amostra comercial 200.

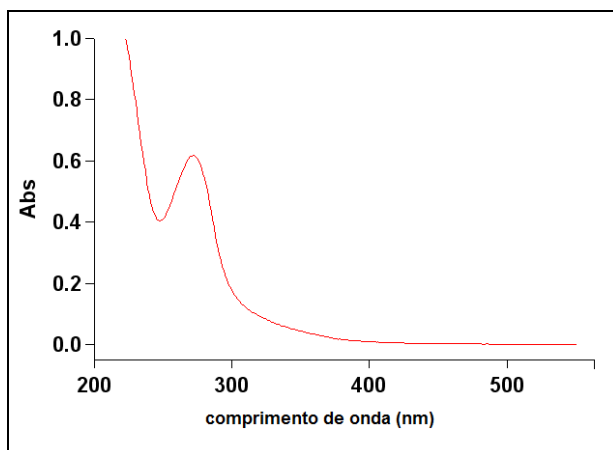


Figura 67 – Espectro no UV-Vis da amostra comercial 300.

7.3 Cromatogramas das amostras de aromas de fumaça analisadas em solução

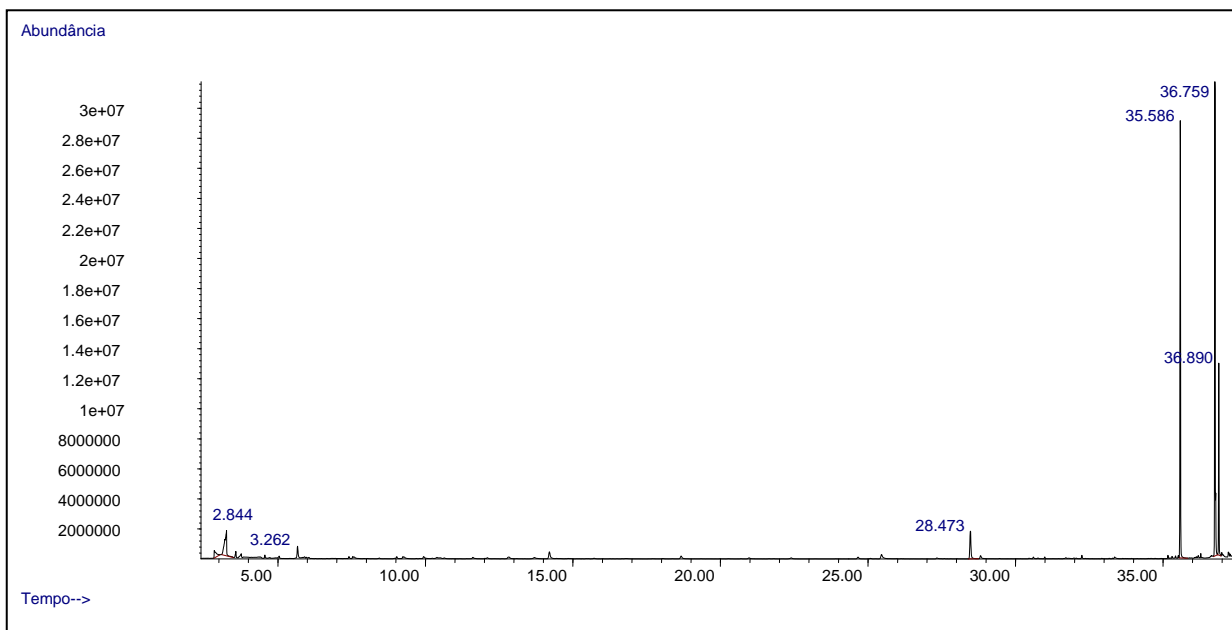


Figura 68 – Cromatograma da amostra líquida 100.

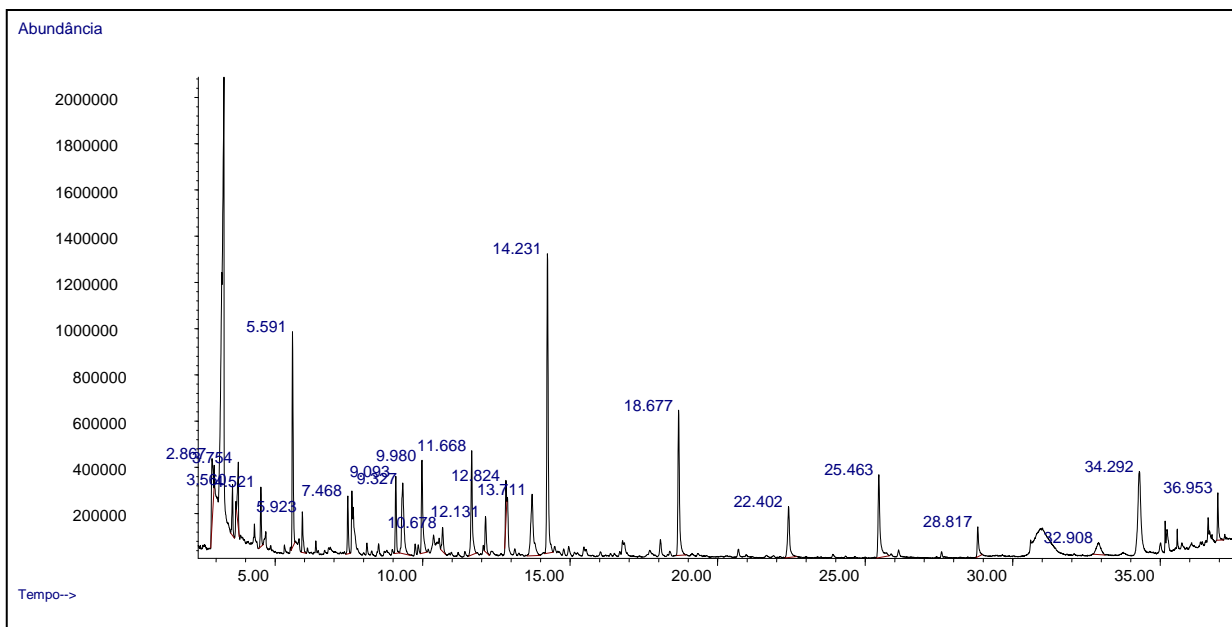


Figura 69 – Cromatograma da amostra líquida 110.

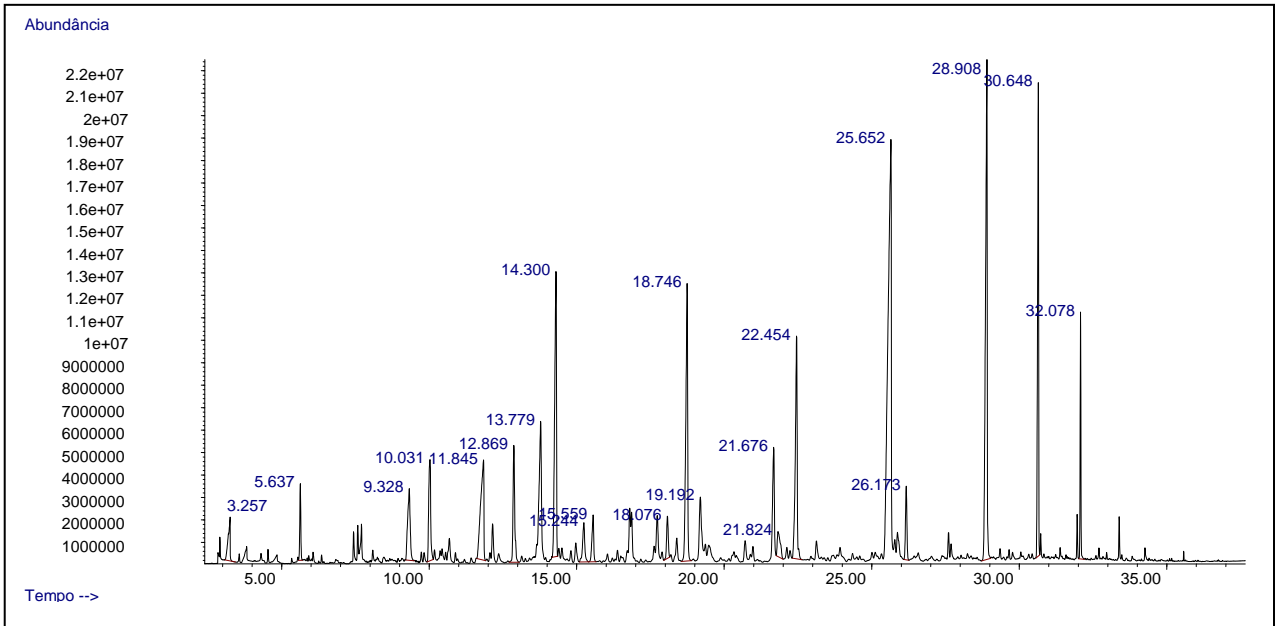


Figura 70 – Cromatograma da amostra líquida 120.

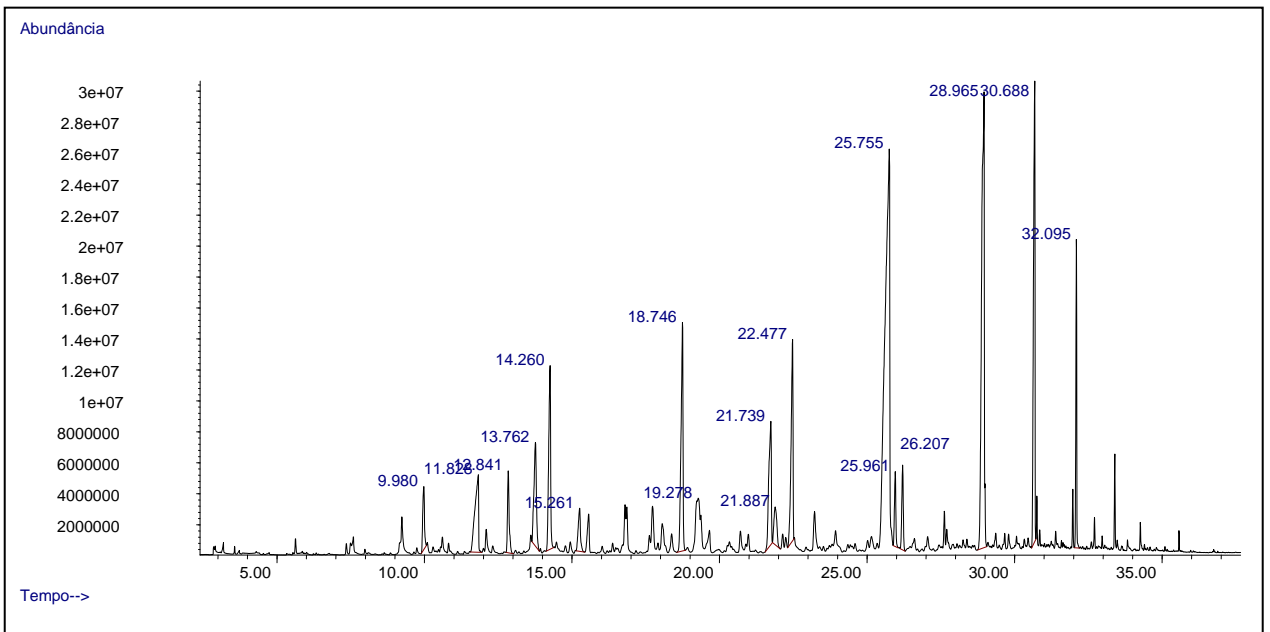


Figura 71 – Cromatograma da amostra líquida 130.

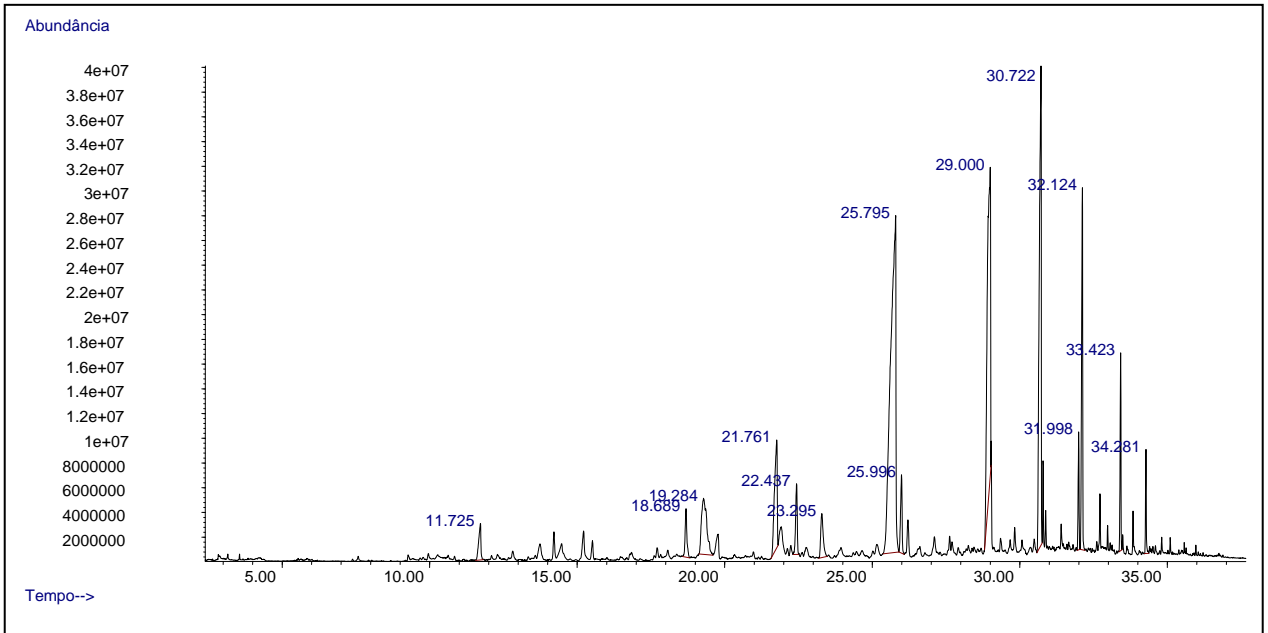


Figura 72 – Cromatograma da amostra líquida 140.

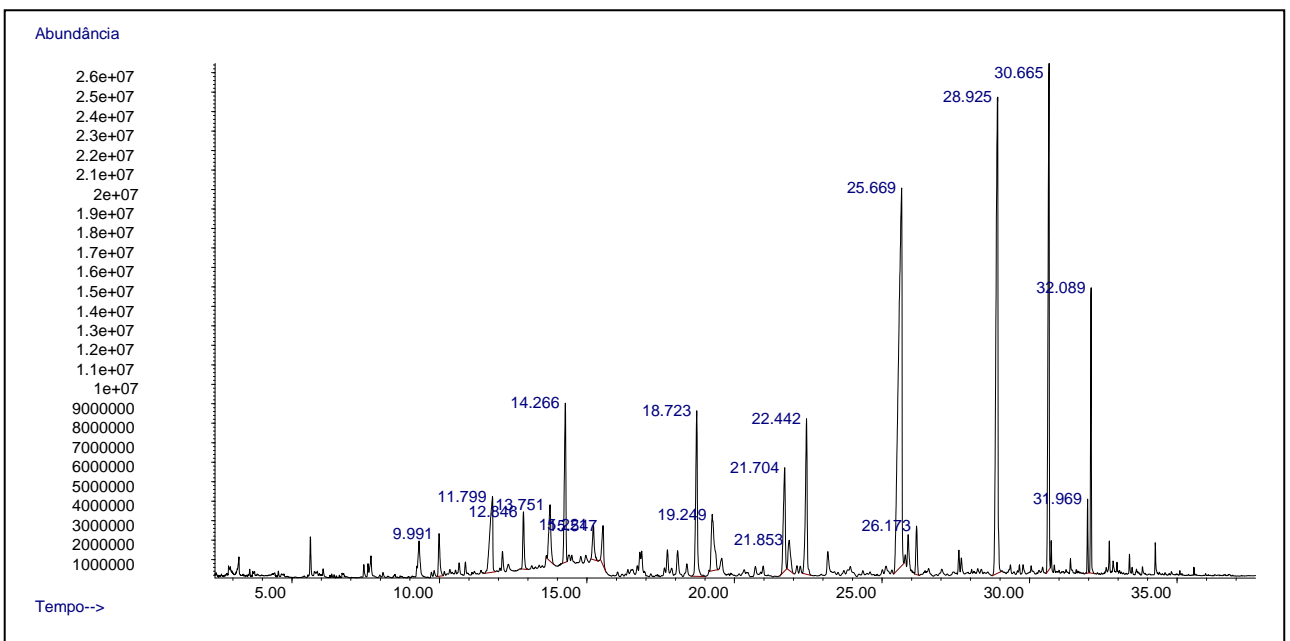


Figura 73 – Cromatograma da amostra líquida 150.

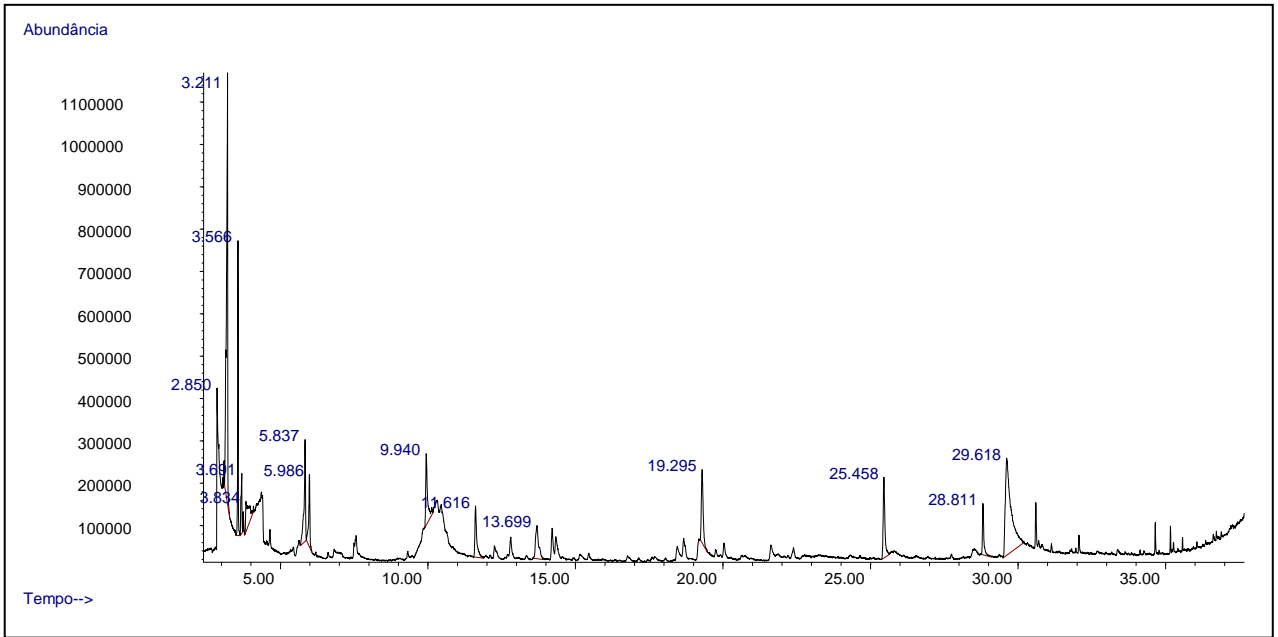


Figura 74 – Cromatograma da amostra líquida comercial 200.

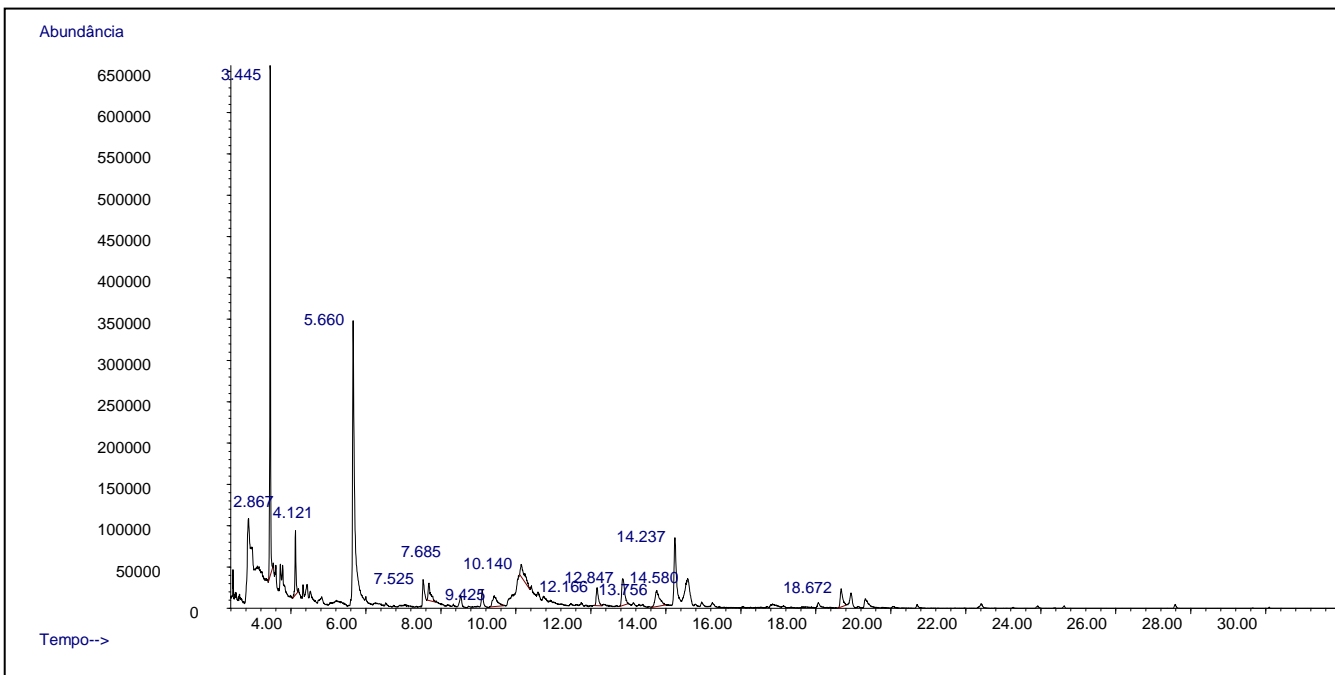


Figura 75 – Cromatograma da amostra líquida comercial 300.