

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DOS ALIMENTOS**

**COMPOSTOS VOLÁTEIS E PARÂMETROS DE
QUALIDADE DE DIFERENTES GENÓTIPOS DE
FRUTOS DE *BUTIA ODORATA*.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Tassiane dos Santos Ferrão

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

**COMPOSTOS VOLÁTEIS E PARÂMETROS DE QUALIDADE
DE DIFERENTES GENÓTIPOS DE FRUTOS DE *BUTIA*
ODORATA.**

Tassiane dos Santos Ferrão

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Área de Concentração em Qualidade de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos**

Orientador: Prof. Dr. Roger Wagner

Santa Maria, RS, Brasil.

2012

F373c Ferrão, Tassiane dos Santos

Compostos voláteis e parâmetros de qualidade de diferentes genótipos de frutos de *Butia odorata* / por Tassiane dos Santos Ferrão. – 2012.
90 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Roger Wagner.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, RS, 2012

1. *Butia odorata* 2. Frutas nativas 3. Parâmetros de qualidade 4. Composição Centesimal 5. Ácidos graxos 6. Compostos voláteis I. Wagner, Roger II. Título.

CDU 634.2

Ficha catalográfica elaborada por Simone G. Maisonave – CRB 10/1733
Biblioteca Central da UFSM

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-graduação em Ciência e
Tecnologia dos Alimentos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**COMPOSTOS VOLÁTEIS E PARÂMETROS DE QUALIDADE DE
DIFERENTES GENÓTIPOS DE FRUTOS DE *BUTIA ODORATA*.**

elaborada por
Tassiane dos Santos Ferrão

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Roger Wagner, Dr.
(Presidente/Orientador)

Claudia Kaehler Sautter, Dr. (UFSM)

Juliano Smanioto Barin, Dr. (UFSM)

Osmar Damian Prestes, Dr. (UNIPAMPA)

Santa Maria, 27 de fevereiro de 2012.

DEDICATÓRIA

*Dedico este título à minha família,
especialmente à minha mãe Jocelaine,
e às minhas irmãs Ticiane e Taiane,
que sempre me deram amor, suporte e incentivo
para que eu alcançasse meus objetivos.
Também aos meus sobrinhos
João Vitor e Luis Eduardo.*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Jocelaine, mulher batalhadora, por ser a responsável pela construção dos meus princípios, sendo um exemplo de força, caráter e perseverança. Foi ela, o esteio da família, quem me incentivou a traçar objetivos sendo sempre incansável em me ajudar a alcançá-los.

Ao Prof. Roger Wagner pelo excelente empenho, dedicação, compreensão e paciência em me orientar. Obrigada por transmitir sua paixão pela análise de aromas e seus cromatógrafos, sem medir tempo e esforços para repassar seu conhecimento sobre esta área da pesquisa tão “desconhecida” para mim, antes de meu ingresso na UFSM.

Às minhas irmãs, Ticiane e Taiane, meus sobrinhos, João e Luís, e ao meu namorado Douglas, por serem meu suporte mais próximo, me apoiando, incentivando, ajudando e me aguentando nos dias difíceis. Obrigada por estarem sempre ao meu lado nessa jornada e entenderem minha ausência!

Aos grandes amigos, colegas e professores do laboratório 110, Juliano, Gabi, Jossiê, Raquel, Mari, Fernanda, Mateus, Carol, Camila e, principalmente, Daniele e Douglas, não só pelo auxílio na realização das técnicas, mas pela amizade e horas de descontração compartilhadas, regadas a churrasco, conversa e muito mate.

Aos ex-colegas da piscicultura (antigo laboratório do NIDAL), Tiago, Fabrício, Magda, Jaque, Fernanda, Bruna, Bruninha, Iti e Sara pelos ensinamentos e companheirismo desde o começo de minha vida nos “laboratórios”. Em especial, a Prof^a. Leila por me inicializar na pesquisa científica.

Aos amigos, colegas e professores do NIDAL, principalmente Claudia e Taísa.

A Cristiane Denardin, Dona Arlete Wagner e todos os demais que auxiliaram no fornecimento das amostras.

Ao Prof. Dr. Dionísio Link, pelo fornecimento das amostras e auxílio nas identificações das espécies de butiás.

A todos que, de alguma maneira, colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado e auxílio financeiro (Edital MCT/CNPq.14/2010 – Universal, processo número 473554/2010-0).

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos
Centro de Ciências Rurais
Universidade Federal de Santa Maria

COMPOSTOS VOLÁTEIS E PARÂMETROS DE QUALIDADE DE DIFERENTES GENÓTIPOS DE FRUTOS DE *BUTIA ODORATA*.

AUTORA: TASSIANE DOS SANTOS FERRÃO
ORIENTADOR: ROGER WAGNER

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 27 de fevereiro de 2012.

O butiá (*Butia odorata*) tem recebido especial atenção da comunidade científica, em virtude de suas propriedades nutritivas e funcionais que estão sendo reveladas, além das suas características sensoriais peculiares, ainda pouco exploradas. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar diferentes genótipos de frutos de butiazeiros coletados nas regiões de Santa Maria – RS (SM) e Santa Rosa – RS (SR) em três safras consecutivas, quanto as diversas propriedades físico-químicas. Foram realizadas análises biométricas, de cor, dos parâmetros de qualidade, composição centesimal e ácidos graxos da polpa do butiá, além do desenvolvimento de método de isolamento por SPME com posterior quantificação (GC-FID) e identificação (GC/MS) dos compostos voláteis (CVs). Os resultados dos parâmetros biométricos revelaram rendimentos de polpa, entre 40,38 e 73,91%. A cor da polpa oscilou em tons de amarelo e laranja. Os SST variaram entre 12,39 e 15,50 °Brix, a acidez entre 0,69 e 2,26 g% em ácido cítrico e o pH entre 3,17 e 3,95. As frutas apresentaram umidade entre 78,04 e 85,85 g%; cinzas entre 0,47 e 0,77 g%, proteína entre 0,57 e 0,93 g%, fibra bruta entre 0,84 e 4,02 g% e lipídios de 0,12 a 2,27 g%. Os ácidos graxos encontrados em maior abundância foram o ácido palmítico, linoléico e linolênico. Na Análise dos Componentes Principais (PCA) empregando as variáveis físico-químicas observou-se a discriminação parcial entre as duas regiões, sendo as amostras da região de SR caracterizadas por elevados escores para lipídios e ácido palmítico, enquanto que as da região de SM apresentaram, em geral, maior umidade e teor de SST. O método desenvolvido emprega o uso da fibra DVB/CAR/PDMS para a extração dos CVs da polpa de butiá centrifugada, adicionada de 30% de NaCl, e mantendo o sistema a uma temperatura de 35 °C por 45 minutos, sob agitação. A fração volátil foi analisada em GC e nela identificados 77 compostos entre ácidos (5), alcoóis (14), aldeídos (9), cetonas (12), lactonas (3), terpenos (2) e, principalmente, ésteres (34). Entre estes se destacou o hexanoato de etila como composto majoritário. A PCA dos CVs possibilitou ver o agrupamento das amostras em dois grupos conforme a região de origem, onde, em geral, os butiás de Santa Maria apresentaram elevado teor de ésteres, enquanto os de Santa Rosa obtiveram maiores concentrações de alcoóis e aldeídos. Uma análise exploratória entre as variáveis de composição físico-química e volátil das amostras estudadas foram observadas através de uma PCA. Na visualização dos gráficos notou-se também uma parcial separação das amostras quanto à região de origem, sendo que as amostras SM2-10 e SR1-11 distanciaram-se das demais, indicando maior particularidade em suas composições químicas. Sendo assim, os butiás apresentaram grande variabilidade em suas características biométricas, físico-químicas e nos perfis voláteis em função da região de origem e safra e, portanto, apresentou forte influência de fatores edafoclimáticos. Sobretudo, as características nutricionais e o alto rendimento de polpa de alguns frutos de butiás evidenciaram, neste estudo, o alto potencial para consumo *in natura* ou mesmo para a fabricação de produtos processados.

Palavras-chave: Frutas nativas. Composição centesimal. Ácidos graxos. SPME. GC-FID. GC/MS.

ABSTRACT

Master Dissertation
Graduate Program in Food Science and Technology
Federal University of Santa Maria

VOLATILE COMPOUNDS AND QUALITY PARAMETERS FROM DIFFERENT GENOTYPES OF *BUTIA ODORATA*.

AUTHOR: TASSIANE DOS SANTOS FERRÃO
ADVISOR: ROGER WAGNER

Date and Defense Place: Santa Maria, February 27, 2012.

The *Butia odorata* has received special attention from the scientific community because of their nutritional and functional properties that have been revealed, in addition to its rightdown sensory characteristics. The aim of this study was to characterize different genotypes from *Butia odorata* fruit collected in Santa Maria - RS (SM) and Santa Rosa - RS (SR) regions during three consecutive harvests in relation to various physical and chemical properties. Many analyses were performed like: biometric, color and quality parameters, fatty acid composition in the *Butia* pulp. An HS-SPME method was developed for the isolation and subsequent quantification (GC-FID) and identification (GC/MS) of volatile compounds (VCs). The biometric parameters results showed pulp yields between 40.38 and 73.91%. The color of the pulp ranged between yellow and orange shades. TSS ranged between 12.39 and 15.50 °Brix, acidity between 0.69 and 2.26 g% citric acid and pH between 3.17 and 3.95. The fruit had humidity between 78.04 and 85.85 g%; ashes between 0.47 and 0.77 g%; protein between 0.57 and 0.93 g%, crude fiber between 0.84 and 4.02 g%; lipid between 0.12 and 2.27 g%. The fatty acids such as palmitic acid, linoleic and linolenic acids were found in abundance. It was possible to observe the partial discrimination between the two regions in the PCA using the physico-chemical variables. The samples from SR characterized by high scores for lipids and palmitic acid, while SM samples showed a higher humidity and TSS. The method employed use DVB/CAR/PDMS fiber for the VCs extraction of the centrifuged *Butia* pulp, added with 30% NaCl, and maintaining the system at a temperature of 35 °C for 45 minutes, under stirring. The volatile fraction was analyzed in GC and were identified 77 compounds among acids (5), alcohols (14), aldehydes (9), ketones (12), lactones (3), terpenes (2) and esters (34). The ethyl hexanoate compound was the major compound in almost samples. The PCA from VCs enabled to realize grouping of samples into two groups according to region of origin. The fruits from Santa Maria showed a high content of esters and the fruits from Santa Rosa had higher concentrations of alcohols and aldehydes. An exploratory analysis of the variables of physico-chemical composition and volatile of the samples was observed using PCA. In the graphs analysis also realized a partial separation of samples according to their region: the samples SM2-10 and RS1-11 distanced themselves from the other and it indicates greater particularity in their chemical compositions. Therefore the fruits (*Butia odorata*) showed great variability in biometric characteristics, physico-chemical and volatile profiles according to region of origin. It indicates a strong influence of soil and climatic factors. In this study, the nutritional characteristics and high yield pulp of some *Butia* fruits demonstrated the high potential for fresh consumption or for the manufacture of processed products

Key words: Native fruits. Proximate Composition. Fatty Acids. SPME. GC-FID. GC/MS.

LISTA DE TABELAS

MANUSCRITO 1

TABELA 1 - Descrição da localização das amostras de frutos de butiás (<i>Butia odorata</i>).....	48
TABELA 2 - Análise de cor da polpa e parâmetros biométricos de frutos de butiás (<i>Butia odorata</i>).....	48
TABELA 3 - Parâmetros de qualidade e composição centesimal da polpa de butiá (<i>Butia odorata</i>).....	48
TABELA 4 - Composição de ácidos graxos da polpa de butiás (<i>Butia odorata</i>).....	49

MANUSCRITO 2

TABELA 1 – Condições de extração dos compostos voláteis dos frutos de butiás expressas em área total dos picos e número de picos dos cromatogramas.....	75
TABELA 2 - Compostos voláteis de nove amostras de butiás (<i>Butia odorata</i>), extraídos por SPME.....	76

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – 1A: butiazeiro. 1B: frutos de <i>Butia odorata</i>	14
FIGURA 2 – Ilustração do processo de extração por microextração em fase sólida (SPME) e dessorção da fibra em cromatógrafo gasoso.....	20
MANUSCRITO 1	
FIGURA 1 - Gráfico dos escores (amostras) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais da composição físico-química das amostras de butiás.....	46
FIGURA 2 - Gráfico dos pesos (variáveis) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais da composição físico-química das amostras de butiás.....	47
MANUSCRITO 2	
FIGURA 1 - Percentagem de área relativa e o número total de compostos voláteis encontrados em cada classe química para as diferentes amostras de butiás.....	70
FIGURA 2 – Cromatogramas gerados em GC-FID para os compostos voláteis de butiás da região de Santa Rosa.....	71
FIGURA 1 - Cromatogramas gerados em GC-FID para os compostos voláteis de butiás da região de Santa Maria.....	72
FIGURA 4 - Gráfico dos escores (amostras) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais dos compostos voláteis do <i>headspace</i> de amostras de butiás.....	73
FIGURA 5 - Gráfico dos escores (compostos voláteis) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais dos compostos voláteis do <i>headspace</i> de amostras de butiás.....	74
FIGURA 1 - Gráfico dos escores (amostras) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais da composição físico-química e volátil das amostras de butiás.....	82
FIGURA 2 - Gráfico dos escores (variáveis) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais da composição físico-química e volátil das amostras de butiás.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS

a* - Intensidade de vermelho
ANOVA - Análise de variância
ATT - Acidez total titulável
b* - Intensidade de amarelo
Car - Carboxen
CVs - Compostos voláteis
DVB – Divinilbenzeno
ECD - Detector de captura de elétrons do inglês *electron capture detector*
FAO - do inglês *Food and Agriculture Organization*
FDP – Detector fotométrico de chama do inglês *Flame Photometric Detector*
GC-FID - Cromatógrafo à gás equipado com detector de ionização em chama do inglês *Gas Chromatograph equipped with a Flame Ionization Detector*
GC/MS - Cromatógrafo à gás acoplado a um espectrômetro de massas do inglês *Gas Chromatograph equipped with a Mass Spectrometry*
H - Ângulo de matiz
HE – do inglês *Headspace*
IBRAF - Instituto Brasileiro de Fruticultura
L* - Luminosidade da amostra
PDMS - Polidimetilsiloxano
pH - Potencial hidrogeniônico
PCA - Análise de Componentes Principais do inglês *Principal Components Analysis*
SM - Santa Maria
SPME - Microextração em fase sólida do inglês *Solid Phase Microextraction*
SR - Santa Rosa
STT - Sólidos solúveis totais
u.m.a - Unidade de massa atômica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Butiá (<i>Butia sp</i>).....	13
2.2 Composição físico-química de butiás.....	15
2.3 Compostos voláteis.....	17
2.3.1 Isolamento dos compostos voláteis.....	18
2.3.2 Composição e identificação dos compostos voláteis.....	21
2.4 Análise de Componentes Principais.....	23
3 ARTIGOS CIENTÍFICOS.....	25
3.1 MANUSCRITO 1 - Caracterização físico-química de frutos de <i>Butia odorata</i> provenientes de diferentes regiões do sul do Brasil.....	25
3.2 MANUSCRITO 2 - Compostos voláteis de diferentes genótipos de butiá (<i>Butia odorata</i>) por microextração em fase sólida.....	50
4 DISCUSSÃO.....	79
5 CONCLUSÕES.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO/ONU), a produção mundial de frutas teve um crescimento de 26% entre a década passada e esta, significando uma ascensão de 62% na receita mundial com exportação de frutas (VITII, 2007). O aumento da demanda por produtos saudáveis, ricos em vitaminas e sais minerais, além de outros fitoquímicos e sabor exótico tem sido os principais fatores para esse desempenho (VITII, 2007). A participação do Brasil no mercado externo de frutas tem aumentado consideravelmente (IBRAF, 2009). Dados do Instituto Brasileiro de Fruticultura (IBRAF) de 2008 mostraram que a produção brasileira representou 5% da produção mundial, superando 43 milhões de toneladas, o que classificou o Brasil entre os três maiores produtores de frutas do mundo (IBRAF, 2009). A União Européia é considerada o atual maior consumidor de frutas brasileiras, sendo que as exportações para este bloco econômico chegou representar 76% das exportações de frutas no ano de 2006 (TODA FRUTA, 2006; IBRAF, 2009).

As frutas mais populares ainda são as mais vendidas, como uva, laranja, melão, manga e maçã (VITII, 2007; IBRAF, 2009). No entanto, as exportações de frutos exóticos brasileiros cultivados dentro das regras de sustentabilidade e preservação do meio ambiente, entre elas açaí e acerola, tiveram um crescimento de 59% no ano de 2009, em relação ao ano anterior (FRANÇA, 2009). Dentre estes frutos, considerados exóticos no exterior, encontram-se frutos de espécies nativas do Brasil pertencentes à família *Arecaceae* como, por exemplo, o açaí (*Euterpe oleracea*), o buriti (*Mauritia vinifera* Mart.), a gueroba (*Syagrus oleracea* Mart.) e o bacuri (*Scheelea phalerata* Mart.), característicos das regiões norte, nordeste e cerrado, bem como os do gênero *Butia* (*B. odorata* e *B. capitata*), tipicamente da região sul do Brasil. Estes frutos têm recebido especial atenção, tanto dos consumidores como da comunidade científica, por suas características sensoriais peculiares, além de apresentarem propriedades nutritivas e funcionais (MARIATH et al., 1989; HIANE et al., 2003; MENEZES et al., 2005; DEL POZO-INSFRAN et al., 2006; MERTENS-TALCOTT et al., 2008; BÜTTOW et al., 2009; SGANZERLA, 2010).

O mercado mundial de alimentos tem demonstrado grande interesse na inserção de frutos nativos ainda pouco explorados, para o desenvolvimento de novos produtos com sabores exóticos, como bebidas, geléias e sobremesas. Essa vertente do mercado tem favorecido o desenvolvimento agroindustrial de diferentes regiões do estado do Rio Grande do Sul, pela produção de frutos nativos, como o Butiá.

Existe uma ampla diversidade genotípica de butiazeiros, o que proporciona a oferta de frutos com características biométricas, físico-químicas e sensoriais bastante distintas (DAL MAGRO et al., 2006; ROSSATO et al., 2007; SGANZERLA, 2010). No momento atual, pesquisadores de diferentes instituições buscam a seleção de genótipos que apresentem características desejáveis dos frutos para o consumo *in natura* e/ou processado, de rendimento e composição centesimal e de compostos funcionais (SGANZERLA, 2010; LINHARES et al., 2006). Entretanto, são escassos os trabalhos direcionados ao aprimoramento das características sensoriais com relação aprofundada no conhecimento dos compostos voláteis envolvidos na formação do aroma desses frutos.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi explorar o potencial de aproveitamento de diferentes genótipos em três safras consecutivas de frutos de butiazeiros (*Butia odorata*), avaliou-se as características biométricas, composição centesimal, alguns parâmetros de qualidade, análise de cor, ácidos graxos e compostos voláteis, bem como a correlação entre essas variáveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Butiá (*Butia* sp.)

A família Arecaceae é uma das famílias de plantas mais utilizadas em todo o mundo, devido à notável importância econômica de suas espécies na produção de alimentos e outros produtos agroindustriais, como óleo (CLEMENT et al., 2005; BÜTTOW, 2008). No clima da região sul do Brasil ocorre seis gêneros de plantas nativas pertencentes a esta família: *Bactris*, *Butia*, *Euterpe*, *Geonoma*, *Syagrus* e *Trithrinax* (ROSSATO, 2007), dentre os quais o gênero *Butia* produz frutos com grande potencial de ser explorado comercialmente.

O gênero *Butia*, presente no sul da América do Sul, é formado por um número pequeno de palmeiras subtropicais que ocorrem em áreas abertas e nas florestas de araucárias de forma endêmica e natural (HENDERSON et al., 1995). Rossato et al. (2007) e Soares e Longhi (2011) relataram a ocorrência de seis espécies de *Butia* no Rio Grande do Sul (*Butia capitata* Becc., *B. eriospatha* Becc., *B. odorata* Becc., *B. paraguayensis* L. H. Bailey, *B. yatay* Becc. e *B. witeckii*), onde algumas são consideradas em extinção (SEMA, 2009). Ainda hoje, a classificação taxonômica destas espécies causam grandes divergências entre os autores, devido à grande variação genética existente principalmente na distinção entre *B. capitata* e *B. odorata*, sendo necessária a realização de mais estudos que estabeleçam ferramentas para esclarecer a biologia das mesmas (ROSSATO et al., 2007; NUNES et al., 2010).

Algumas dessas espécies encontram-se ameaçadas pela expansão das fronteiras agrícolas e pelo intenso extrativismo. O modo de propagação da planta, exclusivamente via seminífera, também dificulta a manutenção destas espécies, já que é imprescindível a boa qualidade fisiológica e sanitária das sementes (MAGALHÃES et al., 2008). Outra dificuldade no aproveitamento do butiazeiro é o demorado período de germinação das sementes (até 24 meses) e da primeira frutificação, até 10 anos (BÜTTOW et al., 2009).

Lorenzi et al. (2004) descrevem as plantas do gênero butiá como palmeiras de altura moderada, com acaules de caule subterrâneo, curto e grosso. As folhas

são arqueadas, com pecíolo e bainha indistintos, e inflorescências interfolias ramificadas com bráctea peduncular lisa ou estriada superficialmente.

Os frutos do butiazeiro são pequenos e possuem coloração entre tons de amarelo ao vermelho, como ilustra a Figura 1 (PEDRON et al., 2004; SGANZERLA, 2010). Estes apresentam diâmetro médio de 1,7 a 4,2 cm, mesocarpo carnoso, endocarpo contendo 1 a 3 lóculos e 3 poros próximos à sua porção mediana, e semente com abundante endosperma (HENDERSON et al., 1995; LORENZI et al., 2004). Sensorialmente os frutos são descritos como globosos, doce-acidulados, suculentos e com sabor e aroma intenso e peculiar, o que os torna atrativo para o consumo tanto *in natura* ou processado (BÜTTOW, 2008).



Figura 1 – 1A: butiazeiro. 1B: frutos de *Butia odorata*. FONTE: o autor.

Neuwaud et al. (2004) reportaram a presença de picos de produção de etileno e de respiração seguidos pelo processo de maturação de consumo do butiá, caracterizando os frutos como climatéricos. Por outro lado, Amarante e Megguer (2008), em estudo da qualidade pós-colheita de butiá, concluíram que o butiá tem comportamento não-climatérico. A maturação dos frutos geralmente ocorre de novembro a maio, tendo seu pico no verão, no mês de fevereiro (ROSA et al., 1998).

Os butiazeiros são conhecidos principalmente pelo consumo *in natura* de seus frutos, porém diferentes partes desta palmeira são utilizadas, em menor escala,

como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos (FARIA et al., 2008; BÜTTOW et al., 2009). Büttow et al. (2009) pesquisaram o conhecimento tradicional associado ao uso do butiá no sul do Brasil através de entrevistas com a população e reportaram que esta planta é popular nesta região, sendo o sabor de seus frutos bastante apreciado. Os entrevistados relataram desde a exploração comercial da folha seca, chamada crina vegetal, para a confecção industrial de colchões que ocorreu na década de 1930, até os costumes atuais de utilização dos butiazeiros. Dentre as práticas que ainda permanecem, foi citado o uso do butiazeiro nas seguintes situações: na decoração como planta ornamental; no artesanato, onde polpa, caroço e folha são usados para a fabricação de papel reciclável, cestos e jóias; e na culinária, onde são usados como matéria-prima na elaboração de licor, sorvete, suco, geléia, doces, entre outros.

Atualmente, tem-se conhecimento da existência de quatro agroindústrias nos estados de Minas Gerais e Rio Grande do sul que fabricam produtos a base de polpa de butiá, como polpa congelada, suco, geléia, entre outros (FARIA et al., 2008; SGANZERLA, 2010).

Além da polpa, a amêndoa do butiá também possui potencial para ser comercializada por possuir em seu interior óleo. Este é rico em ácidos graxos saturados que podem ser utilizados como substituinte da gordura vegetal hidrogenada em produtos que necessitem conteúdo de gordura sólida para manutenção das características de textura e consistência. Estudos comprovam a viabilidade de extração deste óleo, tanto pelo seu elevado rendimento de extração, quanto por suas características físico-químicas que indicam qualidade (FARIA et al., 2008; SGANZERLA, 2010).

Contudo, a exploração comercial dos frutos de butiás poderiam ser melhor aproveitada, como no caso de outros frutos exóticos brasileiros como o açaí (FRANÇA, 2009), tendo em vista o grande potencial do butiá quanto as suas características nutricionais e sensoriais.

2.2 Composição físico-química de butiás

De uma forma geral, as características físicas e químicas são atributos de conhecimentos indispensáveis durante o período pré e pós-colheita, devido à alta correlação que podem ser atribuídas a elas com a qualidade sensorial das frutas e

derivados. Assim, os parâmetros como características biométricas, pH, acidez, sólidos solúveis totais e a composição centesimal e de ácidos graxos determinam a qualidade das frutas e, em alguns casos, auxiliam na identificação das espécies (PEDRON et al., 2004; DAL MAGRO et al., 2006; SGANZERLA, 2010; NUNES et al., 2010).

Atualmente ainda existem poucos estudos que reportam discriminadamente essas características de qualidade para as diferentes espécies do gênero *Butia*. Pode-se dizer que são mais escassas ainda as pesquisas que buscam a seleção de genótipos que apresentam os atributos de qualidade otimizados e que expressem as melhores propriedades sensoriais de aroma.

As características biométricas são parâmetros intimamente relacionados com o rendimento das frações dos frutos, como no caso do butiá a relação entre casca, polpa e caroço/semente, além de auxiliarem na identificação e seleção de variedades genéticas (PEDRON et al., 2004; SGANZERLA, 2010). Estudos recentes dos parâmetros biométricos de butiás revelaram uma faixa média de massa entre 10,47 e 14,37 g para frutos inteiros e diâmetros entre 26,51 e 30,80 mm para a espécie *B. eriosphata* (PEDRON et al., 2004; SGANZERLA, 2010). Os valores médios relatados para *B. capitata* foram massa de 10,47 g e diâmetro de 26,51 mm (SGANZERLA, 2010).

Dal Magro et al. (2006) analisaram alguns dos principais parâmetros de qualidade para amostras de polpas de frutos de butiá (*B. eriosphata*) de dois estados brasileiros, Paraná e Santa Catarina. Os autores encontraram valores para sólidos solúveis totais de 6,4 e 7,7 °Brix, pH 2,93 e 3,06, acidez total de 2,2 e 1,91 equivalente em g% ácido cítrico e açúcares redutores de 3,7 e 5,45 equivalente em g% de glicose para as amostras do Paraná e de Santa Catarina, respectivamente. Sganzerla (2010), por outro lado, analisou os mesmos parâmetros em polpas de butiás das espécies *B. capitata* e *B. eriosphata*. Os valores obtidos para sólidos solúveis (°Brix) foram de 11 e 9, de pH 2,45 e 2,3, acidez (equivalente em g% ácido cítrico) 1,92 e 1,88, açúcares totais (equivalentes em g% de glicose) 5,35 e 4,55 e açúcares redutores (equivalentes em g % de glicose) 2,38 e 2,22, respectivamente. Desta forma, os resultados apresentados pelos trabalhos evidenciaram uma grande variação dos parâmetros de qualidade em função das regiões de cultivo e das espécies estudadas.

Na avaliação dos poucos trabalhos que reportaram a composição centesimal dos frutos de butiás, pode-se observar que existe uma ampla faixa de variação nos teores percentuais de umidade (84,99 a 88,15), fibra bruta (0,88 a 6,22), lipídios (0,11 a 0,9), proteínas (0,3 a 1,07) e carboidratos (9,16 a 12,11), enquanto uma diferença menos acentuada foi observada para o teor de cinzas que variou de 0,59 e 0,63 g% em frutos de diferentes espécies (FARIA et al., 2008; SGANZERLA, 2010). Possivelmente uma variação poderá ser observada também quando forem consideradas a análises de diferentes genótipos de uma mesma espécie selecionado em diferentes regiões do Brasil ou mesmo do Rio Grande do Sul.

O interesse na determinação da composição de ácidos graxos em frutas da família *Arecaceae* deve-se a presença de ácidos graxos mono e polinsaturados, os quais apresentam características benéficas à saúde como auxiliar no funcionamento cerebral e na prevenção de certos tipos de câncer (SIMOPOULOS et al, 1999; PADILHA; PINHEIRO, 2004; DO NASCIMENTO et al., 2008). Desta maneira, existe a necessidade de ser elucidado o perfil de ácidos graxos da polpa do butiá, já que não foram encontrados dados sobre esta composição para esta fruta na literatura.

A polpa do butiá ainda apresenta capacidade antioxidante elevada devido à presença de fitoquímicos como carotenóides (β -caroteno, licopeno, β -criptoxantina, luteína e zeaxantina), tocoferóis (α , β , γ e δ -tocoferol), compostos fenólicos (ácido gálico, p-hidroxibenzóico, ferúlico, epicatequina e quercetina), antocianinas (keracianina e kuromanina) e vitamina C (FARIA, 2008; GENOVESE et al., 2008; SGANZERLA, 2010).

2.3 Compostos voláteis

De forma geral, os frutos e derivados apresentam uma composição bastante complexa de constituintes voláteis. É sabido que apenas uma fração dos compostos voláteis está envolvida diretamente na qualidade do aroma e sabor das frutas, dentre estes, apresentando impactos odoríferos distintos. O conhecimento da composição de voláteis associada às ferramentas sensoriais permite selecionar os compostos importantes para descrever a qualidade de um determinado fruto. Este segmento de pesquisa apresenta particular relevância, pois tem auxiliado na seleção de cultivares, denominação de origem, no manejo pré e pós-colheita, bem como no beneficiamento de frutas (WANG et al., 2009; DAMIANI et al., 2009;

WELDEGERGIS et al., 2010; SOUZA GALVÃO et al., 2011). Adicionalmente, existe uma grande diversidade de frutas nativas brasileiras que ainda não foram exploradas neste quesito, como o butiá.

A pesquisa de compostos voláteis tem início com uma etapa de isolamento e concentração da fração volátil através de um método de extração, seguida por uma análise cromatográfica, onde ocorre a separação, quantificação e identificação dos analitos, e a última etapa consiste no processamento dos dados.

2.3.1 Isolamento dos compostos voláteis

O isolamento das substâncias voláteis de uma matriz complexa é uma fase crucial na pesquisa de compostos voláteis, a fim de eliminar interferentes e ajustar a concentração acima do limite detectável pelos instrumentos (FRANCO; JANZANTTI, 2004). Neste contexto, diversos trabalhos abordaram o desenvolvimento de métodos para extração desses compostos em alimentos (PARLAMENT, 1997; VARMING et al., 2004; KAFKAS et al., 2005).

As principais técnicas aplicadas para este fim dividem-se em dois grupos. O grupo das análises totais, que envolve a análise de todas as substâncias presentes na matriz alimentícia, e o grupo das análises do *headspace* (HS) da amostra, que compreende a análise das substâncias presentes na fase gasosa em equilíbrio sobre a amostra. Ao primeiro grupo pertencem as técnicas de extração líquido-líquido, extração em fase sólida - SPE, destilação por vapor e destilação seguida pela SPE. A outra abordagem, que envolve as análises do *headspace* “estático” ou “dinâmico”, tem sido aplicada com maior frequência por possibilitar uma representação mais fidedigna da percepção do olfato (FRANCO; JANZANTTI, 2004).

Técnicas de isolamento de voláteis em alimentos que careçam de vácuo, aquecimento, destilação ou uso de solventes, como o caso das análises totais, são problemáticas por possibilitarem a degradação dos compostos voláteis e extração de artefatos, assim como sofrerem influência da composição da matriz, principalmente água, lipídios e proteína (REINECCIUS, 2006).

Parliment (1997) estudou diversas técnicas de destilação e extração com solvente para o isolamento de compostos voláteis em alimentos e considerou que estas são simples e não precisam de aparato complexo para sua realização, porém,

listou várias desvantagens no uso destas técnicas de isolamento, como a degradação térmica e a extração simultânea de contaminantes. Também concluiu que para alimentos simples o uso do aparelho de destilação Likens-Nickerson é provavelmente a técnica e análise total de escolha, enquanto para produtos lipídicos vale à pena investir em procedimento de destilação á alto vácuo. Desta maneira, pode-se observar que a escolha do método de extração ideal depende do tipo de matriz que se quer analisar. Também é válido ressaltar que o autor citado acima não comparou as técnicas de análise total com outros métodos de extração. No entanto, Varming et al. (2004) e Kafkas et al. (2005) realizaram a comparação entre métodos de extração com solventes e análise do *headspace* e relataram vantagens destes em relação aqueles, indicando o uso do *headspace* para o isolamento de compostos voláteis de frutas, já que este propicia a extração de ésteres com notas frutais.

No *headspace* estático pode ser realizada as análises diretamente no *headspace* da matriz por injeção direta do ar confinado (KOLB, 1999) ou por técnicas de concentração dos voláteis em sorventes, como a microextração em fase sólida (SPME) (PAWLISZYN, 1990). Já no *headspace* dinâmico os sistemas confinados são varridos com um gás inerte ou succionados para dentro de uma “armadilha” com polímeros sorventes (THOMAZINI; FRANCO, 2000).

As técnicas citadas, com exceção da SPME, necessitam de muitas etapas no preparo da amostra, assim demandam um tempo relativamente longo (em alguns casos até dois dias), além de deterem um custo elevado. A técnica que envolve a microextração em fase sólida apresenta algumas vantagens, como a facilidade de extração de compostos voláteis, rapidez, dispensa o uso de solventes, utiliza pequeno volume de amostra, além de apresentar alta sensibilidade e baixo custo (PAWLISZYN et al., 1992; KATAOKA et al., 2000).

A SPME consiste numa técnica em que o processo de extração e concentração de analitos ocorre através da sorção das substâncias presentes no *headspace* da amostra, por uma fase extratora imobilizada na superfície de uma fibra de sílica fundida (FRANCO; JANZANTTI, 2004).

O processo de extração por SPME e posterior dessorção da fibra no cromatógrafo é ilustrado na **Figura 2**. Nela podemos visualizar que o processo de extração inicia-se quando a agulha do suporte de SPME (*holder*), com a fibra retraída, perfura o septo do frasco que contém a amostra. Posteriormente, a fibra é exposta no *headspace* da amostra para que ocorra a extração. Percorrido o tempo

de extração, a fibra é recolhida a agulha e, imediatamente, inserida no injetor do cromatógrafo gasoso, onde a fibra é exposta para a dessorção térmica. Terminada a dessorção, a fibra é novamente retraída e retira-se o *holder* (VALENTE; AUGUSTO, 2000).

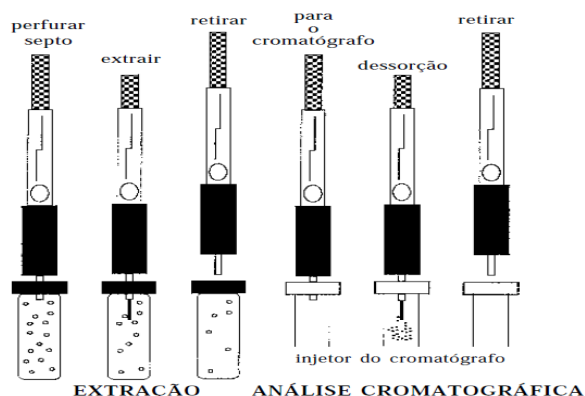


Figura 2 – Ilustração do processo de extração por microextração em fase sólida (SPME) e dessorção da fibra em cromatógrafo gasoso. FONTE: Valente e Augusto (2000).

As fibras são recobertas com fase polimérica líquida ou com uma fase sólida porosa (mais exatamente, polímeros sólidos dispersos em uma matriz líquida). Para fases poliméricas líquidas, assim como polidimetilsiloxano (PDMS) e o poliacrilato (PA), o mecanismo físico-químico responsável pela extração é a partição. Quando sólidos porosos recobrem a fase líquida, as fibras são chamadas mistas, assim como Divinilbenzeno-PDMS, Carboxen/PDMS e Carbowax-DVB, neste caso o processo também envolve, principalmente, a adsorção dos analitos (AUGUSTO; VALENTE, 2002).

A teoria da SPME baseia-se na cinética de transferência de massa entre as fases e na termodinâmica envolve o equilíbrio de partição/adsorção entre a amostra e as fases. Isto porque as moléculas voláteis presentes na matriz precisam vencer a resistência às transferências de massa até atingir o equilíbrio (partição ou adsorção) entre a fibra e o meio que a envolve (VALENTE; AUGUSTO, 2000).

Uma extração por SPME sofre influência de vários fatores, sendo fundamental o estudo das melhores condições de extração para cada tipo de amostra e análise desejada. Entre estes fatores pode-se citar: volume da amostra e do frasco de extração, tipo de amostra e de fibra, força iônica do meio, agitação, tempo e temperatura de extração (VALENTE; AUGUSTO, 2000; OLIVEIRA et al., 2007; PINO; QUERIS, 2010; RIU-AUMATELL et al., 2011).

A microextração em fase sólida está sendo cada vez mais utilizada no isolamento e concentração dos compostos voláteis em estudos que visam a determinação do perfil volátil em frutas, isto se deve, não só as vantagens desta técnica, como também ao aumento da disponibilidade e variedade de fibras comerciais de SPME (YANG et al., 2009; WANG et al, 2009; OLIVEIRA, et al., 2010; APREA, et al., 2011).

2.3.2 Composição e identificação dos compostos voláteis

O isolado volátil resultante da extração de um alimento representa uma mistura complexa de inúmeras substâncias pertencentes a várias classes com grandes diferenças em suas propriedades físico-químicas, por isso requer a aplicação de técnicas bastante seletivas, sensíveis e eficientes para propiciar uma separação adequada dos compostos (WAGNER, 2008). O método analítico mais apropriado para a pesquisa de compostos voláteis é a cromatografia gasosa (GC), uma vez que esta possui excelente capacidade de separação (resolução) e extrema sensibilidade (REINECCIUS, 2006).

O cromatógrafo a gás com coluna capilar de sílica fundida, injetor do tipo *split-splitless* e detector de ionização em chama (FID) ou acoplado a espectrometria de massas (GC-MS) são os instrumentos mais requeridos para análise por possuir alta resolução e eficiência, possibilitando obter informações quanti e qualitativas (FRANCO; JANZANTTI, 2004).

A separação dos compostos por cromatografia gasosa segue o princípio da diferença de migração das substâncias entre uma fase estacionária, sólida ou líquida, e uma fase móvel gasosa (GARRUTI, 2001). O processo de separação em GC fundamenta-se na introdução da amostra no injetor devidamente aquecido onde é volatilizada e, então, carregada por um gás de arraste (fase móvel) através de uma coluna capilar onde ocorre a separação dos compostos. Esta coluna contém fase estacionária e está no interior de um forno cromatográfico com controle de aquecimento. À medida que elui da coluna, a substância é recebida em um detector gerando um sinal que é registrado em forma de pico, o conjunto de picos dá origem ao cromatograma da amostra. Durante este processo, vários fatores influenciam a eficiência da separação, dentre eles a escolha do tipo de injetor e insensor (*liner*), do conteúdo (fase estacionária) e dimensões da coluna, da programação de

temperatura do forno, do tipo e velocidade do gás de arraste, e do tipo de detector (LANÇAS, 1993).

A escolha das condições cromatográficas deve ser criteriosamente analisada, pois se deve considerar as particularidades de cada amostra e suprir as necessidades específicas do objetivo do estudo. Uma escolha bastante importante se refere ao detector que será utilizado, onde é levado em consideração o tipo de resultado que se deseja (qualitativo ou quantitativo) e o tipo de analito que se quer analisar, podendo o detector ser específico para um determinado composto ou englobar um maior número de substâncias (GARRUTI, 2001; WAGNER, 2008; REID, 2003).

Quando se requer quantificar a composição de voláteis de uma matriz complexa, como é o caso das frutas, o mais indicado seria a utilização de um detector de ionização em chama (FID), capaz de gerar excelente resposta para a maioria dos compostos orgânicos (REID, 2003; REINECCIUS, 2006). Já quando os compostos pesquisados são conhecidos, como na análise de contaminantes ou *off-flavors*, e contêm um heteroátomo adequado, é possível utilizar detectores seletivos. Como exemplo pode-se citar o detector de captura de elétrons (ECD) que produz sinal para compostos halogenados, o fotométrico de chama (FPD) que detecta compostos com enxofre e o de nitrogênio-fósforo que gera resposta para compostos nitrogenados (REID, 2003).

O espectrômetro de massas (MS) acoplado a um cromatógrafo à gás atua como detector universal, sendo amplamente utilizado na pesquisa qualitativa de voláteis como a mais importante ferramenta de identificação destes compostos, pois, além de ter ótima resposta, é considerado um instrumento mais barato e rápido que os demais utilizados para este fim, infravermelho próximo e ressonância magnética nuclear (GARRUTI, 2001). Além disto, o espectrômetro de massas possui a opção de escolha entre o modo operacional de varredura (*SCAN*) que coleta espectros para todos os compostos eluídos da coluna, e o sistema operacional em modo *SIM*, que possibilita o aumento da sensibilidade e especificidade da análise quando o composto a ser determinado já é conhecido (REID, 2003).

A identificação dos compostos voláteis em MS é realizada pela análise do espectro de massas que representa o conteúdo de espécies iônicas característico de cada substância. Estas espécies iônicas são formadas quando as moléculas eluídas da coluna cromatográfica são ionizadas (geralmente por impacto eletrônico a

70 eV) produzindo íons e fragmentos íons em uma região de alto vácuo (10^{-8} atm), estes passam por um analisador de massa/carga (m/z) e, então, chegam ao detector gerando um sinal expresso em forma de espectro (GARRUTI, 2001).

Para a devida identificação dos compostos voláteis presentes na amostra, além da comparação dos espectros de massas do analito com uma biblioteca usando um programa de computador, também se utiliza a comparação dos Índices de Kovatz calculados para as substâncias detectadas com os de padrões ou dados da literatura para a mesma fase estacionária (JENNINGS; SHIBAMOTO, 1980).

Na literatura encontram-se vários trabalhos que empregaram com sucesso a combinação das técnicas de extração por microextração em fase sólida no *headspace* (HS-SPME) e análise cromatográfica com GC-FID e/ou GC-MS para caracterizar adequadamente os compostos voláteis presentes em diversos alimentos, incluindo as frutas e derivados (AUGUSTO et al., 2000; JUNQUEIRA et al. 2004; RIU-AUMATELL et al., 2004; BRAGA, 2007).

2.4 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (PCA) é uma técnica de estatística multivariada que consiste em reescrever o conjunto de variáveis originais da amostra em um sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados, sendo esse chamado de componente principal. Cada componente principal é independente entre si, sendo uma combinação linear de todas as variáveis originais que relêem o máximo de informação da variação total contida nos dados (NETO; MOITA, 1998; MINGOTI, 2005).

A técnica de PCA foi introduzida por Karl Pearson em 1901 e está fundamentada no artigo de Hotelling de 1933 (MINGOTI, 2005). Por ser uma análise antiga, ela é amplamente utilizada nas mais diversas áreas pesquisa, sendo uma fundamental ferramenta na análise de dados com um número grande de variáveis, como é o caso da determinação de compostos voláteis (REINECCIUS, 2006; APREA et al., 2011).

Em suma, a revisão da literatura mostrou a importância da caracterização físico-química e da determinação da fração volátil do butiá, visto que, ainda não existem dados de composição de voláteis entre os poucos estudos de composição desta fruta. Adicionalmente, a determinação de compostos voláteis consiste numa

análise bastante complexa e dependente de fatores como o método de extração e instrumentos analíticos, bem como de técnicas de processamento dos dados.

3 ARTIGOS CIENTÍFICOS

3.1 Manuscrito 1

Caracterização físico-química de frutos de *Butia odorata* provenientes de diferentes regiões do sul do Brasil.

Será submetido à Revista Química Nova
(configurado conforme as normas da revista)

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FRUTOS DE *BUTIA ODORATA*
PROVENIENTES DE DIFERENTES REGIÕES DO SUL DO BRASIL**

**Tassiane S. Ferrão^a; Daniele F. Ferreira; Douglas W. Flores; Gabrieli Bernardi;
Juliano S. Barin; Roger Wagner.***

^aDepartamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos – Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) - Av. Roraima, nº 1000 – Cidade Universitária, Cep 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

Dionísio Link^b

^bDepartamento de Entomologia – Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) - Av. Roraima, nº 1000 – Cidade Universitária, Cep 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF FRUIT *Butia odorata* FROM DIFFERENT REGIONS OF SOUTHERN BRAZIL

Abstract

Fruits of *Butia odorata* from two different regions in Rio Grande do Sul and three harvests were characterized in relation to biometric, color and quality parameters as well as their chemical compositions and fatty acids. The colors of fruit were ranging between yellow and orange shades, besides it has a high pulp yield and a great variation in the physical and chemical composition. Twenty fatty acids were identified and palmitic acids, linoleic and linolenic were the majority. The PCA application partially discriminated two regions due to the high lipid content and palmitic acid present in the samples from Santa Rosa.

Key words: *Butia Odorata*. Quality Parameters. Proximate Composition.

1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda por produtos saudáveis e de sabor exótico desencadeou uma ascensão mundial no consumo de frutas. As frutas mais vendidas ainda são as mais conhecidas, como uva, laranja, melão, manga e maçã.¹ Por outro lado, no primeiro semestre de 2009, a procura por frutas exóticas brasileiras cultivadas dentro das regras de sustentabilidade e preservação do meio ambiente, entre elas açaí e acerola, teve um crescimento de 59% nas exportações em relação ao ano anterior.² Dentre os frutos de espécies nativas do Brasil, os da família Arecaceae como, por exemplo, o açaí (*Euterpe oleracea*),^{3,4} o buriti (*Mauritia vinifera* Mart.),^{5,6} a gueroba (*Syagrus oleracea* Mart.)⁶ e o bacuri (*Scheelea phalerata* Mart.),⁷ característicos das regiões norte, nordeste e cerrado, bem como os do gênero *Butia* (*B. odorata* e *B. capitata*),^{8,9} tipicamente da região sul do Brasil, têm recebido especial atenção da comunidade científica em virtude de suas propriedades nutritivas e funcionais, mas também por suas características sensoriais peculiares.

Butia trata-se de um pequeno gênero de palmeiras subtropicais que ocorrem em áreas abertas e nas florestas de araucárias de forma endêmica e natural, com distribuição no sul da América do Sul.¹⁰ Especificamente no estado do Rio Grande Sul ocorre seis espécies do gênero *Butia*, sendo: *B. capitata* Becc., *B. eriospatha*, Becc., *B. odorata* Becc., *B. Paraguayensis*, *B. yatay* Becc. e *B. witeckii*.^{11,12}

As palmeiras do gênero *Butia* são plantas de altura moderada, com acaules de caule subterrâneo, curto e grosso. As folhas são arqueadas, com pecíolo e bainha indistintos. As inflorescências são interfoliares, ramificadas com bráctea peduncular, lisa ou estriada superficialmente.¹³

Os frutos do butiazeiro são providos de coloração que variam entre tons de amarelo e vermelho, com diâmetro médio de 1,7 a 4,2 cm, mesocarpo carnoso,

endocarpo contendo 1 a 3 lóculos com 3 poros próximos à sua porção mediana, e semente com abundante endosperma.^{10,13} A maturação de frutos geralmente ocorre de novembro a maio, tendo seu pico no verão, no mês de fevereiro.¹⁴ Sensorialmente os frutos são descritos como globosos, doce-acidulados, suculentos e com sabor e aroma intenso e peculiar. Tais características os tornam atrativos para o consumo tanto *in natura* como matéria-prima na produção de sucos, licores, geléias, sorvetes, bolos, bombons, entre outras sobremesas.¹⁵

Existe uma ampla diversidade genotípica de butiazeiros, o que proporciona a oferta de frutos com características biométricas, físico-químicas e sensoriais bastante distintas.^{9,11,16} De uma forma geral, as características físicas e químicas são atributos de conhecimentos indispensáveis durante o período pré e pós-colheita. A descrição biométrica dos frutos fornece o rendimento de polpa dos mesmos, fator fundamental na seleção de frutos com características desejáveis para a industrialização. Além disso, outros parâmetros físico-químicos podem auxiliar na indicação do ponto de maturação da fruta, na determinação da qualidade tecnológica, nutricional e sensorial das frutas e derivados, e na caracterização das espécies de butiazeiros.^{9,16,17}

Atualmente ainda existem poucos estudos que reportem discriminadamente essas características de qualidade para as diferentes espécies do gênero *Butia*. Assim, este trabalho teve por objetivo a caracterização de frutos de diferentes genótipos de *Butia odorata* provenientes de diferentes regiões do Rio Grande do Sul - Brasil, em três safras, a fim de qualificar os frutos quanto ao potencial de aproveitamento para consumo *in natura* e processamento.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras

Para realização dos experimentos foram utilizados frutos maduros e sadios de *Butia odorata*. (aprox. 3 Kg coletados de dois ou três cachos), oriundos de plantas situadas nas regiões de Santa Maria e Santa Rosa, do estado do Rio Grande do Sul - Brasil, conforme **Tabela 1**. As plantas foram escolhidas pelo seu histórico de produzirem frutos com características sensoriais desejáveis ao consumo *in natura*. Os frutos foram colhidos nos meses de janeiro e fevereiro, à medida que caíram do cacho.

Tabela 1

A caracterização dos parâmetros físico-químicos e de cor dos butiás foi realizada nas polpas das frutas, as quais foram preparadas manualmente separando-as das cascas e caroços. Posteriormente, as polpas de cada tratamento foram homogeneizadas em multiprocessador de alimentos e armazenadas sob congelamento à -20 °C até as análises.

2.2 Análise biométrica e de cor

Os parâmetros biométricos dos frutos de butiá inteiros e dos caroços foram determinados pela análise das variáveis altura e diâmetro equatorial médio, com auxílio de um paquímetro, e peso médio dos frutos inteiros, das polpas e dos caroços, em balança analítica (Bel Engineering – MARCH 250A). Todos os parâmetros foram mensurados em amostras de vinte frutos coletados aleatoriamente em cada tratamento.

Na análise de cor da polpa dos frutos utilizou-se um colorímetro Konica Minolta CR-300 (padrão D65) no sistema de cores CIELab e ângulo de observação

de 2°, para a determinação dos valores de cromaticidade (C^*), saturação ou intensidade da cor, e dos parâmetros L, a^* e b^* , onde o eixo L (luminosidade) varia do preto (0) ao branco (100); o eixo a^* do verde (-a) ao vermelho (+a) e o eixo b^* do azul (-b) ao amarelo (+b). O ângulo de matiz (H) indica a cor observável e é definido como iniciando no eixo $+a^*$, em graus, onde 0° é $+a^*$ (vermelho), 90° é $+b^*$ (amarelo), 180° é $-a^*$ (verde), e 270° é $-b^*$ (azul). Para as leituras de cor, as polpas foram colocadas em placas de Petri de 40 mL (1 cm de espessura), sob um fundo branco padrão, onde realizou-se três leituras seqüenciais com homogeneização manual da amostra entre as leituras.

2.3 Parâmetros de qualidade e composição centesimal

A determinação dos parâmetros físico-químicos das polpas dos butiás foi conduzida de acordo com métodos analíticos elaborados para frutas segundo AOAC¹⁸ onde o teor de sólidos solúveis totais (SST) expressos em °Brix foi determinado através de leitura em refratômetro de Abbé a 20 °C, a acidez total titulável (ATT) por titulometria com NaOH 0,1 N até pH 8,1 e expressa em eq. g% de ácido cítrico e o pH através de método potenciométrico a 20 °C.

A análise da composição centesimal das polpas foi obtida seguindo os seguintes procedimentos: umidade (UM) através de perda por dessecação em estufa à vácuo (AOAC 925.09/17); cinzas (CZ) por incineração em mufla à 550 °C (AOAC 923.03); proteína pelo método Kjeldahl usando o fator 6,25 para conversão do teor de nitrogênio em proteína bruta (AOAC 960.2); fibra bruta (FB) pelo método 962.09 da AOAC¹⁸; carboidratos por diferença e lipídios (LP) por Bligh e Dyer¹⁹ modificado. As análises foram realizadas em triplicata.

2.4 Perfil de ácidos graxos

Os lipídeos das amostras foram extraídos pelo método de Bligh e Dyer.¹⁸ Cerca de 50 mg da fração lipídica foi submetida a derivatização dos triglicerídeos em ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAMES) segundo o método de Hartman e Lago²⁰ com algumas modificações, utilizando solução de KOH (0,4 M) e ácido sulfúrico (1 M) em metanol. Os ésteres metílicos de ácidos graxos solubilizados em hexano (injeção manual de 1 µL) foram analisados utilizando um cromatógrafo à gás equipado com um detector de ionização em chama (GC-FID) da marca Varian modelo 3400CX. Os FAMES foram separados em coluna capilar ZB-Wax (Phenomenex, USA) (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio à pressão constante de 15 psi. O injetor manteve-se no modo split com razão de 1:50 e temperatura de 230 °C. O programa de aquecimento da coluna iniciou a 50 °C, onde permaneceu por 2 minutos, e então aumentou até 180 °C com um gradiente de temperatura de 20 °C/min, após um gradiente de 3 °C/min até 230 °C mantendo-se em isoterma por 8 minutos. A temperatura do detector de ionização em chamas foi de 230 °C. A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos analitos com os padrões (FAME Mix-37, Sigma Aldrich). A quantificação foi realizada pela normalização das áreas dos ácidos graxos.

2.5 Análise estatística

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ($p < 0,05$) no programa Statistica 7.0. Adicionalmente, uma análise exploratória dos dados aplicando a Análise de Componentes Principais (PCA) foi realizada para visualizar a correlação entre as variáveis e os possíveis

agrupamentos entre as amostras, empregando o programa estatístico Pirouette 3.11.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise biométrica e de cor dos frutos

Os resultados das análises biométricas e de cor da polpa dos frutos de butiás das regiões de Santa Rosa e Santa Maria estão apresentados na **Tabela 2**. Os dados dos aspectos físicos de cor, massa e dimensões variaram de forma ampla entre os frutos de butiás estudados. Desta forma, verifica-se que a massa do fruto inteiro variou de 6,52 a 27,47 g, o diâmetro equatorial de 18,20 (SM1-10) a 41,40 mm (SM2-10), enquanto a altura do fruto ficou entre 15,65 (SM1-10) e 31,25 mm (SR1-09). Já nos caroços dos butiás obtiveram massa numa faixa de 1,44 (SM1-10) a 3,67 g (SR1-11), diâmetro entre 11,00 (SM1-09) e 16,65 mm (SR1-09) e altura de 13,75 (SM1-10) a 20,10 mm (SR1-09).

Tabela 2

Dentre os frutos de butiás avaliados, a amostra SM1-10 apresentou frutos significativamente menores em massa que os demais. Os frutos de maiores dimensões dos foram observados na amostra SM2-11, a qual obteve também o maior rendimento de polpa (73,91%). Tal discrepância de tamanho em frutos oriundos da mesma região, porém de plantas distintas, denotam que as características genóticas apresentaram forte influência nas características biométricas dos frutos. Por outro lado, pode ser observada uma redução significativa na massa dos frutos da planta SM1 de Santa Maria da safra de 2010 (6,25 g) em relação à safra de 2009 (20,24 g). Adicionalmente, outros parâmetros mostraram grande variabilidade para estas mesmas amostras, este fato possivelmente esteja

relacionado com as condições climáticas, como a variação de temperatura e período de chuvas, já que o ano de 2010 foi caracterizado por ser um ano chuvoso.

Estudos dos parâmetros biométricos de butiás revelaram uma faixa média para frutos inteiros de peso entre 10,47 e 14,37 g, diâmetro equatorial entre 26,51 e 30,80 mm e altura do fruto de 21,54 mm para a espécie *B. eriosphata*.^{9,17} Já os valores relatados para *B. capitata* variaram entre 8,02 a 13,71 g para massa do fruto inteiro, diâmetro equatorial do fruto de 21,10 a 30,71 mm e altura do fruto de 22,66 mm.^{9,21,22} Sendo assim, entre as amostras de butiás caracterizadas fisicamente neste trabalho, encontram-se frutos maiores, com massa, diâmetro e rendimento de polpa superiores aos relatados nos trabalhos citados acima. Tais dados são importantes na seleção de genótipos para serem utilizados *in natura*, bem como matéria-prima para o processamento, já que um maior rendimento é um fator que implica positivamente no potencial de industrialização.

As análises de cor (**Tabela 2**) resultaram em valores positivos para os parâmetros L, a* e b*, onde as cores das polpas variaram em tons de vermelho e amarelo. Os quatro genótipos analisados obtiveram valores médios de L = 71,23, a* = +8,09, b* = +58,96, C = 62,33 e H = 81,89. A amostra SR1-09 com valores de L = +75,10, a* = +4,61, b* = +35,42, C = 60,79 e H = 87,55 apresentou polpa com aspecto amarelo claro e a amostra SM1-10 com valores de L = +62,53, a* = +17,18, b* = +59,94, C = 62,34 e H = 74,10 apresentou cor laranja escuro. Estas duas amostras, SR1-09 e SM1-10 respectivamente, apresentaram o maior e o menor valor do parâmetro a* e do ângulo de matiz, observando que valores de H mais próximos de 0 indicam frutos com maior tendência ao vermelho, enquanto valores de H mais próximos de 90 indicam frutos com maior tendência ao amarelo.

A luminosidade obteve valores que variaram de 62,53 (SM1-10) a 76,95 (SR2-11), enquanto o parâmetro b^* oscilou entre 35,42 (SR1-09) e 73,49 (SR2-11). A amostra SM2-11 obteve maior intensidade de cor (C), já a amostra SR2-11 apresentou comportamento contrário. Os resultados apresentados no presente estudo tratam-se dos primeiros dados de caracterização de cor da polpa de butiá e evidenciou influência significativa ($p < 0,05$, Tabela 2) não somente dos genótipos, mas também entre safras.

3.2 Parâmetros de qualidade e composição centesimal

Os resultados médios das análises dos parâmetros de qualidade e composição centesimal das amostras de butiás de diferentes regiões e safras estão apresentados na Tabela 3. O conteúdo de sólidos solúveis totais médio das polpas dos frutos dos quatro butiazeiros e diferentes safras analisados foi de 12,39 °Brix, variando de 9,5 (SR2-11) a 15,50 °Brix (SM2-10), sendo que os maiores valores referem-se às polpas provenientes da região de Santa Maria. O teor de sólidos solúveis totais está intimamente relacionado com a quantidade de açúcares presente na amostra e, desta forma, podemos afirmar que os butiás (*B. odorata*) das duas regiões do Rio Grande do Sul - BR analisadas possuem teores de açúcares consideravelmente superiores aos relatados para frutos de *B. eriosphata* provenientes do mesmo estado e dos estados de Paraná - BR e Santa Catarina - BR, 9,0, 6,4 e 7,7 °Brix, respectivamente^{9,16}. Já os SST de polpas de *B. capitata* do Rio Grande do Sul, 11 e 12,09 ° Brix,^{9,22} assemelham-se aos dados encontrados em algumas amostras, as quais apresentaram menores teores de SST. Porém, estes valores baixos não se mantêm entre as safras, demonstrando que, em média, o

conteúdo de açúcares das polpas de *B. odorata* apresenta-se superior ao relatado para *B. eriosphata* e *B. capitata*, fator favorável para o consumo do fruto *in natura*.

Os resultados médios de acidez total titulável das amostras foi de 1,60 eq. g% de ác. cítrico e de pH de 3,50. Esses resultados oscilaram entre 0,69 (SR2-11) e 2,26 (SR1-10) eq. g% de ác. cítrico para ATT e 3,17 (SM2-10) a 3,95 (SR2-11) para pH, apresentando entre estes dois parâmetros uma correlação negativa de 0,67. Sganzerla⁹ analisou os mesmos parâmetros em polpas de butiás das espécies *B. capitata* e *B. eriosphata*, e encontrou valores de ATT de 1,92 e 1,88 eq. g% de ác. cítrico, e pH de 2,45 e 2,3, respectivamente. Por outro lado, Schwartz et al.²² relatou ATT de 2,2 e 2,61 (eq. g% de ác. cítrico) e pH 3,04 e 3,06, em butiás (*B. capitata*) da safra 05/06 e 06/07, respectivamente. Em comparação com os dados relatados acima, as polpas analisadas neste trabalho apresentaram valores de pH maiores, enquanto que os teores de acidez em média foram menores aos reportados na literatura. O genótipo SM2 destacou-se por manter acidez acima da média nas duas safras analisadas, diferindo significativamente dos demais genótipos, fator favorável já que alguns ácidos orgânicos estão envolvidos diretamente na percepção do gosto ácido e podem contribuir para o sabor característico dos frutos, além de auxiliar na conservação da polpa durante o armazenamento.²³

A relação SST/ATT apresentou uma larga faixa de variação, 4,42 (SR1-10) a 14,20 (SM1-10), com uma média de 8,75 entre todas as amostras. O grau de equilíbrio entre os açúcares e os ácidos orgânicos presentes no fruto é representado pela relação SST/ATT, a qual avalia melhor a qualidade do sabor e aceitação do consumidor do que os dois parâmetros separadamente.^{23,24} Desta maneira, notamos que, em geral, os genótipos aqui caracterizados possuem qualidade de sabor superior aos genótipos de *B. capitata* relatados por Schwartz et al.,²² os quais

apresentaram relação SST/ATT de 5,76 (safra 05/06) e 4,66 (safra 06/07). Por possuírem os maiores níveis da relação SST/ATT, os genótipos SM1 e SR2 podem ser considerados os melhores genótipos, tanto para o consumo *in natura*, quanto para a industrialização.

A composição centesimal média da polpa dos quatro genótipos de *B. odorata* caracterizados (**Tabela 3**) apresentou 81,22% de umidade, 0,62% de cinzas, 0,69% de proteína bruta, 1,67% de fibra bruta, 1,25% de lipídios e 14,54% de carboidratos. Sendo que, foi observada uma larga faixa de variação entre as amostras para todas as frações quantificadas.

Tabela 3

A determinação de umidade obteve resultados na faixa de 78,04 (SR1-11) a 85,85 g% (SM2-11), onde, em geral, as polpas da Região de Santa Rosa apresentaram menor perda por dessecação. Com exceção da amostra SM2-11, que diferiu significativamente das demais, as polpas avaliadas demonstraram umidade inferior a percentagem reportada por Faria et al.²⁵ na caracterização da polpa de *B. capitata* do estado de Minas Gerais (85,4%) e por Sganzerla⁹ na determinação da umidade de *B. capitata* (84,99%) e *B. eriosphata* (88,15%).

A fração mineral das polpas de butiás manteve-se entre 0,47 (SM1-09) e 0,77 g% (SM1-10). Com exceção da amostra SM1-10, as duas regiões analisadas apresentaram diferença significativa quanto aos valores do resíduo mineral fixo, sendo Santa Rosa a região que obteve os maiores valores. Estes resultados são inferiores aos 0,9 g% de cinzas encontrados por Faria et al.²⁵ Enquanto que, em geral, os dados obtidos por Sganzerla,⁹ 0,63 (*B. capitata*) e 0,59 (*B. eriosphata*), são maiores que os valores da região de Santa Maria e inferiores aos da região de Santa Rosa.

A menor percentagem de proteína bruta entre as amostras analisadas foi de 0,57 g% (SM1-09) enquanto a polpa com maior teor protéico (SR1-11) apresentou 0,93 g%, diferindo estatisticamente das demais amostras. Esses teores de proteína são menores que os reportados por Sganzerla,⁹ 0,94 e 1,07 g% para *B. capitata* e *B. eriosphata*, respectivamente, e superiores aos obtidos por Faria et al.²⁵ que foi de 0,3 g% para *B. capitata*.

As polpas obtiveram conteúdo de fibra bruta oscilando entre 0,84 (SM2-10) e 4,02 g% (SM1-10), onde a maioria das amostras apresentou um elevado teor de fibra bruta quando comparado com as polpas analisadas por Sganzerla,⁹ as quais foram descritas com percentagem de fibra de 1,22 e 0,88 para *B. capitata* e *B. eriosphata*, respectivamente.

Na determinação da fração lipídica, as polpas da Região de Santa Rosa destacaram-se pelo seu elevado teor de gordura, diferindo significativamente das polpas da região de Santa Maria, com exceção da amostra SR2-11. Dentre os parâmetros determinados, os lipídios obtiveram o maior coeficiente de variação entre os genótipos, enquanto a amostra SR1-09 obteve 2,27 g% de gordura, a amostras da mesma safra SM1-09 apresentou 0,12 g%. Apesar da grande variação nos resultados de lipídios entre as regiões estudadas, os mesmos ficam dentro da larga faixa de valores já reportados na literatura para polpa de butiá, entre 0,11 e 2,6 g%.^{9,25}

A amplitude de variação da percentagem de carboidratos foi de 10,80 (SR1-10) a 18,12% (SM1-09) apresentando correlação negativa com a umidade. Grande parte dos genótipos analisados apresentou teor de carboidratos superior aos relatados nas bibliografias consultadas, 10,8 e 12,11% para *B. capitata* e 9,16% para *B. eriosphata*.^{9,25}

Os resultados apresentados neste trabalho evidenciaram uma grande diversidade na composição físico-química, nos parâmetros biométricos dos frutos e de cor das polpas de butiás e corroboram com dados encontrados na literatura. Nunes et al.²⁶ caracterizaram morfologicamente onze genótipos de butiás (*B. capitata*) da região de Pelotas – RS – BR e também relataram uma grande variação entre os frutos analisados. Este coeficiente de variação alto, chegando a 61,27% para a variável lipídio, deve-se, não só as diferenças genéticas entre as amostras, mas também as características de solo, clima, plantio e manejo de cada região e safra.

3.3 Análise de ácidos graxos

Conforme **Tabela 4**, foram identificados 20 ácidos graxos presentes nas polpas dos butiás, dentre estes, os principais quantitativamente foram o ácido palmítico (C16:0), oléico (C18:1n9c), linoléico (C18:2n6c), linolênico (C18:3n3c), e esteárico (C18:0). Apenas os três primeiros ácidos graxos citados, os quais se apresentam em maiores concentrações em todas as amostras, representam juntos mais de 80% do total de ácidos graxos da fruta, com exceção da amostra SM2-10. O perfil de ácidos graxos de outros frutos da mesma família botânica, açaí²⁷ e Tucumã,²⁸ também apresentam os ácidos palmítico e oléico como principais, porém a concentração do oléico se sobressai em relação ao palmítico.

Tabela 4

Os óleos analisados apresentaram média de 41,96% de ácidos graxos saturados, 29,60% de monoinsaturados e 24,40% de poliinsaturados, prevalecendo os ácidos graxos insaturados em relação aos saturados. Foi observado prevalência dos ácidos graxos insaturados, porém a percentagem de ácidos graxos saturados foi

elevada em relação ao relatado na literatura para frutos de *Arecaceae*, 29% em açai²⁷ e Tucumã.²⁸ Isto se deve a grande concentração de ácido palmítico encontrado no óleo do butiá, sendo ele o ácido graxo predominante na maioria das polpas analisadas.

As polpas dos butiás contêm ácidos graxos importantes por possuírem propriedades nutricionais benéficas a saúde. O ácido oléico é conhecido por ser hipolipidêmico, reduzir os níveis de colesterol e de lipoproteínas de baixa densidade (LDL). Já o ácido linolênico (n-3) tem influência no funcionamento cerebral e age também na modulação do metabolismo do ácido aracdônico reduzindo a agregação plaquetária.²⁹ Este, juntamente com o ácido linoléico (n-6), é mencionado como ácido graxo essencial que auxilia na inibição da formação do câncer de mama e de metástases.³⁰

A relação dos ácidos graxos n-6 e n-3 apresentou-se em um intervalo de 1,259 a 8,803, estes valores estão dentro da faixa indicada pela Food and Agriculture Organization (FAO) que é de até 10:1, conforme Martin et al..³¹ Os butiás da região de Santa Maria apresentaram relações n-6/n-3 inferiores as da região de Santa Rosa, fator favorável aos butiás daquela região já que hoje em dia recomenda-se uma dieta com redução da relação de ácidos graxos n-6 em relação aos n-3.³¹

3.4 Análise exploratória dos dados

Para um melhor entendimento dos dados foi realizada uma análise estatística multivariada, denominada de Análise de Componentes Principais (PCA). A matriz de dados utilizada compreendeu 9 amostras e 35 variáveis independentes, compostas pela análise de cor, dos parâmetros de qualidade, composição centesimal e de

ácidos graxos das polpas dos butiás. Os dados foram autoescalados para que cada variável contribuísse com o mesmo peso na análise. Desta maneira, na PCA dos dois primeiros componentes principais foram obtidos 54,77% da variância total dos dados (**Figuras 1 e 2**). Nesta análise foi possível extrair informações relevantes sobre a correlação existente entre as variáveis para caracterizar as amostras. As amostras da região de Santa Rosa formaram um grupo que se diferenciaram das amostras de Santa Maria pelo elevado teor de lipídios, de ácido palmítico e dos escores dos parâmetros de cor amarelo (b^*) e luminosidade (L). Por outro lado, as amostras de Santa Maria mostraram diferenças relevantes em relação às variáveis da composição físico-química e parâmetros de qualidade, onde a amostra SM1-10 apresentou maior distanciamento das demais, caracterizando-se pelo maior teor de fibras e pelo pH elevado. Apesar da grande variação, em geral, podemos salientar um acréscimo de umidade e de sólidos solúveis totais nesta região. Como mencionado anteriormente, esta análise classificou as amostras em função das regiões, porém não foi possível observar formação de grupos em relação as safras estudadas.

Figura 1

Figura 2

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho pode ser observado que os frutos de butiás apresentam grande variabilidade em suas características biométricas, de cor e composição química em função de diferentes regiões de origem e safra, sendo estas informações de grande relevância para futuros estudos que envolvam o aprimoramento do cultivo e de espécie. Sobretudo, as características nutricionais e o

alto rendimento de polpa de alguns frutos de butiás evidenciaram seu alto potencial para consumo *in natura* ou em produtos industrializados, como sucos, geléias, polpa congelada, entre outros.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IBRAF - INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA. 2009. **Comparativo das Exportações Brasileiras de Frutas Frescas 2008**. Disponível em: <http://www.ibraf.org.br/estatisticas/Exportação/ComparativoExportacoesBrasileiras2008-2007.pdf>. Acessado em 10 de março de 2010.
2. FRANÇA, F. **Brasil aposta em "fair trade" para expandir mercados na Europa**. 2009. Disponível em: www.agrosoft.org.br/agropag/212087.htm. Acessado em 21 de abril de 2010.
3. MERTENS-TALCOTT, S. U. et al. Pharmacokinetics of anthocyanins and antioxidant effects after the consumption of anthocyanin rich açai juice and pulp (*Euterpe oleracea* Mart.) in human healthy volunteers. **J. Agric. Food Chem.** v. 56, n. 17, p. 7796–7802, 2008.
4. DEL POZO-INSFRAN, D.; PERCIVAL, S. S; TALCOTT, S. Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) polyphenolics in their glycoside and aglycone forms induce apoptosis of HL-60 leukemia cells. **J. Agric. Food Chem.**, v. 54, n. 4, p. 1222-1229, 2006.
5. MARIATH, J.G.R. et al. Vitamin A activity of buriti (*Mauritia vinifera* Mart) and its effectiveness in the treatment and prevention of xerophthalmia. **Amer. J. Clinical Nutr.**, v. 49, p. 849-853, 1989.
6. MENEZES, F.S et al. Atividade antimicrobiana dos frutos de *Syagrus oleracea* e *Mauritia vinifera*. **Rev. Bras. Farmacogn.**, v.15, n.2, p.143-148. 2005.
7. HIANE, P. et al. Carotenóides pró-vitamínicos a e composição em ácidos graxos do fruto e da farinha do bacuri (*Scheelea phalerata* mart.). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 206-209, 2003.
8. BÜTTOW, M. et al. Conhecimento tradicional associado ao uso de butiás (*Butia* spp., *Arecaceae*) no sul do Brasil. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v.31, n.4, p.1069-1075, 2009.
9. SGANZERLA, M. **Caracterização físico-química e capacidade antioxidante do butiá**. 2010. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel da Universidade Federal de Pelotas. 2010.

10. HENDERSON A. et al. **A field guide to the palms of the Americas**. Princenton: Princeton University Press, 1995. 363p.
11. ROSSATO, M. et al. Caracterização molecular de populações de palmeiras do gênero *Butia* do Rio Grande do Sul através de marcadores ISSR. **Magistr.**, Cruz das Almas-BA, v. 19, n. 4, p. 311-318. 2007.
12. SOARES, K. P.; LONGHI, S. J. Uma nova espécie de *Butia* (becc.) becc. (Arecaceae) para o Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciênc. Florest.**, Santa Maria, v. 21, n. 2, p. 203-208, abr-jun, 2011.
13. LORENZI, H. et al. **Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2004.
14. ROSA, L.; CASTELLANI, T. T., REIS, A. Biologia reprodutiva de *Butia capitata* (Martius) Beccari var. *odorata* (Palmae) na restinga do município de Laguna, SC. **Rev. Bras. Botân.**. São Paulo, v. 21, n. 3, p.281-287. 1998.
15. BÜTTOW, M. **Etnobotânica e caracterização molecular de *Butia* sp.** 2008. 64f. Dissertação (Mestrado em Fitomelhoramento) - Universidade Federal de Pelotas. Pelotas. 2008.
16. DAL MAGRO, N.G. et al. Comparação físico-química de frutos congelados de *Butiá eriospatha* (mart.) becc. do Paraná e Santa Catarina – Brasil. **Ver. Var. Scien.**, v. 06, n. 11, p. 33-42, 2006.
17. PEDRON, F. A.; MENEZES, J. P.; MENEZES, N. L. Parâmetros biométricos de fruto, endocarpo e semente de butiazeiro. **Ciênc. Rur.**, Santa Maria, v. 34, n. 2, p. 585-586, 2004.
18. AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. 16^a ed. **Official Methods of Analysis**. Arlington, 1995.
19. BLIGH, E. G. and DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal Biochemistry Physiology**. n.37, p.911-917, 1959.
20. HARTMAN, L; LAGO, R.C.A. A rapid preparation of fatty methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, p. 475-477, 1973.
21. MOURA, R. C., et al. Fruit and seed biometry of *Butia capitata* (Mart.) Beccari (Arecaceae), in the natural vegetation of the North of Minas Gerais, Brazil. **Biota Neotrop.**, v. 10, n.2, 2010.
22. SCHWARTZ, E. et al. Avaliação da população de *Butia capitata* de Santa Vitória do Palmar. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 32, n. 3, p. 736-745, set, 2010.

23. CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras: ESAL/FAEPE, 1990. 320p.
24. CARVALHO FILHO, C, D; HONÓRIO, S. R.; GIL, J. M. Qualidade pós-colheita de cerejas CV. Ambrunés utilizando coberturas comestíveis. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 28, n. 2, p. 180-184, 2006.
25. FARIA, J. V. et al. Caracterização da polpa do coquinho-azedo (*Butia capitata* var *capitata*). **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 30, n. 3, p. 827-829, 2008.
26. NUNES, A.N. et al. Caracteres morfológicos e físico-químicos de butiazeiros (*Butia capitata*) na região de Pelotas, Brasil. **Intercienc.**, Venezuela, v. 35, n. 7, p. 500-505, jul., 2010.
27. DO NASCIMENTO, R. J. S. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 30, n. 2, p. 498-502, Jun, 2008.
28. FERREIRA, S. E. et al. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare* mart). **Alim. Nutr.**, Araraquara, v.19, n.4, p. 427-433, out./dez, 2008.
29. SIMOPOULOS, A. P. *et al.* Essentiality and recommended dietary intakes for omega-6 and omega-3 fatty acids. **Ann. Nutrít. Metab.**, Basel, v. 43, n. 2, p. 127-130, 1999.
30. PADILHA, P. C.; PINHEIRO, R. I. O papel dos alimentos funcionais na prevenção e controle do câncer de mama. **Rev. Bras. Cancerol.**, v. 50, n. 3, p. 251-260, 2004.
31. MARTIN, C. A. et al. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 19, n. 6, p.761-770, nov./dez., 2006.

Tabela 2 - Análise de cor da polpa e parâmetros biométricos de frutos de butiás (*Butia odorata*).

**Letras iguais na mesma coluna indica que os dados não diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey; $p \leq 0,05$).

*** DP = desvio padrão; L = luminosidade; C = croma; H = ângulo de matiz; PF = peso do fruto; DEF = diâmetro equatorial do fruto; AF = altura do fruto; PC = peso do caroço; DEC = diâmetro equatorial do caroço; AC=altura do caroço; PP = peso da polpa e RP = rendimento da polpa.

Tabela 3 - Parâmetros de qualidade e composição centesimal da polpa de butiá (*Butia odorata*).

*Letras iguais na mesma coluna indica que os dados não diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey; $p \leq 0,05$).

** DP = desvio padrão; SST = sólidos solúveis totais (°Brix); ATT = acidez total titulável (g% de ác. cítrico); PB = proteína bruta; FB = fibra bruta.

Tabela 4 - Composição de ácidos graxos da polpa de butiás (*Butia odorata*).

*Letras iguais na mesma linha indica que os dados não diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey; $p \leq 0,05$).

**DP = desvio padrão

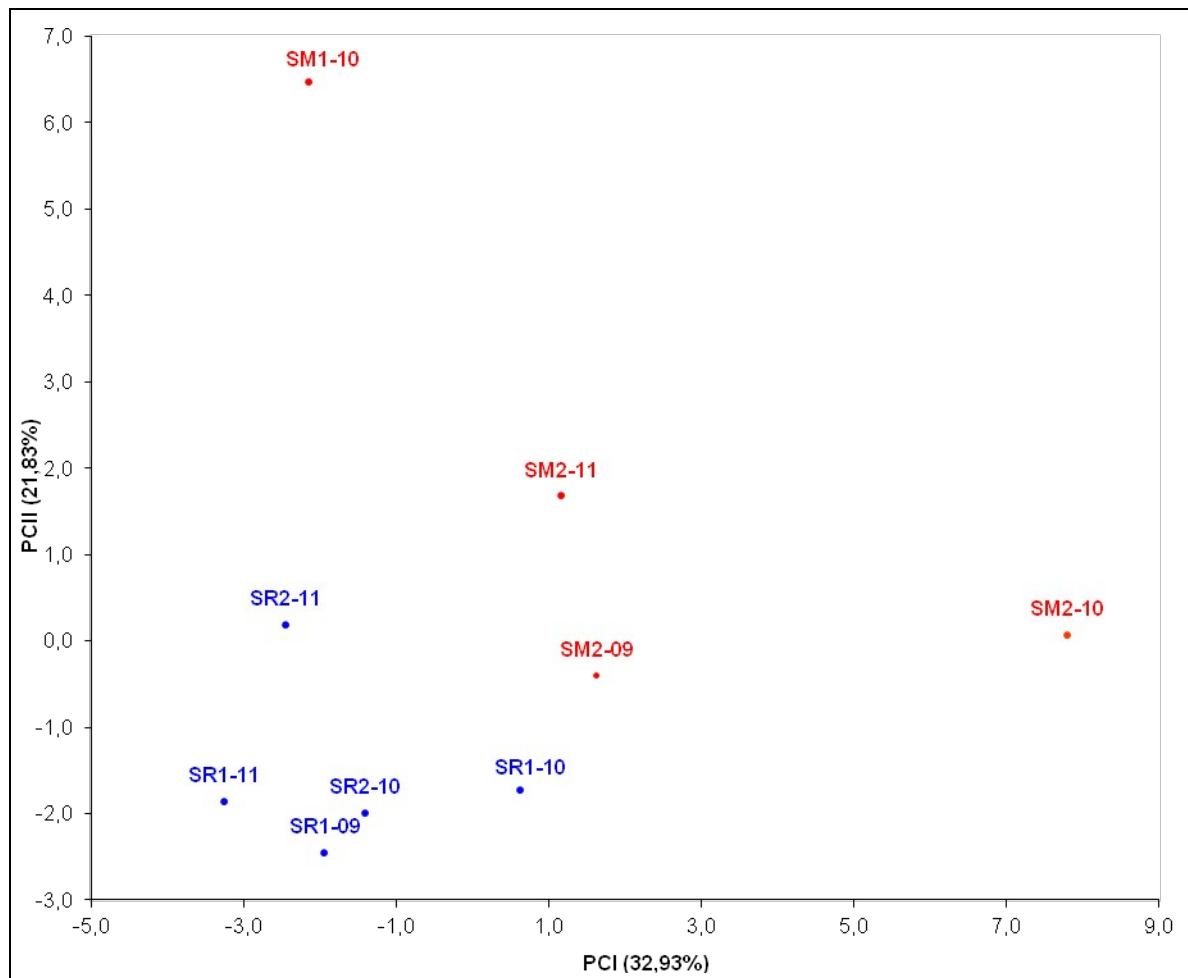


Figura 1 - Gráfico dos escores (amostras) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais da composição físico-química das amostras de butiás.

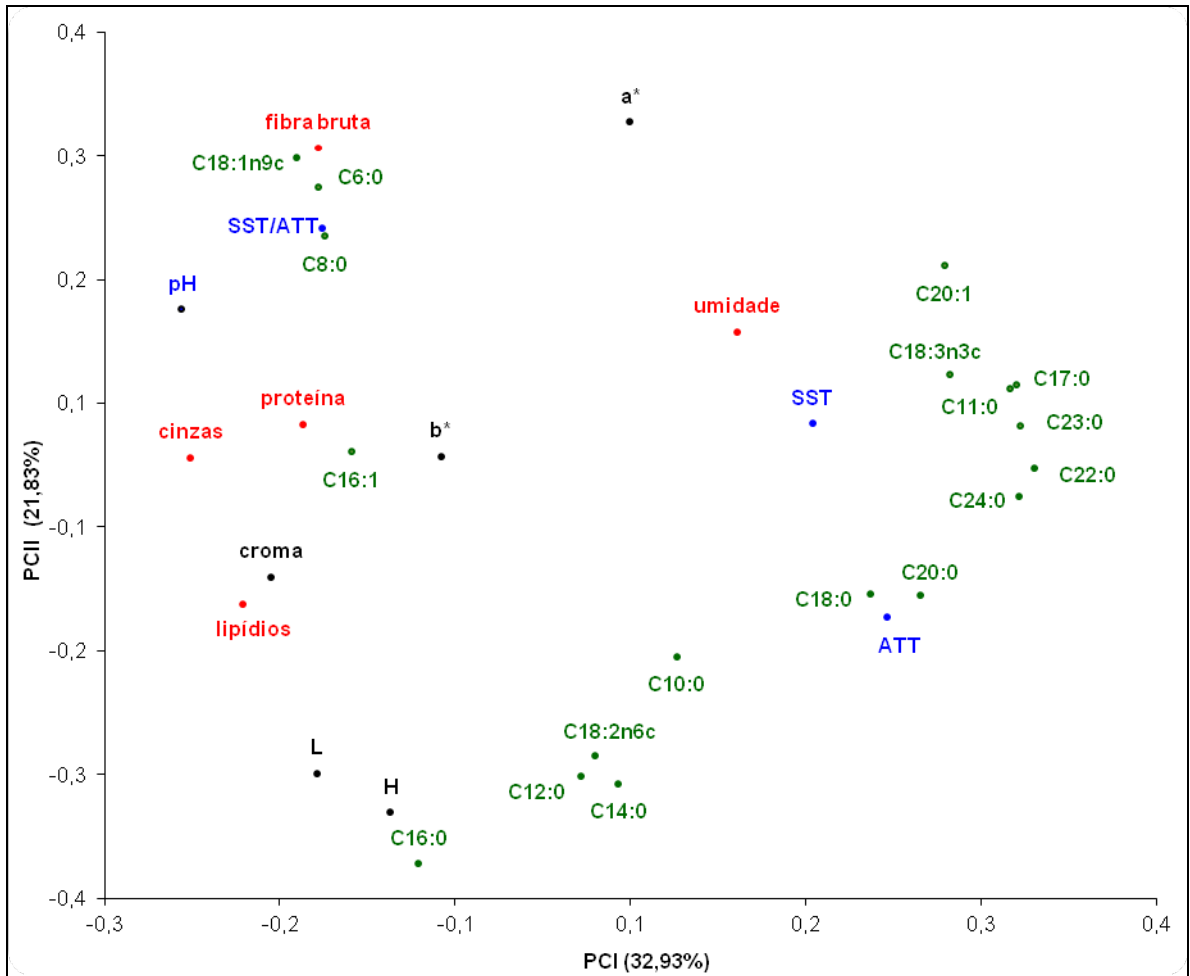


Figura 2 - Gráfico dos pesos (variáveis) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais da composição físico-química das amostras de butiás.

Tabela 1 - Descrição da localização das amostras de frutos de butiás (*Butia odorata*).

Amostra	Região	Safrã	Localização da planta	
			Latitude	Longitude
SR1-09	Santa Rosa	2009	-27° 45' 8.52"(S)	-54° 29' 17.04"(W)
SR1-10	Santa Rosa	2010	-27° 45' 8.52"(S)	-54° 29' 17.04"(W)
SR1-11	Santa Rosa	2011	-27° 45' 8.52"(S)	-54° 29' 17.04"(W)
SR2-10	Santa Rosa	2010	-27° 51' 52.47"(S)	-54° 28' 10.30"(W)
SR2-11	Santa Rosa	2011	-27° 51' 52.47"(S)	-54° 28' 10.30"(W)
SM1-09	Santa Maria	2009	-29° 42' 2.08"(S)	-53° 41' 43.21"(W)
SM1-10	Santa Maria	2010	-29° 42' 2.08"(S)	-53° 41' 43.21"(W)
SM2-10	Santa Maria	2010	-29° 41' 36.32"(S)	-53° 48' 39.73"(W)
SM2-11	Santa Maria	2011	-29° 41' 36.32"(S)	-53° 48' 39.73"(W)

Tabela 2 - Análise de cor da polpa e parâmetros biométricos de frutos de butiás (*Butia odorata*).

Amostra	Análise de cor										Parâmetros biométricos														
	L***	DP	a*	DP	b*	DP	C	DP	H	DP	PF (g)	DP	DEF (mm)	DP	AF (mm)	DP	PC (g)	DP	DEC (mm)	DP	AC (mm)	DP	PP (g)	DP	RP (g%)
SR1-09	75,10c**	0,10	4,61g	0,45	35,42h	0,51	60,79de	0,65	87,55a	3,04	20,79b	3,32	36,88b	2,48	31,25a	3,08	2,57a	0,46	16,65a	0,59	20,10a	0,97	12,13c	2,22	58,35
SR1-10	72,91d	0,04	6,92e	0,01	66,99c	0,05	66,98b	0,45	84,1ab	0,00															
SR1-11	76,57ab	0,40	7,92d	0,02	69,71b	0,71	69,17b	0,67	83,55ac	0,35	21,79b	4,39	34,20bc	7,67	30,85ab	9,73	3,67c	0,92	16,40a	1,73	19,95a	4,62	12,73c	4,38	58,41
SR2-10	75,79bc	0,14	5,67f	0,00	63,83d	0,21	64,08c	0,21	85,00ab	1,06															
SR2-11	76,95a	0,38	6,82e	0,14	73,49a	0,27	73,32a	0,42	84,60ab	0,21	14,37c	1,94	31,90c	2,00	25,05cd	1,32	2,12b	0,26	13,58c	0,63	16,78b	0,83	7,62d	1,33	52,99
SM1-09	63,32g	0,21	13,76b	0,09	56,80f	0,26	58,43ef	0,28	76,45de	5,66	20,24b	2,55	32,40c	1,57	21,58d	1,05	2,72ab	0,39	11,00e	0,71	13,85c	0,93	12,38c	2,24	61,15
SM1-10	62,53g	0,06	17,18a	0,02	59,94e	0,67	62,34cd	0,64	74,1e	1,70	6,52d	1,16	18,20d	2,97	15,65e	1,35	1,44d	0,21	11,95d	0,69	13,75c	0,92	2,63e	0,66	40,38
SM2-10	67,78f	0,30	10,34c	0,45	56,70f	1,51	57,62f	1,56	79,75cd	3,82	26,69a	3,87	41,40a	2,14	28,70ac	1,84	2,51ab	0,46	14,15bc	1,18	19,13a	1,34	17,63b	3,47	66,04
SM2-11	70,19e	0,01	6,86e	0,01	47,77g	0,08	48,25g	0,08	81,9bc	1,41	27,47a	3,59	41,35a	2,08	27,35bc	2,92	2,50a	0,31	14,93b	0,82	16,68b	0,75	20,30a	2,53	73,91

Tabela 3 - Parâmetros de qualidade e composição centesimal da polpa de butiá (*Butia odorata*).

Amostra	Parâmetros de qualidade							Composição centesimal (g%)									
	SST**	DP	pH	DP	ATT	DP	SST/ATT	Umidade	DP	Cinzas	DP	PB	DP	FB	DP	Lipídios	DP
SR1-09	12,10d*	0,14	3,46e	0,00	1,61c	0,01	7,51	79,58d	0,04	0,71bc	0,01	0,72bc	0,00	1,22c	0,08	2,27a	0,01
SR1-10	10,00g	0,00	3,58d	0,03	2,26a	0,04	4,42	84,39b	0,51	0,72ac	0,03	0,60ef	0,01	1,31c	0,00	2,18a	0,03
SR1-11	11,50e	0,00	3,67c	0,01	1,32d	0,01	8,73	78,04e	0,03	0,74ab	0,01	0,93a	0,02	1,30c	0,01	1,75b	0,07
SR2-10	14,00b	0,00	3,35f	0,01	1,63c	0,00	8,60	80,22d	0,02	0,67c	0,01	0,68cd	0,00	2,42b	0,20	1,56c	0,04
SR2-11	9,50h	0,00	3,95a	0,00	0,69f	0,00	13,67	80,22d	0,14	0,60d	0,00	0,61ef	0,00	1,49c	0,05	0,87e	0,03
SM1-09	15,15a	0,21	3,21gh	0,01	1,57c	0,00	9,63	79,47d	0,10	0,47e	0,00	0,57f	0,01	1,25c	0,05	0,12g	0,00
SM1-10	13,30c	0,14	3,88b	0,03	0,94e	0,01	14,20	81,48c	0,05	0,77a	0,01	0,76b	0,04	4,02a	0,07	1,39d	0,05
SM2-10	15,50a	0,00	3,17h	0,01	2,17b	0,00	7,14	81,74c	0,74	0,49e	0,03	0,64de	0,01	0,84d	0,02	0,37f	0,01
SM2-11	10,50f	0,00	3,27g	0,01	2,17b	0,01	4,83	85,85a	0,18	0,47e	0,01	0,73bc	0,00	1,20c	0,05	0,76e	0,05

Tabela 4 - Composição de ácidos graxos da polpa de butiás (*Butia odorata*).

Amostra/ Ácido graxo (%)	SR1-09	DP**	SR1-10	DP	SR1-11	DP	SR2-10	DP	SR2-11	DP	SM1-09	DP	SM1-10	DP	SM2-10	DP	SM2-11	DP
C6:0	0,37ac	0,03	0,20bc	0,28	0,48ab	0,07	0,01c	0,00	0,26bc	0,02	0,02c	0,00	0,71a	0,07	0,16bc	0,01	0,33ac	0,02
C8:0	0,16ab	0,01	0,10bc	0,08	0,16ab	0,02	0,03c	0,01	0,14ab	0,00	0,03c	0,00	0,22a	0,01	0,10bc	0,01	0,11bc	0,01
C10:0	0,07a	0,01	0,07a	0,01	0,07a	0,00	0,05a	0,00	0,02a	0,02	0,04a	0,00	0,05a	0,01	0,08a	0,05	0,02a	0,00
C11:0	0,00a	0,00	0,02a	0,02	0,00a	0,00	0,01a	0,00	0,00a	0,00	0,00a	0,00	0,01a	0,01	0,06a	0,04	0,02a	0,01
C12:0	0,52a	0,02	0,39a	0,16	0,50a	0,02	0,34ab	0,05	0,06c	0,07	0,29ac	0,00	0,12bc	0,01	0,39a	0,02	0,08c	0,02
C14:0	1,21a	0,01	0,89bc	0,18	1,21a	0,05	0,80bc	0,08	0,33d	0,01	0,78c	0,00	0,34d	0,01	1,06ab	0,06	0,31d	0,01
C16:0	38,36ab	1,26	34,61bc	3,81	38,97ab	0,54	42,30a	0,99	35,78bc	0,13	38,10ab	0,01	24,58d	0,05	31,72c	1,32	30,83c	0,24
C16:1	3,60a	0,04	1,84bc	0,55	3,25a	0,06	4,00a	0,19	1,36c	0,03	1,28c	0,00	3,84a	0,08	2,38b	0,26	1,19c	0,02
C17:0	0,10b	0,00	0,22ab	0,13	0,08b	0,00	0,09b	0,00	0,14b	0,00	0,16b	0,00	0,16b	0,03	0,38a	0,01	0,18b	0,01
C18:0	2,04d	0,07	3,92b	0,64	2,11cd	0,04	2,06d	0,10	3,49bc	0,05	5,53a	0,02	1,23d	0,02	4,43ab	0,82	2,50cd	0,17
C18:1n9c	22,07ce	0,04	23,54cd	9,11	24,09cd	0,69	19,37de	1,34	32,90ac	0,36	28,29bcd	0,02	41,05a	0,07	10,40c	0,35	40,33ab	0,15
C18:2n6c	23,83a	0,92	22,86a	6,15	22,48a	0,10	22,65a	0,25	19,65a	0,46	17,88ab	0,03	15,87ab	0,40	24,45a	1,88	10,49b	0,03
C18:3n3c	2,86b	0,07	5,31ab	2,39	2,59b	0,00	2,96b	0,13	2,23b	0,04	3,09b	0,01	3,68b	0,07	8,35a	0,69	8,33a	0,27
C20:0	0,35cde	0,01	0,53bc	0,03	0,33de	0,00	0,40cd	0,04	0,62ab	0,02	0,74a	0,01	0,20e	0,00	0,79a	0,13	0,43bd	0,01
C20:1	0,11c	0,01	0,14bc	0,07	0,09c	0,01	0,11c	0,01	0,15bc	0,00	0,13bc	0,00	0,27b	0,00	0,46a	0,09	0,17bc	0,00
C22:0	0,23b	0,01	0,57b	0,51	0,17b	0,00	0,22b	0,03	0,38b	0,03	0,45b	0,01	0,17b	0,01	1,57a	0,26	0,28b	0,01
C23:0	0,04b	0,00	0,13b	0,13	0,03b	0,00	0,05b	0,01	0,05b	0,00	0,09b	0,00	0,09b	0,01	0,73a	0,16	0,17b	0,00
C24:0	0,45b	0,00	1,35b	1,23	0,37b	0,00	0,60b	0,10	0,36b	0,49	0,99b	0,00	0,54b	0,14	4,37a	0,98	0,98b	0,03
<i>Total de saturados</i>	43,88		42,99		44,49		46,95		41,63		47,22		28,42		45,82		36,22	
<i>Total de monoinsaturados</i>	25,78		25,52		27,43		23,49		34,40		29,71		45,16		13,23		41,69	
<i>Total de poliinsaturados</i>	26,70		28,18		25,07		25,61		21,89		20,97		19,55		32,79		18,82	
<i>Relação n-6/n-3</i>	8,32		4,30		8,67		7,64		8,80		5,79		4,31		2,93		1,26	

3.2 Manuscrito 2

**Compostos voláteis de diferentes genótipos de butiá (*Butia odorata*) por
microextração em fase sólida**

(Revista ainda não definida)

COMPOSTOS VOLÁTEIS DE DIFERENTES GENÓTIPOS DE BUTIÁ (*BUTIA ODORATA*) POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Tassiane S. Ferrão^a; Daniele F. Ferreira; Gabrieli Bernardi; Roger Wagner.*

^aDepartamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos – Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) - Av. Roraima, nº 1000 – Cidade Universitária, Cep 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

***Autor para correspondência:**

Roger Wagner

Núcleo Integrado de Tecnologia dos Alimentos

Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos

Centro de Ciências Rurais

Universidade Federal de Santa Maria

Campus - Camobi, 97105-900

Santa Maria, RS - Brasil

Telephone: +55 55 3220 8822

Fax: +55 55 3220 8353

E-mail: rogerwag@gmail.com

ABSTRACT

The volatile compounds of *Butia odorata* samples from two regions: Santa Maria -RS and Santa Rosa- RS during three harvest were studied using the HS-SPME. The extraction used the fiber DVB/CAR/PDMS in headspace of centrifuged *Butia* pulp (with 30% NaCl) at 35 °C for 45 minutes. The volatile fraction was analyzed in GC and it identified 77 compounds like acids (5), alcohols (14), aldehydes (9), ketones (12), lactones (3), terpenes (2) and esters (34). It is important to stand out ethyl hexanoate as the majority compound. Besides ethyl hexanoate, others compounds stood out such as: methyl hexanoate, ethyl acetate, butyl, and isoamyl, methyl and ethyl octanoate, ethyl butanoate, hexanoic acid, ethanol, 3-octanone, 2-pentanone, 1-hexanal and 1-hexanol. Through the ACP, the samples were partly grouped into two groups according to region of origin. Samples from Santa Rosa had a higher concentration of alcohols and aldehydes, while the fruits from Santa Maria stood out for their high ester content. In this way it is possible to observe a wide range of qualitative and quantitative samples. It shows the influence of genetics and soil conditions as well as the climate and planting in the *Butia odorata* volatile fraction. Despite the wide variation among the compounds, all samples showed significant esters concentrations. They are probably responsible for the *Butia odorata* intense fruity aroma.

Key words: *Butiá odorata*. Native fruits. Volatile Compounds. Extraction. SPME. GC-FID. GC-MS.

1 INTRODUÇÃO

Butiá (*Butia odorata*) é um pequeno fruto oriundo de palmeiras de Arecaceae distribuídas na região sul da América do Sul (HENDERSON et al., 1995). O período de maturação do fruto ocorre no verão, entre os meses de novembro a maio (ROSA et al., 1998). Considera-se o butiá uma drupa comestível, com mesocarpo carnoso e fibroso e endocarpo duro e denso, o qual apresenta três sementes comestível que possuem óleo alimentar em seu interior, conhecidas como amêndoas (DAL MAGRO, et al 2006).

Os frutos do butiá apresentam características sensoriais agradáveis, são globulosos, suculentos e doce-acidificados, possuindo sabor e aroma peculiar, além de propriedades nutricionais desejáveis (BÜTTOW, 2008). Devido a isto, o butiá é bastante apreciado para o consumo na forma *in natura* e está sendo, cada vez mais, utilizado para o preparo de produtos como doces, sucos, geléias, licores e sorvetes (SGANZERLA, 2010).

Os compostos voláteis de frutas têm sido amplamente estudados nos últimos anos, tanto para a caracterização do perfil volátil de um fruto e/ou de seus diferentes genótipos, como para a pesquisa do comportamento desses compostos químicos durante a maturação, processamento ou armazenamento das frutas e seus produtos (WANG et al., 2009; DAMIANI et al., 2009; WELDEGERGIS et al., 2010; SOUZA GALVÃO et al., 2011). Apesar da fruta possuir aroma atrativo, particular e intenso, as pesquisas relacionadas aos butiás se detêm geralmente em estudos das características etnobotânicas, genéticas, morfológicas e físico-químicas, não existindo dados na literatura sobre o perfil de compostos voláteis desta fruta.

A análise de compostos voláteis inicia-se na etapa de isolamento da matriz de não voláteis, empregando técnicas que envolvem a análise total ou análise do *headspace* a fim de eliminar interferentes e ajustar a concentração acima do limite detectável pelos instrumentos (FRANCO; JANZANTTI, 2004). Dentre as diferentes técnicas de extração dos compostos voláteis, a que envolve microextração em fase sólida (SPME) apresenta algumas vantagens, como a facilidade de extração de compostos voláteis, rapidez, dispensa o uso de solventes, utiliza pequeno volume de amostra, além de apresentar alta sensibilidade e baixo custo (PAWLISZYN et al., 1992; KATAOKA et al., 2000). A análise dos voláteis por SPME no *headspace* baseia-se na sorção dos analitos presentes no *headspace* da amostra, por uma fase

extratora immobilizada na superfície de uma fibra de sílica fundida e, posteriormente dessorção no cromatógrafo à gás. (AUGUSTO; VALENTE, 2002).

Independente do método de isolamento dos voláteis aplicado à matriz a análise do isolado procede através da introdução do extrato em uma instrumentação analítica que realize a separação destes compostos, bem com a adequada detecção. Os cromatógrafos a gás com coluna capilar e injetor do tipo *Split/splitless*, acoplados a espectrometria de massas (GC-MS) e os com detector de ionização e chama (GC-FID), são os instrumentos mais requeridos para esta análise por possuir alta resolução e eficiência, possibilitando obter informações qualitativas e quantitativas (FRANCO; JANZANTTI, 2004).

O presente trabalho visou determinar os compostos voláteis presentes nos frutos de butiás de diferentes genótipos provenientes de duas regiões do Rio Grande do Sul - Brasil em três safras.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras

Para a realização dos experimentos foram utilizados frutos maduros e sadios de *Butia odorata*, oriundos de plantas situadas nas regiões de Santa Maria – RS - Brasil (SM1-09, SM1-10, SM2-10, SM2-11) e Santa Rosa – RS – Brasil (SR1-09, SR1-10, SR1-11, SR2-10, SR2-11), das safras 2009, 2010 e 2011. As plantas foram escolhidas pelo seu histórico de produzir frutos com características sensoriais desejáveis ao consumo *in natura*. Os frutos foram colhidos nos meses de janeiro e fevereiro, à medida que caíram do cacho.

Após a colheita os frutos foram congelados -20 °C até a realização das análises. As polpas de butiás foram preparadas manualmente separando-as das cascas e caroços e, posteriormente, homogeneizadas em um multiprocessador de alimentos. As amostras SR1-10 e SR2-10 foram processadas pelo fornecedor como descrito anteriormente e suas polpas foram congeladas a -20 °C até as análises.

2.2 Extração dos compostos voláteis de butiá

Os compostos voláteis da polpa do butiá foram isolados da matriz empregando a técnica de SPME, onde a fibra foi exposta no espaço confinado (*headspace*) entre a amostra e o frasco (20 mL) vedado. No desenvolvimento do método utilizou-se cerca de 1,5 kg de polpa de butiá devidamente homogeneizada. Nesta etapa, foi estudou-se as principais variáveis em diferentes níveis que podem afetar a extração dos compostos voláteis da matriz. Primeiramente, foram testadas três fibras diferentes de SPME, sendo elas PDMS (polidimetilsiloxano, Supelco, 100 μm x 10 mm), Car/PDMS (carboxen/polidimetilsiloxano, Supelco, 75 μm x 10 mm) e DVB/Car/PDMS (divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano, Supelco, 50/30 μm x 20 mm). O condicionamento das fibras de SPME foi realizado no injetor do GC-FID, de acordo com recomendações do fabricante. Em seguida, além da polpa de butiá homogeneizada (5 g), também foi testada a utilização de um centrifugado da polpa de butiá (5 mL). O centrifugado foi obtido através do sobrenadante resultante da centrifugação da polpa de butiá por 15 min a 1560 X *g*. Posteriormente, também foi analisada a influência do aumento da força iônica do meio pela adição de NaCl na amostra nas proporções 0, 15 e 30% (massa/volume). A temperatura da amostra na extração foi testada nos níveis de 35, 45 e 60 °C e o tempo de extração dos voláteis em 25, 45 e 60 min através da exposição da fibra no *headspace* da amostra. Em todos os experimentos o frasco contendo a amostra foi previamente mantido por 5 min na mesma temperatura da extração e, durante todo o tempo de extração, a amostra foi constantemente homogeneizada por agitação com barra magnética. Todas as extrações foram avaliadas em triplicata.

A escolha dos níveis dos parâmetros testados levou em consideração o perfil de compostos voláteis, o número de picos do cromatograma e, principalmente, o somatório da área total dos picos.

2.3 Compostos voláteis de butiá

A quantificação dos analitos foi realizada pela análise dos cromatogramas gerados por um cromatógrafo à gás (Varian, Star 3400CX) acoplado a um detector de ionização em chama (GC-FID). Os compostos voláteis da fibra de SPME foram submetidos à dessorção térmica em um injetor do tipo *split/splitless* operando em

modo *splitless* por 2 min a uma temperatura de 250 °C. Nestas condições a fibra foi mantida exposta no interior do injetor por 10 min para eliminar o efeito memória. A separação dos compostos voláteis ocorreu em uma coluna capilar de sílica fundida de fase polar, CP-WAX (Varian Chromopack) de 60 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária. Foi utilizado gás hidrogênio como gás de arraste a pressão constante de 30 psi. O forno do cromatógrafo foi programado iniciando em 35 °C por 2 min, posteriormente, foi acionada uma rampa com um gradiente de 2 °C/min até 80 °C, 4 °C/min até 150 °C e 8 °C/min até 230 °C, mantendo-se em isoterma por 5 minutos. A temperatura do detector de ionização em chama foi de 230 °C. A concentração dos compostos voláteis foi determinada por padronização interna através da adição de 10 µL da solução de 3-octanol na concentração de 82,2 mg L⁻¹ (Sigma Aldrich) como padrão interno (PI). Neste trabalho foi assumido um fator de resposta igual a um entre o PI e os analitos.

A análise qualitativa foi conduzida em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS Shimadzu 2010 *Plus*), utilizando a mesma coluna e condições cromatográficas já mencionadas anteriormente, porém utilizando gás hélio como gás de arraste a pressão constante de 30 psi. A interface entre o GC e o MS, bem como a fonte de ionização foram mantidas a 230 °C. O analisador de massas quadrupolar foi operado no modo de varredura monitorando as massas de 35 a 350 u.m.a. Os compostos voláteis foram identificados pela comparação dos espectros de massa experimentais com os da biblioteca (NIST 02) e através de comparação dos Índices de Kovats dos mesmos com os da literatura (JENNINGS; SHIBAMOTO, 1980; ACREE; HEINRICH, 2011; EL-SAYED, 2011; WAGNER; FRANCO, 2012).

2.4 Análise estatística

Os dados obtidos para as diferentes condições de extração dos compostos voláteis do butiá foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ($p < 0,05$) no programa Statistica 7.0. Os resultados das determinações dos compostos voláteis foram submetidos a uma análise exploratória dos dados aplicando a Análise de Componentes Principais (PCA) para possibilitar a

visualização da correlação entre as variáveis e os possíveis agrupamentos entre as amostras, empregando o programa estatístico Pirouette 3.11.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Desenvolvimento do método de extração dos compostos voláteis

Os compostos voláteis isolados empregando as condições experimentais testadas foram analisados em GC-FID. Os cromatogramas obtidos dos diferentes tratamentos aplicados à polpa de butiá foram avaliados quanto ao somatório total das áreas dos picos e número de picos e os dados estão apresentados na **Tabela 1**.

As três fibras testadas mostraram comportamentos distintos na extração dos compostos voláteis de butiá. A fibra revestida por PDMS apresentou a menor eficiência de extração em relação à área total média, um valor significativamente menor ($p < 0,05$) do que a encontrada nas demais fibras. Por outro lado, a fibra de PDMS apresentou um maior número de picos. O PDMS é um polímero com características apolares e envolve apenas o fenômeno de partição na extração das substâncias voláteis afins (KATAOKA et al, 2000), este fato justifica o baixo valor de área total encontrado, uma vez que na amostra de butiá prevaleceu analitos polares (será discutido posteriormente), já o grande número de picos extraídos nesta fibra foram identificados como hidrocarbonetos que apresentam baixa importância odorífera. Entre as fibras de revestimento misto Car/PDMS e DVB/Car/PDMS podemos observar uma melhor eficiência da última, através da maior área total (**Tabela 1**). Em ambos os casos, as fibras apresentam partículas do polímero divinilbenzeno e/ou poros de carvão ativo, além do PDMS, desta forma, atuam majoritariamente pelo princípio da adsorção dos voláteis nas superfícies dos poros. A fibra escolhida, DVB/Car/PDMS, constitui fisicamente de uma área superficial de interação superior a Carboxen/PDMS, o que pode ter contribuído significativamente para explicar o seu melhor desempenho. Assim, desta etapa em diante foi utilizada a fibra DVB/Car/PDMS para trabalhar os demais parâmetros da extração.

Tabela 1

Na avaliação do processamento da amostra utilizada como matriz da extração foi observada um efeito positivo no processamento de centrifugação da polpa em

relação à polpa *in natura*. A polpa centrifugada foi caracterizada fisicamente pela menor viscosidade e ausência de fibras. Este processamento possibilitou uma homogeneização mais eficiente da amostra na etapa de extração e produziu coeficientes de variação mais baixos para a maioria dos compostos voláteis.

O aumento da força iônica mostrou um efeito positivo no somatório das áreas dos picos, sendo o tratamento com a adição necessária para saturar a solução da amostra (30% de NaCl) o indicado para a extração dos voláteis de butiá. Oliveira et al. (2007), também considerou a adição 30% de NaCl como a quantidade mais eficiente para elevar a concentração dos analitos voláteis na fibra de SPME, sendo suficiente para obter uma maior partição entre os analitos e a fibra. Em relação ao número de picos, o tratamento sem adição de sal apresentou o melhor resultado, entretanto, os picos apresentaram pequena área e baixa repetitividade.

Nos testes da escolha da temperatura de extração, notou-se que elevando a temperatura de 25 para 35 °C ocorreu aumento significativo do somatório das áreas, porém entre 35 e 45 °C esse parâmetro não diferiu estatisticamente. Desta forma, a temperatura de 35 °C foi considerada a mais apropriada, pois evita a formação de artefatos pelo aquecimento e assim tem-se uma maior representatividade dos voláteis presentes na fruta *in natura*, uma vez que com o aumento da temperatura pode-se observar a formação de novos compostos. O aumento do tempo de exposição da fibra no *headspace* da amostra implicou em valores maiores do somatório das áreas e número de picos. Entretanto, entre os tempos de 45 e 60 min de exposição de fibra não houve diferença estatística na área total do cromatograma e, por este motivo, optou-se trabalhar com o menor tempo.

Sendo assim, o método desenvolvido para caracterização dos compostos voláteis de butiá empregou o uso da fibra de SPME adsortiva DVB/CAR/PDMS, associada à extração em polpa de butiá centrifugada, adicionada de 30% NaCl, em temperatura de 35 °C, por 45 minutos de tempo de extração, sob agitação.

3.2 Compostos voláteis de butiá

Na análise cromatográfica da fração volátil extraída por HS-SPME das nove amostras de butiás foram quantificados por GC-FID e identificados por GC-MS 77 compostos. A **Tabela 2** apresenta a composição de voláteis das diferentes amostras de butiás, nela pode-se observar que 21 analitos foram positivamente identificados,

com espectros de massas e tempos de retenção idênticos ao padrão, 56 substâncias apresentaram espectros de massas e Índice de Kovatz em concordância com os da literatura e apenas 8 compostos foram tentativamente identificados através de comparação dos espectros de massas com os da biblioteca (NIST 02).

Tabela 2

Os voláteis identificados foram classificados em sete classes químicas, sendo 34 ésteres, 14 alcoóis, 5 ácidos, 12 cetonas, 9 aldeídos, 3 lactonas e 2 terpenos. A percentagem relativa média da concentração e o número médio de compostos de cada classe encontrados nas amostras podem ser visualizados na **Figura 1**. Nota-se a maior abundância dos ésteres nos frutos, tanto em número, quanto em concentração, sendo que esta classe obteve em média 68,48% da concentração total de compostos voláteis encontrados nos butiás. A abundância de ésteres em frutas é bastante comum e relatada por vários autores em estudos dos perfis voláteis de diversas frutas, como cajá, graviola, cupuassu, maçã, banana, uva e acerola e, normalmente, esta classe está envolvida com as notas de aromas frutais da fruta (ALGUSTO et al., 2000; JANZANTTI et al., 2003; YANG et al., 2009, NASCIMENTO JUNIOR et al, 2008; PINO; MARLOT, 2001).

Figura 1

Os cromatogramas gerados em GC-FID para os compostos voláteis dos diferentes genótipos de butiás são mostrados nas **Figuras 2 e 3**. Estas figuras trazem informações relevantes para uma análise exploratória das principais diferenças entre os picos/compostos observados em cada amostra. Assim, nota-se que existem picos comuns entre as amostras, porém em concentrações diferentes. Os compostos que se destacaram foram hexanoatos de etila e metila; acetatos de etila, butila e isoamila; octanoatos de etila e metila; butanoato de etila; ácido hexanóico; etanol; 3-octanona; 2-pentanona; 1-hexanal e 1-hexanol. O hexanoato de etila foi o composto majoritário nas polpas (com exceção das amostras SR1-10 e SR2-10), representando em média 37,35% da concentração total dos voláteis identificados.

Figura 2

Figura 3

Na visualização dos cromatogramas é possível observar que a amostra SR2-10 apresenta um cromatograma com intensidade menor que as demais amostras.

Esta amostra e a amostra SR1-10, as quais foram armazenadas já processadas, apresentaram um perfil volátil diferenciado, provavelmente, pela influencia do armazenamento que pode ter propiciado a perda e degradação dos compostos voláteis destas amostras, principalmente os ésteres.

Devido ao grande número de compostos voláteis (**Tabela 2**) foi utilizada uma análise exploratória dos dados através de uma técnica estatística multivariada, denominada de Análise de Componentes Principais (PCA). O objetivo seria agrupar ou discriminar as amostras através das correlações visualizadas entre os compostos voláteis. Deste modo, a matriz inicial dos dados foi composta por 9 amostras e 77 variáveis independentes, após uma seleção de variáveis, estas foram reduzidas para uma matriz contendo as mesmas amostras e 51 compostos. O critério de seleção dos compostos adotado foi o poder de discriminação entre as amostras, ou seja, aqueles compostos que de fato apresentaram concentrações diferentes, sendo excluídos os analitos que foram encontrados somente em uma das amostras e, portanto, na análise multivariada contribui negativamente para a análise discriminatória. Os dados foram autoescalados para que cada variável contribuísse com o mesmo peso na análise. As **Figuras 4 e 5** ilustram respectivamente os gráficos dos escores (amostras) e dos pesos (compostos) dos dois primeiros componentes principais (CP) resultantes da PCA, os quais acumularam 56,1% da variância total dos dados.

Figura 4

Figura 5

A análise multivariada possibilitou uma separação parcial das amostras em relação às regiões de origem dos butiazeiros, de maneira que as amostras provenientes da região de Santa Rosa posicionaram-se majoritariamente nos quadrantes positivos e as de Santa Maria nos quadrantes negativos. A principal diferença entre os grupos refere-se a maior concentração de ésteres nas amostras da região de Santa Maria, enquanto os butiás da região de Santa Rosa se sobressaem no conteúdo de ácidos e álcoois. Dentre os compostos que exerceram maior poder de separação entre as amostras, destacam-se os voláteis presente em maiores concentrações nas amostras de Santa Rosa, como o butanol, 3-metilbutanol, (*Z*)3-hexenol, 3-metil-3-buten-1-ol e (*E*)2-hexenoato de metila, assim como o (*E*)2-butenoato de etila, (*E*)2-hexenoato de etila, 3-hidroxi-hexanoato de metila e (*E*)3-hexanoato de metila + 3-metilbutanoato de butila, que têm influência

positiva para as amostras de Santa Maria. Desta maneira, esta análise foi útil para a visualização das características voláteis de cada amostra, agrupando-as por semelhança quanto ao teor dos diversos compostos voláteis.

Dentre os quatro genótipos analisados foi observada uma grande variação na composição de voláteis, o mesmo ocorreu para as diferentes safras analisadas. Isto, possivelmente, pelo fato das amostras apresentarem características genéticas e/ou edafoclimáticas distintas. Damiani et al. (2009), em estudo dos compostos voláteis do pequi, salienta a influência dos genótipos, da localização da planta, do clima e do solo na composição de voláteis dos frutos. Não foi possível realizar uma comparação dos compostos voláteis identificados no butiá com dados de outros estudos, pois ainda não há relatos de trabalhos na literatura que determinem a composição volátil desta fruta.

Nota-se que as amostras SM2-10 e SR1-11 distanciaram-se das demais no gráfico da PCA, isolando-se em quadrantes distintos. Estas duas amostras diferenciaram-se por possuírem maior teor da maioria dos compostos voláteis em geral, principalmente os ésteres e ácidos. No entanto, as mesmas estão localizadas em quadrantes opostos por possuírem concentrações elevadas de compostos voláteis distintos. A amostra SM2-10 apresentou altas concentrações de ésteres de aroma frutal como hexanoato de etila, octanoato de etila e (*E*)2-hexenoato de etila. Já a amostra SR1-11 destacou-se pelo maior teor de 3-octanona, benzaldeído, acetaldeído, (*Z*)3-hexenol e ácido hexanóico.

As amostras agrupadas no lado esquerdo do gráfico, próximas ao eixo zero, apresentaram características semelhantes, onde merece atenção os voláteis oriundos do metabolismo lipídico, como os compostos com seis átomos de carbono na cadeia de diferentes classes químicas (álcoois, ácidos e aldeídos), conhecidos por atribuírem notas verdes às suas matrizes (RIU-AUMATELL et al., 2011).

3.3.1 Origem dos compostos voláteis

A formação dos compostos responsáveis pelo sabor/aroma das frutas ocorre sob controle genético durante o processo de amadurecimento do fruto, mais precisamente durante a ascensão climatérica da respiração (no caso de frutos climatéricos), atingindo seu ápice no período pós-climatérico, ou seja, no fruto maduro. Nesse período o metabolismo da fruta se altera para catabolismo e passa a

converter enzimaticamente lipídios, carboidratos, proteínas e aminoácidos em açúcares simples, ácidos e compostos voláteis. A partir desta fase, várias vias metabólicas agem, separadamente ou interligadas, gerando produtos responsáveis pelo aroma do fruto (REINECCIUS, 2006). Esses produtos formados pertencem a diversas classes químicas que contribuem com intensidades diferentes para o aroma da fruta, de modo que, a união de todos eles determina o aroma característico de um determinado fruto.

Ésteres

Os ésteres foram a classe química predominante nas amostras de butiás, onde os principais foram: hexanoato de etila, acetato de etila, hexanoato de metila, octanoato de etila, acetato de butila, acetato de isoamila, acetato de metila, butanoato de etila e decanoato de etila.

Em geral, os ésteres apresentam notas frutais ou florais e são gerados por esterificação de álcoois e acetil-CoA derivadas de ácidos graxos e metabolismo de aminoácidos, em uma reação catalisada pela enzima álcool acetil transferase (AAT) (LARA et al., 2003). Em estudo da formação de compostos voláteis em maçãs, Rowan et al. (1999) apontam o metabolismo dos ácidos graxos linolênico e linoléico como a principal rota de formação de ésteres. Desta maneira, ácido graxo linolênico é responsável pela formação dos ésteres de (*E*)3-hexenila, de (*Z*)3-hexenila e de (*E*)2-hexenila através da ação de enzimas lipoxigenases que degradam este ácido graxo em três aldeídos (*E*)3-hexenal, (*Z*)3-hexenal e (*E*)2-hexenal. Estes, por vez, são precursores dos álcoois (*E*)3-hexenol, (*Z*)3-hexenol e (*E*)2-hexenol, os quais formam, enfim, seus respectivos ésteres mencionados acima. Já o ácido linoléico contribui para a formação dos ésteres de hexila, também por ação enzimática tendo hexanal e hexanol como produtos intermediários até a formação dos ésteres. Este mesmo ácido graxo quando sujeito a β -oxidação transforma-se em ácido hexanóico que é precursor de ésteres hexanoatos. A partir deste mesmo ácido graxo originam-se os compostos de 5, 4 e 3 carbonos, como ácido pentanóico, butanóico e seus respectivos esteres (butanoatos, pentanoatos e ésteres com radicais butila e pentila).

Como já mencionado, o hexanoato de etila foi o principal composto encontrado na polpa do butiá. Conforme Rezende & Fraga (2003), esse éster é descrito por notas frutais e apresenta um baixo limiar de percepção sensorial (*threshold*). No entanto, por possuir grande quantidade de hexanoato de etila, os frutos de butiás possivelmente possuem intenso aroma frutal.

Segundo Yang et al. (2009), os ésteres acetato de etila, butanoato de metila, hexanoato de etila e butanoato de etila podem contribuir para notas de morango. Já o butanoato de etila, é citado por Lopes et al. (1998) como o composto de maior impacto em mangas, sendo que, Rezende & Fraga (2003) atribuem notas de fruta doce ao mesmo composto.

Os ésteres octanoatos e os com radicais octila são formados no metabolismo do ácido octanóico e apresentam notas de frutas frescas (PINO; QUERIS, 2010).

Ácidos

Foram identificados apenas cinco ácidos entre todos os genótipos de butiás, sendo eles ácido acético, ácido butanóico, ácido 3-metil-butanóico, ácido hexanóico e ácido octanóico.

Dentre estes, o ácido hexanóico destaca-se por, sozinho, representar em média 11,23% da concentração total de voláteis das amostras. Este ácido é formado no metabolismo dos ácidos graxos, principalmente pela β -oxidação do ácido linoléico, mas também através dos ácidos oléico e esteárico. O ácido hexanóico, por sua vez, é precursor na formação do ácido butanóico (ROWAN et al., 1999). Rezende e Fraga (2003) relataram os ácidos butanóico e hexanóico entre os principais compostos da polpa do murici, os quais foram sensorialmente descritos com aroma de queijo e de ranço, respectivamente. Os mesmo autores ainda ressaltam que a importância odorífera dos ácidos está relacionada com a sua elevada concentração nas frutas, já que estes possuem *threshold* elevado, como no caso do ácido hexanóico na polpa do butiá.

O ácido acético possui aroma de vinagre e está presente em todas as polpas analisadas, no entanto, apenas as amostras SM2-10 e SR1-11 apresentaram concentrações acima do limiar de detecção odorífera de 0,2 mg L⁻¹ (PINO; QUERIS, 2010). Mesmo assim, as concentrações ainda são muito baixas para caracterizar alguma importância odorífera do ácido acético nas polpas de butiá.

Álcoois

A concentração dos 14 álcoois identificados nos butiás variou consideravelmente entre as amostras, sendo que, apenas o etanol e o 1-hexanol obtiveram níveis quantificáveis em todos os genótipos analisados.

O etanol foi o álcool encontrado em maiores concentrações nos butiás, tendo maior importância nas amostras que sofreram processamento diferenciado (SR1-10 e SR2-10), nas quais este analito foi o composto majoritário. Geralmente, o etanol é associado como produto de fermentação, porém sua formação também ocorre em condições aeróbicas durante o amadurecimento de frutos através do acetaldeído que é degradado pela ação de duas enzimas, álcool desidrogenase (ADH) e aldeído desidrogenase (ALDH), gerando dois produtos diretos, respectivamente, etanol e acetil coenzima A (OLIVEIRA et al., 2010). No gráfico da PCA pode-se visualizar que o etanol e o acetaldeído encontram-se no mesmo quadrante, evidenciando a correlação existente entre estes dois compostos.

O (Z)3-hexenol e o (E)2-hexenol foram quantificados apenas nas plantas SM1 e SR1. Em maçãs essas substâncias são geradas respectivamente através do (Z)3-hexenal e (E)2-hexenal oriundos da ação de enzimas que catalisa a oxidação do ácido linolênico. O (E)2-hexenol serve como precursor na formação do 1-hexanol, o qual pode também ser formado a partir do hexenal oriundo do ácido linoléico (ROWAN et al., 1999).

Em geral, os alcoóis C6 são formados no metabolismo dos ácidos graxos, proporcionando aroma verde ou herbáceo (ROMEO et al., 2007). Já o 3-metilbutanol tem sua formação no metabolismo dos aminoácidos através da leucina (REINECCIUS, 2006).

Cetonas

Entre as amostras de butiás analisadas, as dez cetonas identificadas obtiveram em média 2,5% da concentração total de analitos identificados. As principais cetonas encontradas foram: 3-octanona, 2-pentanona e 6-metil-5-hepten-2-ona. Segundo Weldegergis et al. (2010), há várias possíveis rotas de formação de cetonas descritas na literatura, tendo como precursores ácidos graxos, aminoácidos ou até mesmo açúcares.

A acetofenona ocorre naturalmente em vários alimentos e óleos essenciais e possui aroma doce que lembra flor de laranjeira, já a 2-heptanona apresenta notas de aroma frutal (BAUER; GARB; SURBURG, 2001; REINECCIUS, 2006). A 6-metil-5-hepten-2-ona não possui propriedades odoríferas importantes, porém é um produto e degradação de terpenos (BAUER; GARB; SURBURG, 2001).

Aldeídos

Dentre os 9 aldeídos identificados nos butiás, os aldeídos 1-hexanal, 3-metilbutanal, acetaldeído e benzaldeído estiveram presentes em todas as amostras. O 1-hexanal foi o aldeído com teores mais elevados na maioria das amostras. Ele pode ser formado diretamente a partir do ácido linoléico por via enzimática ou indiretamente através do ácido hexanóico oriundo do mesmo ácido graxo por β -oxidação. O ácido linolênico também pode contribuir para a formação deste aldeído, pois a ação de lipoxigenases oxida este ácido graxo a (Z)3-hexenal, este forma (E)2-hexenal que é convertido a hexanal (ROWAN et al., 1999; REINECCIUS, 2006). Na Tabela 2 observa-se que as amostras SM1-09 e SR2-10 possuem as maiores concentrações de hexanal, no entanto, apresentaram os mais baixos teores de ácido hexanóico, isto pode ter ocorrido por duas hipóteses: por ter ocorrido uma maior conversão de ácido hexanóico em hexanal ou por diminuição da oxidação deste aldeído em ácido hexanóico.

Em frutas, o acetaldeído é formado pela ação da enzima piruvato descarboxilase sobre o piruvato (OLIVEIRA et al., 2010). Enquanto o benzaldeído provem da oxidação catalisada por desidrogenases do álcool benzílico (RIU-ALMATTEL et al., 2011).

Assim como os alcoóis, os aldeídos C6 são provenientes do metabolismo lipídico, representam as notas verdes de aroma e estão presentes em diversas frutas (ROMEIO et al., 2007).

Outros compostos

Além das classes já citadas, também foram identificados 3 lactonas e 2 terpenos, representando uma pequena parcela do total de voláteis dos butiás, sendo eles: butirolactona, decalactona, gama-lactona, linalol e α -terpineol.

4 CONCLUSÃO

O método que emprega o uso da fibra DVB/CAR/PDMS, para a extração dos compostos voláteis da polpa centrifugada de butiá, adicionada de 30% NaCl, exposta a uma temperatura de 35 °C por 45 minutos apresentou melhor eficiência para o isolamento dos compostos voláteis da polpa do butiá.

Através da análise cromatográfica dos compostos voláteis do butiá extraídos por SPME, foram identificados e quantificados 77 substâncias. Estes compostos variam bastante entre as amostras, provavelmente sob influência de fatores genéticos e edafoclimáticos. Os ésteres destacaram-se quantitativamente na composição de voláteis das polpas, sendo eles, possivelmente, os responsáveis pelo aroma frutal característico do butiá. Dentre os ésteres identificados, o hexanoato de etila foi o composto majoritário na maioria das amostras e, por possuir *threshold* baixo, pode ser considerado o analito de maior impacto no aroma do butiá.

Apesar de ter sido elucidada a composição de compostos voláteis do butiá, é preciso a aplicação de análises olfatométricas para elucidar a real importância odorífera e cada substância sobre o aroma do fruto.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACREE, T. E.; HEINRICH, A. Flavornet and human odor space, Gas chromatography - olfactometry (GC-O) of natural products, em <http://flavornet.org/flavornet.html>, acessado em 05 de agosto de 2006.

AUGUSTO, F. et al. Screening of Brazilian fruit aromas using solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. **J. Chromatogr A**, v. 873, p. 117-127, 2000.

AUGUSTO, F.; VALENTE, A. L. P. Applications of solid-phase microextraction to chemical analysis of live biological samples. **Anal. Chem.**, v.21: p.428-438, 2002.

BAUER, K.; GARBE, D., SURBURG, H. **Common fragrance and flavor materials: Preparation and uses**. 4th ed, Germany: Willey-VCH, 2001, 305p.

BÜTTOW, M. **Etnobotânica e caracterização molecular de *Butia* sp.** 2008. 64f. Dissertação (Mestrado em Fitomelhoramento) - Universidade Federal de Pelotas. Pelotas. 2008.

DAL MAGRO, N.G. et al. Comparação físico-química de frutos congelados de *Butiá eriospatha* (mart.) becc. do Paraná e Santa Catarina – Brasil. **Ver. Var. Scien.**, v. 06, n. 11, p. 33-42, 2006.

DAMIANI, C. et al. Volatile compounds profile of fresh-cut peki fruit stored under different temperatures. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 435-439, abr.-jun, 2009.

EL-SAYED, A. M. The Pherobase, em www.pherobase.com/database/ovats/Kovatsindex.php, acessado em 08 de outubro de 2011.

FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, 2004, p. 17-28.

HENDERSON A. et al. **A field guide to the palms of the Americas**. Princeton: Princeton University Press, 1995, 363p.

JANZANTTI, N. S.; FRANCO, M. R. B.; WOSIACKI, G. Efeito do processamento na composição de voláteis de suco clarificado de maçã Fuji. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, V. 23, n. 3, p. 523-528, set/dez, 2003.

JENNINGS, W.; SHIBAMOTO, T. Evolution and application of the fused silica column. **J. High Res. Chromatog.**, p. 601-608, 1980.

KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, L. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **J. Chromatogr. A**, v.8 80, p. 35-62, 2000.
PAWLISZYN, J. et al. Automation and optimization of solid-phase microextraction. **Anal. Chem.**, v. 64, p. 1960-1966, 1992.

LARA, I. et al. Biosynthesis of volatile aroma compounds in pear fruit stored under long-term controlled-atmosphere conditions. **Post. Biol. Technol.**, v. 29, p. 29–39, 2003.

LOPES, C. D. et al. Principais substâncias responsáveis pelo aroma de mangas comerciais brasileiras identificadas por cromatografia gasosa de alta resolução/olfatometria/ espectrometria de massas. **Quím. Nov.**, v. 22, n. 1, 1998.

NASCIMENTO JUNIOR, B. B. Diferenças entre bananas de cultivares Prata e Nanicão ao longo do amadurecimento: características físico-químicas e compostos voláteis. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 28, n. 3, p. 649-658, jul.-set, 2008.

PAWLISZYN, J. et al. Automation and optimization of solid-phase microextraction. **Anal. Chem.**, v. 64, p. 1960-1966, 1992.

PINO, J. A; MARBOT, R. Volatile Flavor Constituents of Acerola (*Malpighia emarginata* DC.) Fruit. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 5880-5882, 2001.

PINO, J. A.; QUERIS, O. Analysis of volatile compounds of pineapple wine using solid-phase microextraction techniques. **Food Chem.** v. 122, p. 1241–1246, 2010.

OLIVEIRA, E. R. M.; MOURA B. S.; COELHO, G. L. V. Análise de *flavor* por microextração em fase sólida (SPME). **Rev. Univ. Rural**, Sér. Ci. da Vida, RJ, v. 27, n. 1, p. 01-09, jan-jun, 2007.

OLIVEIRA, A. P. et al. Determination of low molecular weight volatiles in *Ficus carica* using HS-SPME and GC/FID. **Food Chem.** v. 121, p. 1289–1295, 2010.

REINECCIUS, GARY. Flavor chemistry and technology. In. **Flavor formation in fruits and vegetables**, 2nd ed, Boa Roton; London; New York: Taylor & Francis group, 2006, cap. 4, p. 73-98.

REZENDE, C. M.; FRAG, S. R. G. Chemical and Aroma Determination of the Pulp and Seeds of Murici (*Byrsonima crassifolia* L.). **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 3, p. 425-428, 2003.

RIU-AUMATELL, M. et al. Characterization 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 Chem.**, 2011. doi: [10.1016/j.foodchem.2011.04.061](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.061).

ROMEO, V. et al. Flavour profile of capers (*Capparis spinosa* L.) from the Eolian Archipelago by HS-SPME/GC-MS. **Food Chem.**, v. 101, p. 1272–1278, 2007.

ROSA, L.; CASTELLANI, T. T., REIS, A. Biologia reprodutiva de *Butia capitata* (Martius) Beccari var. *odorata* (Palmae) na restinga do município de Laguna, SC. **Rev. Bras. Botân.** São Paulo, v. 21, n. 3, p.281-287. 1998.

ROWAN, D. Biosynthesis of straight-chain ester volatiles in Red Delicious and Granny Smith apples using deuterium-labeled precursors. **J. Agric. Food Chem.**, v. 47, n. 7, 1999.

SGANZERLA, M. **Caracterização físico-química e capacidade antioxidante do butiá**. 2010. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel da Universidade Federal de Pelotas. 2010.

SOUZA GALVÃO, M. et al., Volatile compounds and descriptive odor attributes in umbu (*Spondias tuberosa*) fruits during maturation. **Food Research International.**, 2011. doi:[10.1016/j.foodres.2011.01.020](https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.01.020)

YANG, C. et al. Volatiles of grape berries evaluated at the germplasm level by headspace-SPME with GC-MS. **Food Chem.** v. 114, p. 1106–1114, 2009.

WANG, Y. et al. Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS. **Food Chem.** v. 116, p. 356–364, 2009.

WAGNER, R.; FRANCO M. R. B. Effect of the variables time and temperature on volatile compounds extraction of salami by solid phase. **Food Anal. Methods online**, 2012. doi: [10.1007/s12161-012-9362-1](https://doi.org/10.1007/s12161-012-9362-1)

WELDEGERGIS, B. T. et al. Characterisation of volatile components of pinotage wines using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GCxGC–TOFMS). **Food Chem.**, **2009**. doi:[10.1016/j.foodchem.2010.11.157](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.157).

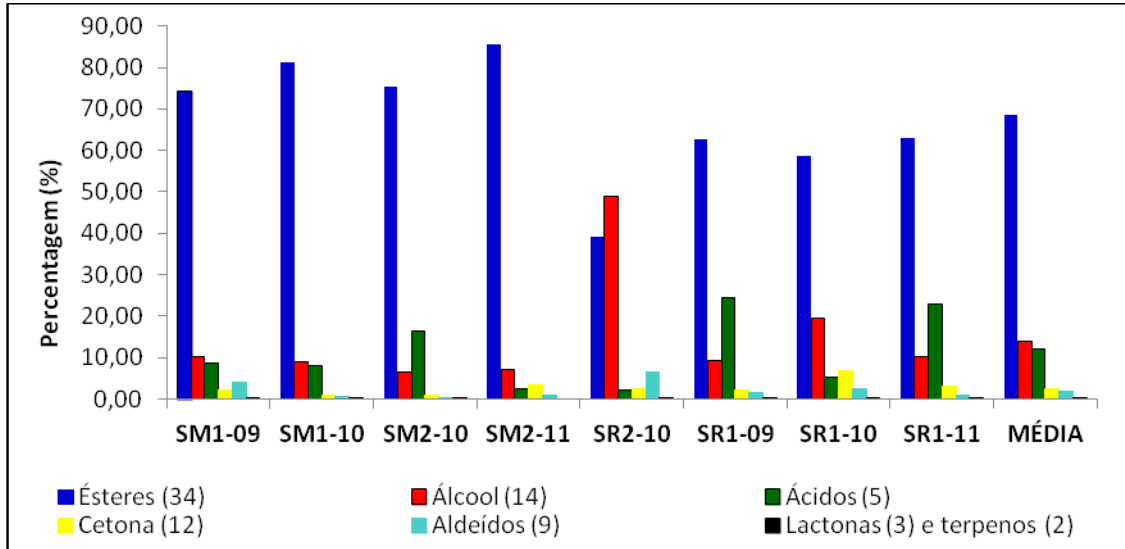


Figura 1 - Percentagem de área relativa e o número total de compostos voláteis encontrados em cada classe química para as diferentes amostras de butiás.

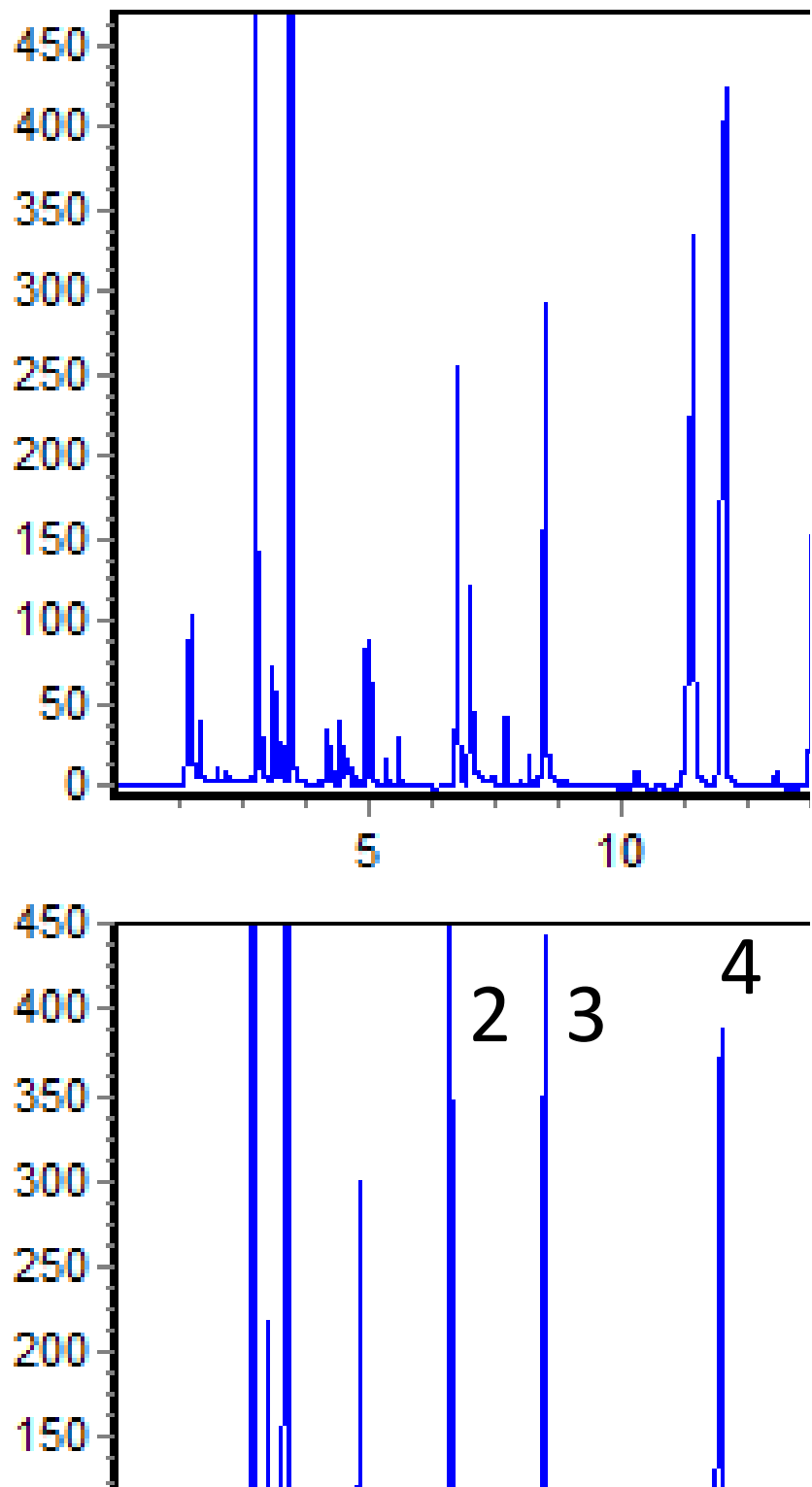


FIGURA 2 – Cromatogramas gerados em GC-FID para os compostos voláteis de butiás da região de Santa Rosa.

Onde: 1-etanol; 2- acetato de butila; 3- acetato de isoamila; 4- hexanoato de metila; 5- hexanoato de etila; 6- hexanoato de metila; 7- 1-hexanol; 8- octanoato de metila; 9- octanoato de etila; 10- ác. acético; 11- benzaldeído; 12- decanoato de etila; 13- ác. acético; 4- ác. hexanóico; 15- ác. octanóico.

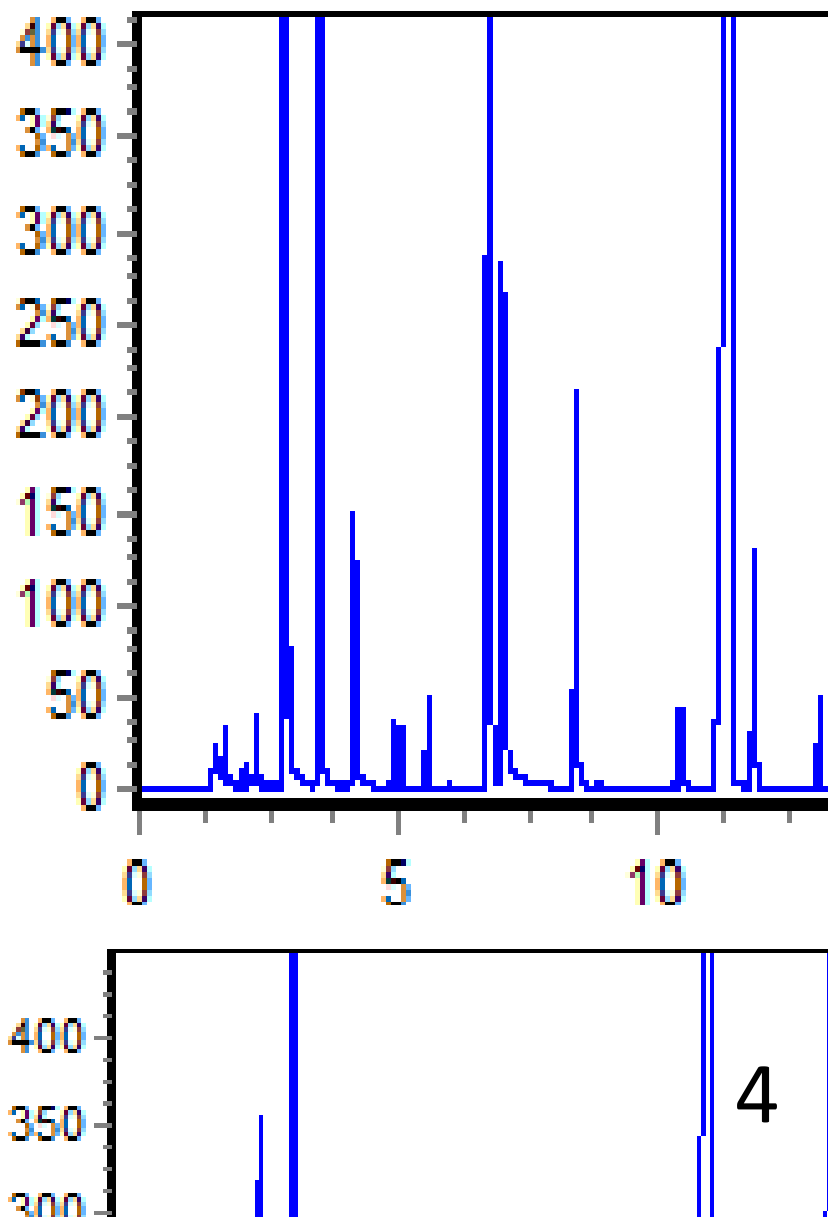
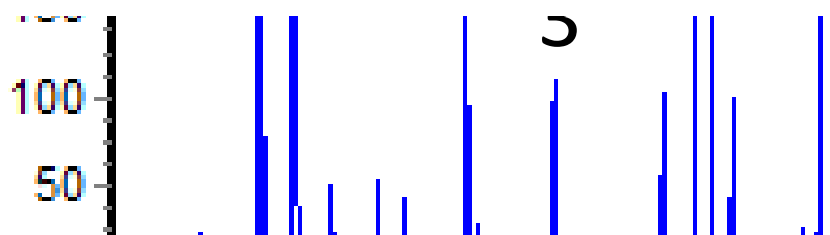


FIGURA 3 – Cromatogramas gerados em GC-FID para os compostos voláteis de butiás da região de Santa Maria.

Onde: 1-etanol; 2- acetato de butila; 3- acetato de isoamila; 4- hexanoato de metila; 5- hexanoato de etila; 6- hexanoato de metila; 7- 1-hexanol; 8- octanoato de metila; 9- octanoato de etila; 10- ác. acético; 11- benzaldeído; 12- decanoato de etila; 13- ác. acético; 4- ác. hexanóico; 15- ác. octanóico.



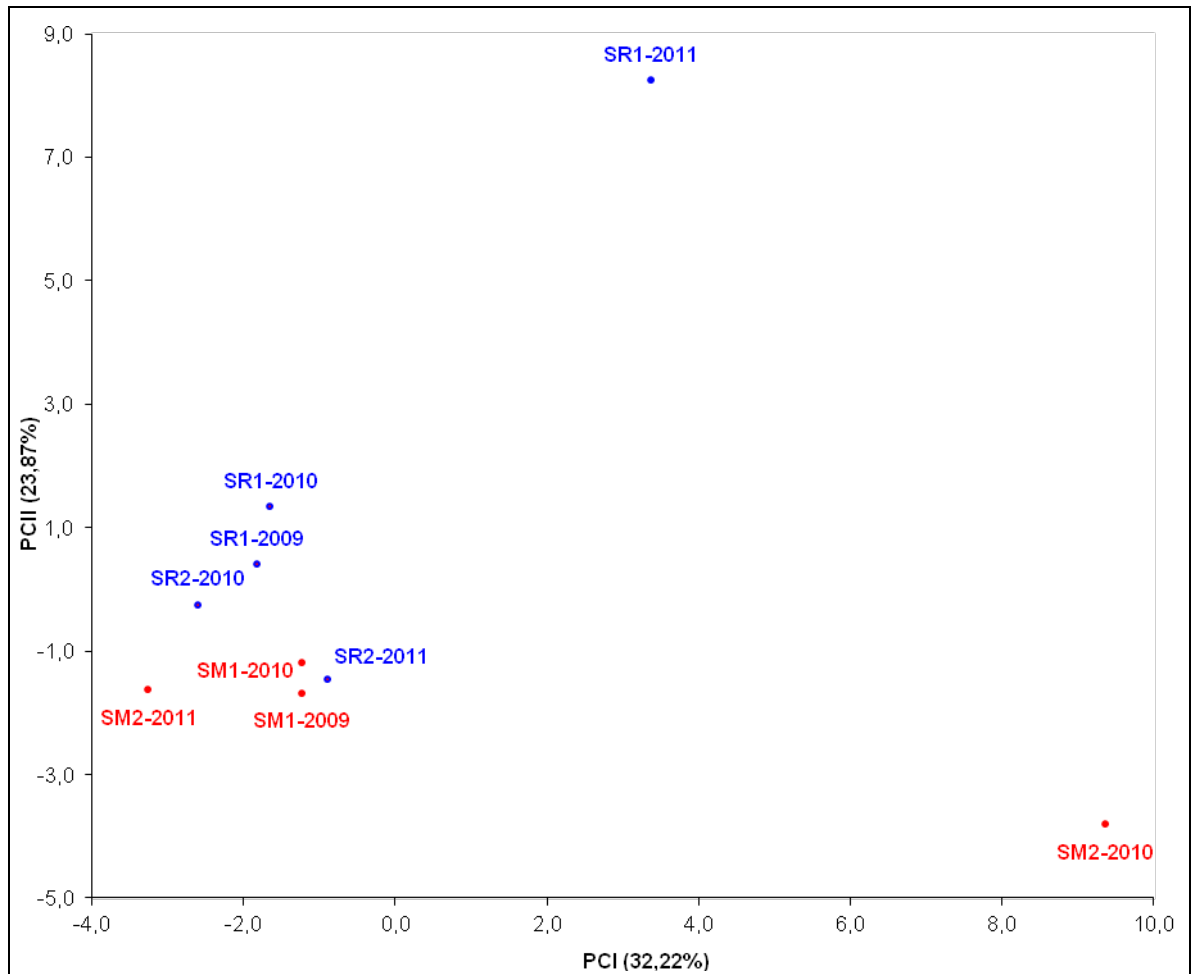


Figura 4 - Gráfico dos escores (amostras) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais dos compostos voláteis do *headspace* de amostras de butiás.

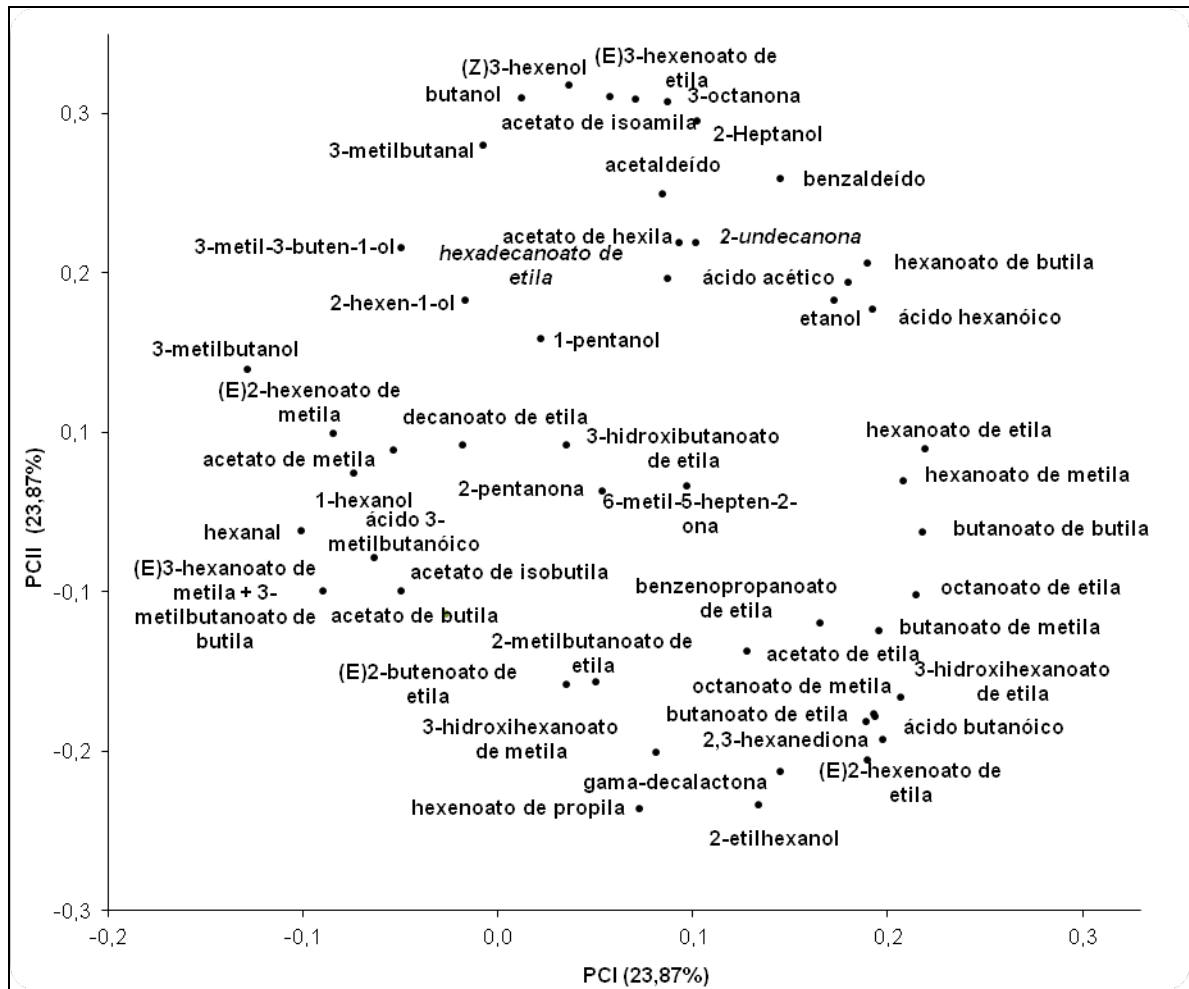


Figura 5 - Gráfico dos pesos (compostos voláteis) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais dos compostos voláteis do *headspace* de amostras de butiás.

Tabela 1 – Condições de extração dos compostos voláteis dos frutos de butiás expressas em área total dos picos e número de picos dos cromatogramas.

Parâmetro de extração	Soma da área dos picos (x10⁷)	Número de picos
<i>Fase extratora</i>		
PDMS	0,61c	146a
Car/PDMS	3,69b	110c
DVB/Car/PDMS	4,13a	122b
<i>Preparo da amostra</i>		
Polpa sem centrifugação	4,02b	111b
Polpa com centrifugação	4,13a	122a
<i>Adição de sal</i>		
sem adição de sal	3,50b	130a
15% de sal	3,82a	118c
30% de sal	4,13a	122b
<i>Temperatura de extração</i>		
25 °C	3,31b	92c
35 °C	4,02a	122b
45 °C	4,70a	135a
<i>Tempo de extração</i>		
30 minutos	3,65b	110c
45 minutos	4,00a	139a
60 minutos	4,02a	122b

**Letras iguais na mesma coluna, em cada parâmetro de extração, indica que os dados não diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey; $p \leq 0,05$).

Tabela 2 - Compostos voláteis de nove amostras de butiás (*Butia odorata*), extraídos por SPME.

(continua)

IKE ^a	Compostos	I ^b	SANTA MARIA								SANTA ROSA									
			SM1-09		SM1-10		SM2-10		SM2-11		SR1-09		SR1-10		SR1-11		SR2-10		SR2-11	
			[] ^c	DP ^d	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP
	<i>Ésteres</i>																			
833	acetato de metila	b	0,044	0,003	0,010	0,001	0,079	0,007	0,013	0,003	0,008	0,004	2,615	0,785	0,017	0,004	0,015	0,002	0,025	0,009
896	acetato de etila	b	3,669	0,395	0,316	0,057	4,406	0,663	1,728	0,209	1,181	0,239	tr	-	2,195	0,338	2,554	0,436	2,484	1,020
980	acetato de propila	b	tr ^f	-	tr	-	tr	-	tr	-	0,007	0,003	0,046	0,055	tr	-	tr	-	tr	t-
990	butanoato de metila	b	tr	-	0,005	0,000	0,137	0,030	0,003	0,001	0,015	0,004	0,055	0,073	0,024	0,011	tr	-	0,033	0,015
1018	Acetato de isobutila	b	0,060	13,940	0,009	0,001	tr	-	0,010	0,002	0,177	0,039	0,505	0,142	0,350	0,044	0,047	0,011	tr	t-
1042	butanoato de etila	a	0,089	0,008	0,057	0,014	1,384	0,152	0,207	0,033	0,061	0,004	0,196	0,023	0,122	0,017	0,057	0,014	0,547	0,228
1058	2-metilbutanoato de etila	a	0,005	0,001	0,003	0,003	0,015	0,003	0,002	0,000	0,003	0,002	0,010	0,008	tr	-	0,017	0,003	tr	-
1082	acetato de butila	b	1,851	0,199	0,339	0,050	0,792	0,173	0,054	0,009	0,551	0,051	1,882	0,382	tr	-	0,296	0,070	0,259	0,109
1126	acetato de isoamila	b	0,481	0,053	0,187	0,040	0,590	0,181	0,173	0,024	0,736	0,080	1,240	0,329	1,977	0,260	0,528	0,167	0,443	0,177
1166	(E)2-butanoato de etila	b	0,036	0,019	0,124	0,015	0,064	0,039	0,003	0,001	0,042	0,017	0,014	0,010	tr	-	tr	-	tr	-
1188	hexanoato de metila	b	3,754	0,502	4,229	1,072	8,805	1,699	0,360	0,058	1,384	0,124	tr	-	6,466	0,924	0,078	0,024	1,911	0,807
1219	butanoato de butila	b	tr	-	tr	-	0,074	0,007	0,012	0,001	0,005	0,001	0,007	0,005	0,032	0,003	tr	-	tr	-
1247	hexanoato de etila	a	5,775	3,689	13,686	3,852	61,884	6,007	2,867	0,489	15,278	0,801	1,142	0,045	44,942	6,159	0,309	0,090	22,539	9,550
1266	(Z)3-hexanoato de metila	b	tr	-	0,008	0,002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,045	0,022
1271	(E)3-hexanoato de metila + butanoato de 3-metil-butila	b	0,038	0,051	0,013	0,002	0,007	0,003	0,008	0,001	tr	-	tr	-	tr	-	0,091	0,028	tr	-
1278	acetato de hexila	b	0,065	0,041	0,025	0,005	0,042	0,009	0,012	0,002	0,023	0,004	-	-	0,113	0,015	tr	-	0,039	0,017
1282	5-hexenoato de etila	b	0,006	0,003	0,003	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1293	(E)2-hexenoato de metila	c	tr	-	0,029	0,001	tr	-	tr	-	0,032	0,008	tr	-	0,031	0,020	0,126	0,023	0,013	0,005
1308	(E)3-hexenoato de etila	c	0,014	0,010	0,009	0,003	0,013	0,005	0,005	0,003	0,014	0,004	0,005	0,003	0,157	0,020	tr	-	tr	-
1323	hexenoato de propila	b	0,017	0,003	0,010	0,002	0,019	0,010	0,004	0,001	tr	-	0,007	0,006	tr	-	0,014	0,002	0,006	0,002
1352	(E)2-hexenoato de etila	b	0,006	0,001	0,011	0,005	0,039	0,006	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,009	0,004
1391	octanoato de metila	b	0,047	0,014	0,085	0,026	1,144	0,351	0,009	0,002	tr	-	0,256	0,043	0,017	0,004	0,043	0,021	0,206	0,084
1417	hexanoato de butila	b	0,004	0,001	tr	-	0,194	0,070	tr	-	0,049	0,008	0,045	0,030	0,251	0,027	0,003	0,003	0,035	0,009
1447	octanoato de etila	a	0,091	0,044	0,143	0,008	10,076	4,206	0,034	0,006	1,146	0,290	2,572	0,250	2,669	0,361	0,479	0,126	1,730	0,696
1448	hexanoato de isoamila	b	tr	-	0,016	0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,014	0,004	0,056	0,023
1523	3-hidroxibutanoato de etila	b	0,020	0,007	0,054	0,012	0,024	0,006	0,006	0,001	0,012	0,006	0,025	0,007	0,028	0,006	0,013	0,001	0,004	0,004
1643	decanoato de etila	b	0,006	0,007	0,006	0,002	0,156	0,088	0,003	0,001	0,067	0,023	0,712	0,124	0,074	0,013	0,120	0,031	0,037	0,024
1655	3-hidroxihexanoato de metila	b	0,049	0,034	0,018	0,003	0,038	0,009	0,008	0,001	0,006	0,001	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-
1670	ácido butanóico-3-metil	b	0,083	0,010	0,052	0,005	0,008	0,003	0,006	0,001	0,011	0,003	0,014	0,013	0,019	0,002	0,021	0,005		
1685	3-hidroxihexanoato de etila	b	0,122	0,093	0,047	0,007	0,510	0,199	tr	-	0,049	0,034	0,023	0,010	0,054	0,008	tr	-	0,031	0,013
1803	dodecanoato de metila	b	-	-	0,013	0,002	-	-	-	-	-	-	0,039	0,008	-	-	-	-	-	-
1814	tetradecanoato de metila	b	tr	-	0,008	0,003	-	-	-	-	0,007	0,004	0,009	0,003	0,032	0,008	-	-	-	-
1899	benzenopropanoato de etila	b	0,138	0,011	0,055	0,005	0,366	0,123	0,008	0,001	0,146	0,017	0,232	0,015	0,107	0,019	0,129	0,038	0,132	0,054
>2000	etil cinamate	c	0,068	0,046	tr	-	0,041	0,007	tr	-	0,051	0,004	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-
>2000	hexadecanoato de etila	c	0,002	0,001	tr	-	0,015	0,003	tr	-	0,007	0,001	0,030	0,002	0,019	0,004	0,013	0,005	0,011	0,007
	<i>Total de ésteres</i>		16,543		19,568		90,923		5,538		21,068		11,680		59,696		4,966		30,594	

Tabela 2 - Compostos voláteis de nove amostras de butiás (*Butia odorata*), extraídos por SPME.

(continuação)

IKE ^a	Compostos	I ^b	SANTA MARIA								SANTA ROSA									
			SM1-09		SM1-10		SM2-10		SM2-11		SR1-09		SR1-10		SR1-11		SR2-10		SR2-11	
			[] ^c	DP ^d	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP
<i>Ácidos</i>																				
1460	ácido acético	a	0,072	0,029	0,155	0,033	0,230	0,062	0,019	0,002	0,099	0,031	0,096	0,012	0,277	0,061	0,097	0,024	0,063	0,029
1629	ácido butanóico	a	0,012	0,001	0,057	0,008	0,257	0,061	0,006	0,001	0,014	0,003	0,015	0,001	0,029	0,004	0,011	0,001	0,114	0,049
1670	ácido 3-metilbutanóico	b	0,083	0,010	0,052	0,005	0,008	0,003	0,006	0,001	0,011	0,003	0,014	0,013	0,019	0,002	0,021	0,005	tr	-
1857	ácido hexanóico	a	1,743	0,030	1,647	0,159	18,248	3,986	0,133	0,033	7,811	2,371	0,946	0,238	21,345	2,781	0,152	0,025	7,014	2,943
>2000	ácido octanóico	c	0,031	0,030	tr	-	1,005	0,158	0,007	0,003	0,264	0,021	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-
<i>Total de ácidos</i>			1,942		1,911		19,748		0,171		8,198		1,072		21,669		0,281		7,190	
<i>Álcoois</i>																				
943	Etanol	a	1,768	0,171	1,579	0,146	7,765	1,046	0,406	0,059	2,955	0,943	2,823	1,908	8,459	1,696	5,371	0,605	1,687	0,692
1111	2-metilpropanol	b	0,006	0,001	0,004	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1160	Butanol	a	tr	-	0,073	0,064	tr	-	tr	-	tr	-	0,066	0,013	0,215	0,033	0,086	0,012	0,012	0,014
1213	3-metilbutanol	b	0,063	0,033	0,050	0,018	-	-	-	-	0,034	0,014	0,054	0,011	0,046	0,005	0,086	0,008	0,028	0,005
1255	3-metil-3-buten-1-ol	b	0,107	0,002	0,016	0,002	-	-	-	-	0,017	0,009	0,478	0,066	0,265	0,151	0,209	0,010	tr	-
1257	1-Pentanol	a	0,030	0,016	0,075	0,081	0,105	0,135	tr	-	0,010	0,002	0,250	0,071	0,136	0,096	0,160	0,020	0,022	0,022
1326	2-hexen-1-ol	b	0,026	0,006	0,003	0,000	tr	-	tr	-	0,005	0,001	0,008	0,005	0,018	0,007	tr	-	tr	-
1327	2-Heptanol	a	0,023	0,012	0,014	0,001	0,028	0,008	tr	-	0,022	0,011	0,025	0,010	0,077	0,005	0,022	0,004	0,009	0,004
1362	1-hexanol	a	0,185	0,122	0,198	0,020	0,046	0,013	0,037	0,005	0,060	0,020	0,095	0,013	0,102	0,015	0,124	0,014	0,025	0,009
1388	(Z)3-hexenol	b	tr	-	0,051	0,013	tr	-	tr	-	0,043	0,004	0,024	0,014	0,175	0,021	tr	-	tr	-
1460	ácido acético	a	0,072	0,029	0,155	0,033	0,230	0,062	0,019	0,002	0,099	0,031	0,096	0,012	0,277	0,061	0,097	0,024	0,063	0,029
1440	Heptanol	a	0,018	0,010	-	-	-	-	0,007	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1494	2-etilhexanol	c	0,054	0,020	0,041	0,015	0,084	0,022	0,017	0,002	-	-	0,013	0,004	-	-	0,011	0,001	0,010	0,004
1562	Octanol	a	0,022	0,014	0,010	0,005	tr	-	tr	-	tr	-	0,010	0,001	tr	-	0,007	0,002		
<i>Total de álcoois</i>			2,374		2,271		8,258		0,486		3,243		3,943		9,769		6,174		1,856	
<i>Aldeídos</i>																				
696	acetaldeído	b	0,032	0,004	0,013	0,003	0,056	0,005	0,014	0,003	0,029	0,002	tr	-	0,149	0,019	0,087	0,023	0,031	0,010
799	propanal	b	0,013	0,002	tr	-	tr	-	0,004	0,002	0,010	0,000	tr	-	tr	-	0,013	0,003	tr	-
817	2-metilpropanal	b	0,003	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
882	butanal	b	0,003	0,002	0,004	0,001	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	0,006	0,001	tr	-
918	2-metilbutanal	b	0,009	0,004	0,004	0,001	tr	-	tr	-	tr	-	0,133	0,142	tr	-	tr	-	tr	-
922	3-metilbutanal	b	0,013	0,006	0,011	0,003	0,011	0,005	tr	-	0,149	0,025	0,262	0,207	0,249	0,033	0,010	0,001	0,010	0,004
1090	hexanal	a	0,746	0,074	0,056	0,009	0,024	0,009	0,041	0,006	0,264	0,021	0,105	0,074	0,135	1,267	0,694	0,172	0,019	0,011
1423	(E)2-octenal	b	0,033	0,029	0,002	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1529	benzaldeído	a	0,018	0,008	0,029	0,009	0,141	0,020	tr	-	0,024	0,002	0,007	0,002	0,336	0,041	0,006	0,001	0,013	0,004
<i>Total de aldeídos</i>			0,870		0,119		0,232		0,059		0,476		0,508		0,869		0,815		0,073	
<i>Cetonas</i>																				
823	acetona	a	0,006	0,001	0,005	0,001	tr	-	tr	-	0,007	0,001	0,033	0,012	tr	-	0,007	0,002	tr	-

Tabela 2 - Compostos voláteis de nove amostras de butiás (*Butia odorata*), extraídos por SPME.

(conclusão)

IKE ^a	Compostos	I ^b	SANTA MARIA								SANTA ROSA									
			SM1-09		SM1-10		SM2-10		SM2-11		SR1-09		SR1-10		SR1-11		SR2-10		SR2-11	
			[] ^c	DP ^d	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP	[]	DP
983	2-pentanona	b	0,231	0,028	0,063	0,009	0,168	0,022	0,039	0,006	0,095	0,033	0,088	0,040	0,147	0,034	0,213	0,043	0,039	0,017
1071	2,3-Pentadiona	b	0,008	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	-	0,009	0,001	-	-
1183	2-heptanona	b	-	-	0,003	0,000	-	-	-	-	-	-	0,198	0,048	-	-	-	-	-	-
1260	3-Octanona	b	0,054	0,047	0,036	0,007	0,655	0,198	0,178	0,005	0,567	0,100	1,009	0,266	2,580	0,252	0,072	0,024	0,145	0,059
1289	acetoína	a	0,015	0,009	0,003	0,000	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	0,005	0,001	tr	-
1302	1-octen-3-one	a	-	-	0,002	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1333	2,3-hexanediona	b	0,011	0,001	0,004	0,001	0,080	0,025	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	0,005	0,001	0,011	0,005
1344	6-Metil-5-hepten-2-ona	b	0,156	0,116	0,116	0,032	0,104	0,015	0,005	0,001	0,018	0,007	0,034	0,017	0,105	0,012	0,014	0,002	0,022	0,009
1664	acetofenona	b	0,020	0,019	0,004	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
>2000	2-Undecanona	c	0,002	0,001	tr	-	0,012	0,003	tr	-	0,010	0,002	0,024	0,015	0,018	0,002	0,011	0,005	0,004	0,002
	<i>Total de cetonas</i>		0,502		0,236		1,020		0,222		0,697		1,385		2,850		0,336		0,221	
	<i>Outros compostos</i>																			
1568	linalol	a	0,015	0,019	tr	-	0,011	0,002	tr	-	0,004	0,000	0,011	0,007	0,020	0,001	tr	-	tr	-
1606	4-terpineol	b	-	-	-	-	0,011	0,003	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1647	butirolactona	b	tr	-	tr	-	0,165	0,083	tr	-	tr	-	0,011	0,002	tr	-	0,006	0,001	0,006	0,003
1722	hexalactona	b	0,007	0,003	0,037	0,007	tr	-	tr	-	0,006	0,002	tr	-	0,020	0,001	tr	-	0,012	0,005
>2000	gama-decalactona	c	0,002	0,001	0,022	0,002	0,038	0,006	tr	-	0,005	0,000	0,003	0,003	tr	-	0,014	0,004	0,014	0,006
906	ni		0,089	0,015	0,053	0,005	0,310	0,054	0,017	0,026	0,066	0,032	1,417	0,762	0,164	0,033	0,134	0,015	0,078	0,033
	<i>Total de outros compostos</i>		0,113		0,111		0,534		0,017		0,081		1,441		0,204		0,154		0,109	

^a IK-EM - Índices de Kovats experimentais para espectrometria de massas (CP-Wax).^b Confiabilidade da identificação – a, espectro de massas e tempo de retenção idêntico ao padrão (positivamente identificado); b, espectro de massas e Índice de Kovats em concordância com os dados da literatura; c, espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST 98 (tentativamente identificado).^c [] = Concentração em mg L⁻¹ (triplicata).^d DV = Desvio padrão.^e ni = composto não identificado.^f tr = concentração traço (área menor que 5000eV)

4 DISCUSSÃO

A presente pesquisa buscou explorar o potencial de aproveitamento de diferentes genótipos butiás (*B. odorata*) através da correlação entre a composição volátil e as características físicas e químicas dos frutos. Para isso, foram realizadas avaliações biométricas dos frutos, análise de cor e determinação da composição centesimal, de ácidos graxos e de compostos voláteis das polpas de butiás oriundas de duas regiões do Rio Grande do Sul (Santa Maria e Santa Rosa), em três safras (manuscrito 1 e 2).

Através das análises biométricas e físico-químicas foi possível caracterizar os quatro genótipos de butiás analisados, onde foi demonstrada a particularidade de cada genótipo tanto na aparência física, aspecto nutricional e de qualidade. De forma geral, foi observada uma ampla variação na grande maioria dos parâmetros avaliados, mesmo em frutos provenientes da mesma região, expressando uma influência genética e edafoclimática.

Entre frutos do mesmo genótipo, ou seja, oriundos da mesma planta, também foi observada uma grande diferença nos resultados das características físico-químicas de uma safra para outra. Como exemplo pode-se citar a amostra SM1 que apresentou uma significativa redução na massa dos frutos da safra de 2010 (6,52 g) em relação a de 2009 (20,24 g). Outro caso é o conteúdo de compostos voláteis da amostra SM2-11, a qual obteve maior concentração de ésteres e perfil volátil bastante diferenciado da amostra de mesmo genótipo, porém da safra de 2010 (SM2-10).

Em relação aos parâmetros biométricos, houve genótipos com frutos maiores em tamanho e rendimento de polpa que os descritos na literatura (PEDRON et al., 2004; MOURA et al., 2010; SCHWARTZ et al, 2010 e SGANZERLA, 2010). Estes dados indicam um grande potencial de industrialização, sendo decisiva na escolha de genótipos para o aproveitamento comercial do fruto *in natura* ou processado.

Quanto à análise de cor, as polpas dos butiás oscilaram entre valores dos parâmetros de tons de vermelho ao amarelo. Estes resultados são importantes na caracterização deste fruto ainda pouco estudado, pois ainda não existem dados relatados na literatura para análise de cor de polpa, apenas de cor da casca do fruto.

No que se refere aos parâmetros de qualidade, os butiás apresentaram em média menor ATT e maior conteúdo de SST, pH e relação SST/ATT que os butiás de diferentes espécies relatados na literatura (DAL MAGRO et al., 2006; SCHARTZ et al., 2010; SGANZERLA, 2010). Os dados destes parâmetros indicam boa qualidade sensorial e tecnológica das polpas, principalmente os genótipos SM1 e SR2 que obtiveram os maiores valores na relação SST/ATT.

Os resultados da determinação da composição centesimal apontaram grandes diferenças existentes entre as amostras analisadas, principalmente quanto ao teor de lipídios. No geral, as amostras do atual estudo apresentaram menor umidade e maiores teores de fibra bruta e carboidratos, enquanto as frações mineral, protéica e lipídica mantiveram-se entre a faixa de valores descrita nos trabalhos pesquisados (FARIA et al., 2008; SGANZERLA, 2010).

No perfil de ácidos graxos das polpas de butiás, verificou-se a presença de 20 ácidos graxos, sendo que os principais quantitativamente foram os ácidos palmítico (C16:0), oléico (C18:1n9c), linoléico (C18:2n6c), linolênico (C18:3n3c) e esteárico (C18:0). Entre o total de ácidos graxos, em média, 43,88% são saturados, 25,78% são monoinsaturados e 26,70% são poliinsaturados. Na relação dos ácidos graxos encontrados no butiá, estão compostos com características funcionais benéficas a saúde como o ácido oléico, linoléico e linolênico (SIMOPOULOS et al, 1999; PADILHA & PINHEIRO, 2004; MARTIN et al., 2006).

No que se refere à composição de compostos voláteis, primeiramente, foram definidas as melhores condições de extração utilizando SPME. Os parâmetros testados no preparo de amostra apresentaram grande influência no perfil de compostos voláteis. Como resultado final obteve-se um método que emprega a fibra DVB/CAR/PDMS para a extração da fração volátil da polpa centrifugada, adicionada de 30% de NaCl, a uma temperatura de 35 °C por 45 minutos, sob agitação, foi o escolhido para o isolamento dos compostos voláteis do butiá.

Foram quantificados e identificados 77 compostos voláteis nas nove amostras de butiás analisadas, sendo 34 ésteres, 5 ácidos, 14 alcoóis, 9 aldeídos, 12 cetonas, 3 lactonas e 2 terpenos. Os ésteres foram predominantes quali e quantitativamente, onde se destacou o hexanoato de etila como composto majoritário. Os compostos desta classe química são responsáveis por notas frutais de aroma, possivelmente, sendo os compostos que determinam o aroma frutal característico do butiá.

Por tratar-se de dados com um número muito grande de variáveis foi realizada uma análise estatística multivariada, denominada de Análise de Componentes Principais (PCA), para facilitar a compreensão dos resultados e das correlações existentes entre as variáveis e amostras. A matriz de dados utilizada compreendeu 9 amostras e 81 variáveis independentes, compostas pela análise de cor, dos parâmetros de qualidade, composição centesimal, ácidos graxos e compostos voláteis dos butiás. Os dados foram autoescalados para que cada variável contribuísse com o mesmo peso na análise. Desta maneira, a PCA dos dois primeiros componentes principais obteve 49,02% da variância total dos dados e está representada nas **Figuras 1** (gráfico das amostras) e **Figura 2** (gráfico das variáveis).

A Análise de Componentes Principais possibilitou a parcial separação das amostras em dois grupos, os quais apontam a região de origem da planta como um fator de separação. Assim, as amostras da região de Santa Rosa localizaram-se majoritariamente á direita no PCI e as de Santa Maria do lado oposto do mesmo eixo, com forte influência dos quadrantes negativos da PCII (**Figura 1**). Analisando o gráfico das variáveis (**Figura 2**), verificamos que as amostras da região de Santa Rosa diferiram-se das de Santa Maria pelo elevado teor de lipídios, cinzas, ácidos graxos C12:0, C14:0 e C16:0, bem como pelos compostos voláteis butanol, 3-metilbutanol, (*Z*)3-hexenol, 3-metil-3-buten-1-ol e (*E*)2-hexenoato de metila e pelos escores dos parâmetros de cor com tendência ao amarelo (b^*), luminosidade (L) e intensidade de cor (C). Já as amostras de Santa Maria caracterizaram-se por apresentarem maiores concentrações de SST, ácido graxo C18:3n3c e vários ésteres, como (*E*)2-butenoato de etila, (*E*)2-hexenoato de etila e 3-hidroxihexanoato de metila e (*E*)3-hexanoato de metila + 3-metilbutanoato de butila. Porém, a influência da safra não ficou evidente análise.

A análise multivariada permitiu observar-se nos quadrantes positivos da PCI uma correlação positiva do conteúdo de proteína com compostos voláteis provenientes do metabolismo de aminoácidos, como 3-metilbutanol, 3-metilbutanal, acetaldeído e benzaldeído (REINECCIUS, 2006).

Observando os ácidos graxos como precursores, pode-se notar uma tendência de alocação do ácido graxo linoléico próximo a ésteres que provêm da β -oxidação do mesmo, como os ésteres de propila, butila e hexanoatos, como hexenoato de propila, butanoato de butila, hexanoato de butila, hexanoato de metila,

hexanoato de etila. Informação semelhante foi observada para o comportamento do ácido graxo linolênico, onde este mostrou alta correlação com ésteres e álcoois de seis carbonos e uma instauração 3(*Z*)-hexenol, 2(*E*)-hexenoato de metila e 3(*E*)-hexenoato de etila, estes compostos voláteis são produtos da cadeia de reações químicas e enzimáticas, que se tem início com a oxidação enzimática deste ácido graxo (ROWAN et al., 1999).

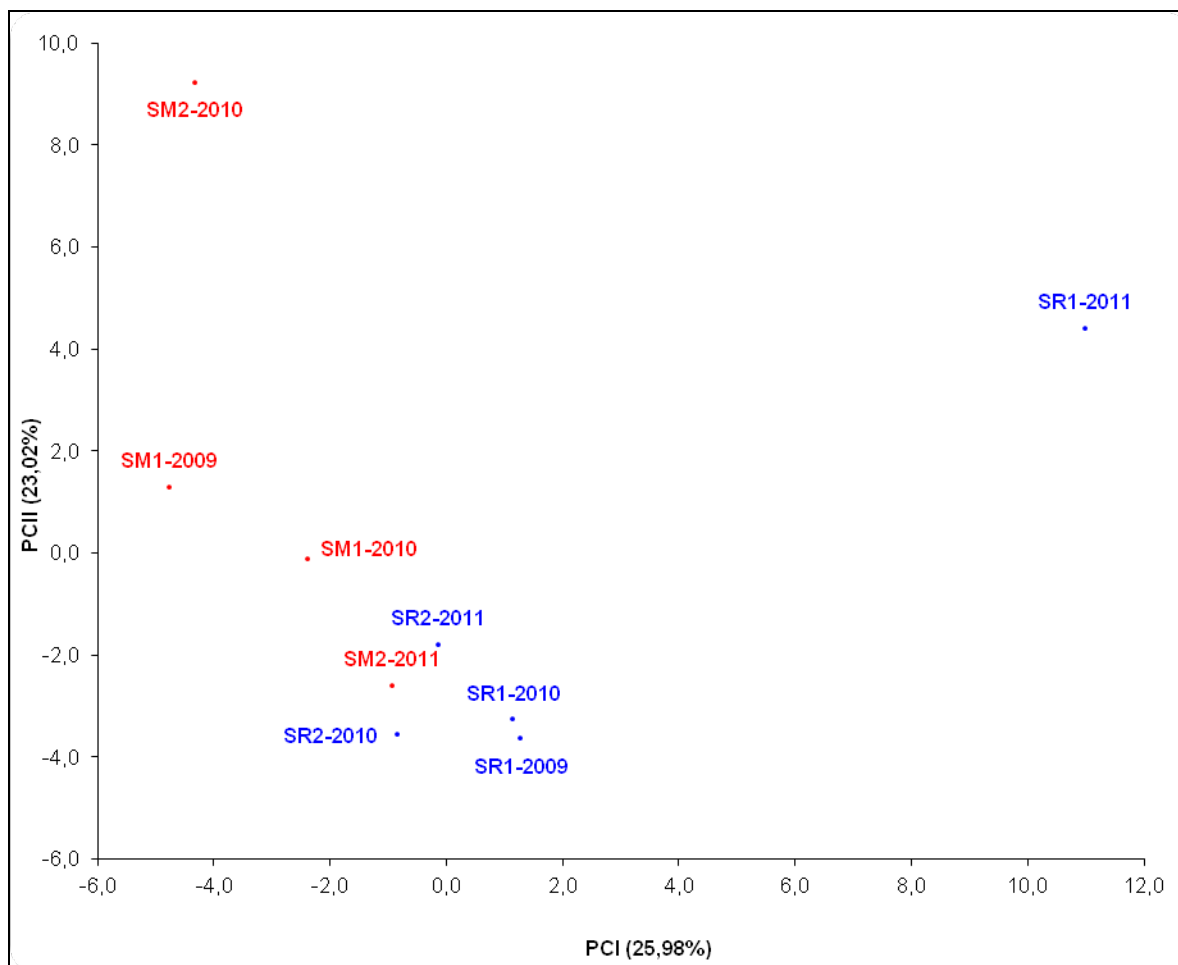


Figura 1 - Gráfico dos escores (amostras) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais da composição físico-química e volátil das amostras de butiás.

As amostras com elevados conteúdos de SST encontram-se nos quadrantes superiores e foram correlacionadas com alguns compostos gerados no metabolismo de glicídios, como os ácidos orgânicos butanóico, octanóico, acético e hexanóico, os álcoois etanol e butanol, os acetatos e os ésteres de propila e butila (REINECCIUS, 2006).

Desta maneira, a análise de componente principal evidenciou as principais correlações existentes entre os parâmetros físico-químicos e a composição de

voláteis dos butiás, possibilitando a visualização das características mais completa de cada amostra de diferentes genótipos e safras.

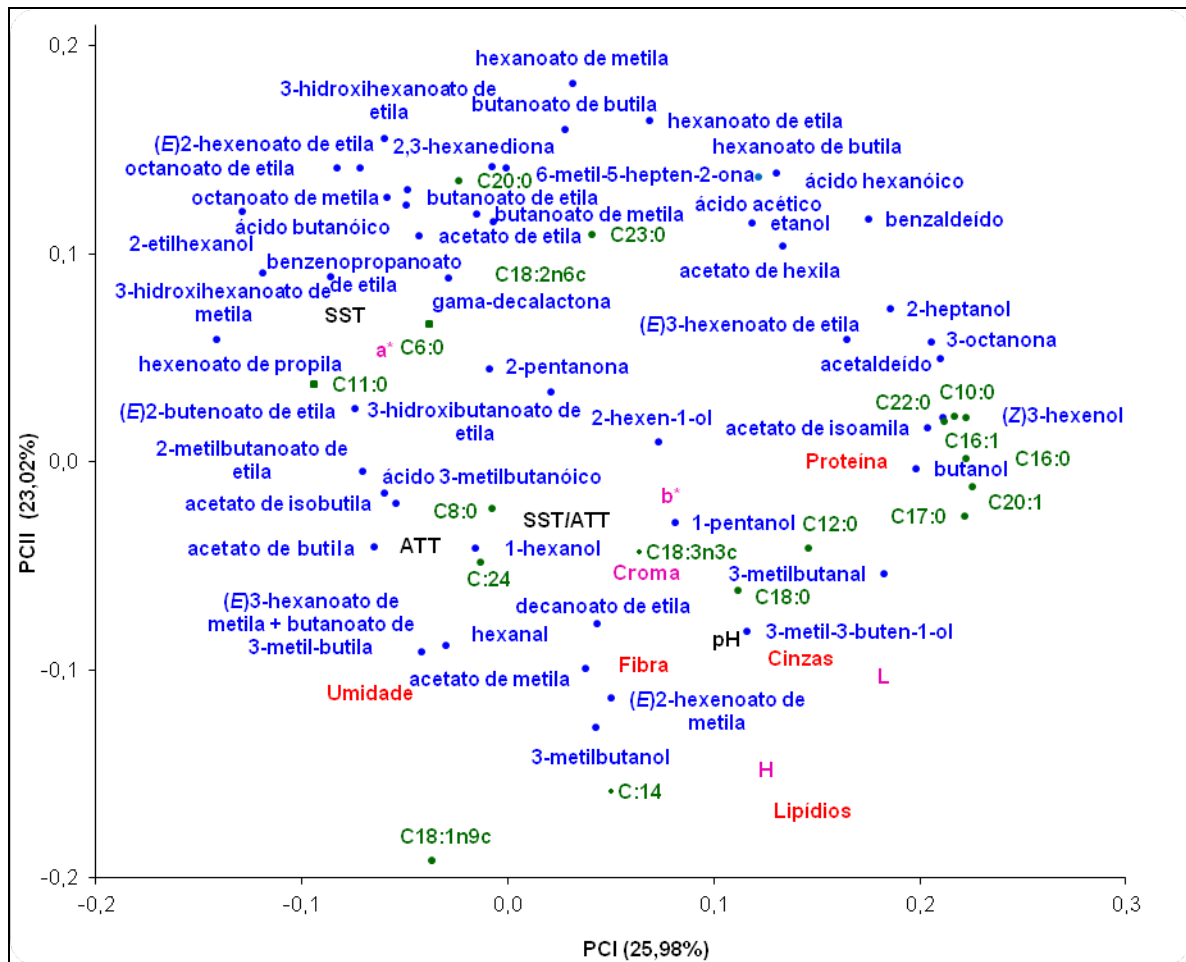


Figura 2 - Gráfico dos pesos (variáveis) dos dois primeiros componentes principais da análise de componentes principais da composição físico-química e volátil das amostras de butiás.

Então, sendo o butiá um fruto apreciado sensorialmente, com alto rendimento de polpa e boa qualidade tecnológica e nutricional, sugere-se um maior incentivo na pesquisa, produção e industrialização desta fruta a fim de aumentar seu aproveitamento para o consumo *in natura* ou como polpas congeladas, sucos naturais, geléias, fermentados, entre outros. Tendo em vista, que já estão surgindo iniciativas de indústrias e agroindústrias de processamento do butiá, no Rio Grande do Sul e em Minas Gerais, este estudo poderá ser referência para o entendimento das características desta fruta.

5 CONCLUSÕES

- Os frutos dos quatro genótipos de *Butia odorata* apresentaram carboidratos, fibras e lipídios como principais constituintes das polpas, sendo que esta gordura possui ácidos graxos com ações benéficas para a saúde, evidenciando qualidades nutricionais desejáveis.
- Os butiás demonstraram um alto potencial para consumo *in natura* ou em produtos processados por possuírem elevado rendimento de polpa e parâmetros que contribuem para manter a qualidade tecnológica e sensorial das polpas, como altos teores de açúcares e baixa acidez.
- As nove amostras de butiás estudadas obtiveram grande variabilidade em suas características físicas, químicas e de compostos voláteis em função do genótipo e safra, sendo estas informações importantes para a caracterização e escolha de genótipos com potencial para o aproveitamento, assim como para futuros estudos que envolvam o aprimoramento do cultivo e de espécie.
- O método utilizado apresentou-se eficiente para a análise do perfil volátil do butiá. Sendo que, este empregou SPME para a extração da fração volátil com posterior análise em GC-FID para a quantificação e GC-MS para a identificação dos compostos voláteis da fruta.
- O butiá apresenta uma ampla diversidade de compostos voláteis, sendo os ésteres predominantes na polpa, principalmente o hexanoato de etila. Estes compostos são importantes para a qualidade sensorial do fruto, já que são os responsáveis pelas notas de aroma frutal. Sugere-se a realização de técnicas olfatométricas para elucidar a real importância odorífera de cada substância sobre o aroma do fruto.
- Desta maneira, ressaltamos a importância do incentivo a pesquisa e produção do butiá para um melhor aproveitamento deste fruto tão apreciado sensorialmente e com boa qualidade tecnológica e nutricional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARANTE, C. V. T.; MEGGUER, C. A. Qualidade pós-colheita de frutos de butiá em função do estágio de maturação na colheita e do manejo da temperatura. **Ciênc. Rur.**, Santa Maria, v. 38, n. 1, p. 46-53, jan-fev, 2008.

APREA, E. et al. Metabolite profiling on apple volatiles content based on solid phase microextraction and gas-chromatography time of flight mass spectrometry. **J. Chromatogr A**, 2011. doi:10.1016/j.chroma.2011.05.019.

AUGUSTO, F. et al. Screening of Brazilian fruit aromas using solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. **J. Chromatogr A**, v. 873, p. 117-127, 2000.

AUGUSTO, F.; VALENTE, A.L.P. Aplications of solid-phase microextraction to chemical analysis of live biological samples. **Anal. Chem.**, v. 21: p. 428-438, 2002.

BRAGA, A. M. P. **Estudo da retenção de constituintes voláteis na secagem de abacaxi sob atmosfera modificada**. 2007. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas. Campinas. 2007.

BÜTTOW, M. **Etnobotânica e caracterização molecular de *Butia* sp.** 2008. 64f. Dissertação (Mestrado em Fitomelhoramento) - Universidade Federal de Pelotas. Pelotas. 2008.

BÜTTOW, M. et al. Conhecimento tradicional associado ao uso de butiás (*Butia* spp., *Arecaceae*) no sul do Brasil. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v.31, n.4, p.1069-1075, 2009.

CLEMENT, C. R.; LERAS, P. E.; VAN. J. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrocien**, Montevideu, v. 9, n. 2, p.67-71, 2005.

DO NASCIMENTO, R. J. S. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 30, n. 2, p. 498-502, Jun, 2008.

DAL MAGRO, N.G. et al. Comparação físico-química de frutos congelados de *Butiá eriospatha* (mart.) becc. do Paraná e Santa Catarina – Brasil. **Ver. Var. Scien.**, v. 06, n. 11, p. 33-42, 2006.

DAMIANI, C. et al. Volatile compounds profile of fresh-cut peki fruit stored under different temperatures. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 435-439, abr.-jun, 2009.

DEL POZO-INSFRAN, D.; PERCIVAL, S. S; TALCOTT, S. Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) polyphenolics in their glycoside and aglycone forms induce apoptosis of HL-60 leukemia cells. **J. Agric. Food Chem.**, v. 54, n. 4, p. 1222-1229, 2006.

FARIA, J. V. et al. Caracterização da polpa do coquinho-azedo (*Butia capitata* var *capitata*). **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 30, n. 3, p. 827-829, 2008.

FARIA, J. P. Composição de carotenóides no coquinho-azedo (*Butia capitata* (mart.) becc. Variedade Capitata). 2008. 61f. Dissertação (Mestrado em Nutrição Humana) - Universidade Federal de Brasília, Brasília. 2008.

FRANÇA, F. **Brasil aposta em "fair trade" para expandir mercados na Europa.** 2009. Disponível em: www.agrosoft.org.br/agropag/212087.htm. Acessado em 21 de abril de 2010.

FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: temas atuais.** São Paulo: Livraria Varela, 2004, p. 17-28.

GARRUTI, D. S. **Composição de voláteis e qualidade de aroma do vinho de caju.** 2001. 218p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

GENOVESE, M. I. et al. Bioactive compounds and antioxidant capacity of exotic fruits and commercial frozen pulps from Brazil. **Food Sci. Tech. Int.**, v. 14, n. 3, p. 207–214, 2008.

HENDERSON A. et al. **A field guide to the palms of the Americas.** Princenton: Princeton University Press, 1995, 363p.

HIANE, P. et al. Carotenóides pró-vitamínicos a e composição em ácidos graxos do fruto e da farinha do bacuri (*Scheelea phalerata* mart.). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 206-209, 2003.

IBRAF - INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA. 2009. **Comparativo das Exportações Brasileiras de Frutas Frescas 2008.** Disponível em: <http://www.ibraf.org.br/estatisticas/Exportação/ComparativoExportacoesBrasileiras2008-2007.pdf>. Acessado em 10 de março de 2010.

JENNINGS, W.; SHIBAMOTO, T. Evolution and application of the fused silica column. **J. High Res. Chromatog.**, p. 601-608, 1980.

JUNQUEIRA, R.G. et al. Identificação de compostos voláteis da cúrcuma empregando microextração por fase sólida e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 151-157. 2004.

KAFKAS, E. et al. Comparison of methodologies for the Identification of aroma compounds in strawberry. **Turk. J. Agric.**, v. 29, p. 383-390, 2005.

KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, L. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **J. Chromatogr. A**, v.8 80, p. 35-62, 2000.

KOLB, B. Headspace sampling with capillary column. **J. Chromatogr. A**, v. 842, p. 163-205, 1999.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos, Acta, 254p, 1993.

LINHARES, F.A. et al. Caracterização do butiá (*Butia eriospatha*) para fins de produção de geléia e fibra alimentar. **XXI Congresso de iniciação científica e tecnológica em engenharia**. 2006.

LORENZI, H. et al. **Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2004.

MAGALHÃES, M. H. et al. Qualidade sanitária de sementes de coquinho-azedo (*Butia capitata*) no norte de Minas Gerais. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 8, p. 2371-2374, nov, 2008.

MARIATH, J.G.R. et al. Vitamin A activity of buriti (*Mauritia vinifera* Mart) and its effectiveness in the treatment and prevention of xerophthalmia. **Amer. J. Clinical Nutr.**, v. 49, p. 849-853, 1989.

MARTIN, C. A. et al. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 19, n. 6, p.761-770, nov./dez., 2006.

MENEZES, F.S et al. Atividade antimicrobiana dos frutos de *Syagrus oleracea* e *Mauritia vinifera*. **Rev. Bras. Farmacogn.**, v.15, n.2, p.143-148. 2005.

MERTENS-TALCOTT, S. U. et al. Pharmacokinetics of anthocyanins and antioxidant effects after the consumption of anthocyanin rich açai juice and pulp (*Euterpe oleracea* Mart.) in human healthy volunteers. **J. Agric. Food Chem.** v. 56, n. 17, p. 7796–7802, 2008.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada**: uma abordagem aplicada. 1ª Ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

MOURA, R. C., et al. Fruit and seed biometry of *Butia capitata* (Mart.) Beccari (*Arecaceae*), in the natural vegetation of the North of Minas Gerais, Brazil. **Biota Neotrop.**, v. 10, n.2, 2010.

NETO, J. M. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Quím. Nov.** Campinas, v 21, n. 4, 1998.

NEUWALD, D.A. et al. Caracterização das curvas de respiração e síntese de etileno de frutos de *Psidium cattleianum* Sabine e de *Butia capitata*(Mart.) Becc. In: SIMPÓSIO NACIONAL DO MORANGO, 2.; ENCONTRO DE PEQUENAS FRUTAS

E FRUTAS NATIVAS DO MERCOSUL, 1., 2004, Pelotas. **Anais...** Pelotas: EMBRAPA, 2004.

NUNES, A.N. et al. Caracteres morfológicos e físico-químicos de butiazeiros (*Butia capitata*) na região de Pelotas, Brasil. **Intercieñc.**, Venezuela, v. 35, n. 7, p. 500-505, jul., 2010.

PADILHA, P. C.; PINHEIRO, R. I. O papel dos alimentos funcionais na prevenção e controle do câncer de mama. **Rev. Bras. Cancerol.**, v. 50, n. 3, p. 251-260, 2004.

PARLAMENT, T. H. **Solvent extraction and distillation techiques.** In: Techniques for Analyzing Food Aroma, MARSILI, R. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, cap. 1, p. 17-44, 1997.

PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Anal. Chem.**, v. 62, p. 2145-2148, 1990.

PAWLISZYN, J. et al. Automation and optimization of solid-phase microextraction. **Anal. Chem.**, v. 64, p. 1960-1966, 1992.

PEDRON, F. A.; MENEZES, J. P.; MENEZES, N. L. Parâmetros biométricos de fruto, endocarpo e semente de butiazeiro. **Ciênc. Rur.**, Santa Maria, v. 34, n. 2, p. 585-586, 2004.

PINO, J. A.; QUERIS, O. Analysis of volatile compounds of pineapple wine using solid-phase microextraction techniques. **Food Chem.** v. 122, p. 1241–1246, 2010.

OLIVEIRA, E. R. M.; MOURA B. S.; COELHO, G. L. V. Análise de *flavor* por microextração em fase sólida (SPME). **Rev. Univ. Rural**, Sér. Ci. da Vida, RJ, v. 27, n. 1, p. 01-09, jan-jun, 2007.

OLIVEIRA, A. P. et al. Determination of low molecular weight volatiles in *Ficus carica* using HS-SPME and GC/FID. **Food Chem.** v. 121, p. 1289–1295, 2010.

REID, W. J. Instrumental methods in detecting taint and off-flavours in food. In: Taints and off-flavours in food. Brian Baingrie. Boca Raton: Boston: New York: Washington, 2003, cap. 3, p. 1-33.

REINECCIUS, GARY. Flavor chemistry and technology. In. **Flavor formation in fruits and vegetables**, 2nd ed, Boca Roton; London: New York: Taylor & Francis group, 2006, cap. 4, p. 73-98.

RIU-AUMATELL, M. et al. Characterisation of volatile compounds of fruit juices and nectars by HS/SPME and GC/MS. **Food Chem.** v. 87, n. 4, p. 627-637, 2004.

RIU-AUMATELL, M. et al. Characterization 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 Chem.**, 2011. doi: [10.1016/j.foodchem.2011.04.061](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.061).

ROSA, L.; CASTELLANI, T. T., REIS, A. Biologia reprodutiva de *Butia capitata* (Martius) Beccari var. *odorata* (Palmae) na restinga do município de Laguna, SC. **Rev. Bras. Botân.**. São Paulo, v. 21, n. 3, p.281-287. 1998.

ROSSATO, M. et al. Caracterização molecular de populações de palmeiras do gênero *Butia* do Rio Grande do Sul através de marcadores ISSR. **Magistr.**, Cruz das Almas-BA, v. 19, n. 4, p. 311-318. 2007.

ROSSATO, M. **Recursos genéticos de palmeiras do gênero Butia do Rio Grande do Sul**. 2007. 136f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 2007.

ROWAN, D. J. M.; ALLEN, S.; FIELDER, M. H. Biosynthesis of straight-chain ester volatiles in red delicious and granny smith apples using deuterium-labeled precursors. **J. Agric. Food Chem.**, 47, p. 2553, 1999.

SCHWARTZ, E. et al. Avaliação da população de *Butia capitata* de Santa Vitória do Palmar. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 32, n. 3, p. 736-745, set, 2010.

SEMA. Espécies da flora ameaçada de extinção no estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: **Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul**, 2002. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/sema/html/pdf/especiesameacadas.pdf>>. Acesso em: 02 de março de 2011.

SGANZERLA, M. **Caracterização físico-química e capacidade antioxidante do butiá**. 2010. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel da Universidade Federal de Pelotas. 2010.

SIMOPOULOS, A. P. *et al.* Essentiality and recommended dietary intakes for omega-6 and omega-3 fatty acids. **Ann. Nutrít. Metab.**, Basel, v. 43, n. 2, p. 127-130, 1999.

SOARES, K. P.; LONGHI, S. J. Uma nova espécie de *Butia* (becc.) becc. (Arecaceae) para o Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciênc. Florest.**, Santa Maria, v. 21, n. 2, p. 203-208, abr-jun, 2011.

SOUZA GALVÃO, M. et al., Volatile compounds and descriptive odor attributes in umbu (*Spondias tuberosa*) fruits during maturation. **Food Research International.**, 2011. doi:[10.1016/j.foodres.2011.01.020](https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.01.020)

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

TODA FRUTA. **Exportação de frutas incrementa mercado**. 2006. Disponível em: <http://www.todafruta.com.br/todafruta/mostraconteudo.asp?conteudo=14167>. Acessado em 12 de março de 2010.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração em fase sólida. **Quím. Nov.**, Campinas, v. 23, n. 4, 2000.

VARMING, C.; MIKAEL, A. P.; POLL, L. Comparison of Isolation Methods for the Determination of Important Aroma Compounds in Black Currant (*Ribes nigrum* L.) Juice, Using Nasal Impact Frequency Profiling. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, n. 6, p. 1647–1652, 2004.

VITTI, A. Exportações avançam. **Revista Hortifruti Brasil**. v. 63. p. 6-7. 2007.

YANG, C. et al. Volatiles of grape berries evaluated at the germplasm level by headspace-SPME with GC–MS. **Food Chem.** v. 114, p. 1106–1114, 2009.

WANG, Y. et al. Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP–SPME with GC–MS. **Food Chem.** v. 116, p. 356–364, 2009.

WAGNER, R. **Composição de voláteis e aroma de salames nacionais tipos italiano e milano**. 2008. 299p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

WAGNER, R.; FRANCO M. R. B. Effect of the variables time and temperature on volatile compounds extraction of salami by solid phase. **Food Anal. Methods online**, 2012. doi: 10.1007/s12161-012-9362-1

WELDEGERGIS, B. T. et al. Characterisation of volatile components of pinotage wines using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GCxGC–TOFMS). **Food Chem.**, 2009. doi:10.1016/j.foodchem.2010.11.157.