



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUÇÃO VEGETAL



YESENIA MENDOZA GARCÍA

CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES ACESSOS DE *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg PELO PERFIL CROMATOGRÁFICO DE VOLÁTEIS

Rio Largo – AL

2021

YESENIA MENDOZA GARCÍA

CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES ACESSOS DE *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg PELO PERFIL CROMATOGRÁFICO DE VOLÁTEIS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Produção Vegetal), do Campus de Engenharias e Ciências Agrárias da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Agronomia.

Orientadora: Prof. Dr. Eurico Eduardo Pinto de Lemos

Co-Orientador: Júlio Onésio Ferreira Melo

Rio Largo – AL

2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca do Campus de Engenharias e Ciências Agrárias
Bibliotecária Responsável: Myrtes Vieira do Nascimento

G216c García, Yesenia Mendoza
 Caracterização de diferentes acessos de *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg pelo perfil cromatográfico de voláteis. / Yesenia Mendoza García – 2021.
 120 f.; il.

 Tese (Doutorado em Agronomia: Produção vegetal) - Universidade Federal de Alagoas, Campus de Engenharias e Ciências Agrárias. Rio Largo, 2021.

 Orientação: Prof. Dr. Eurico Eduardo Pinto de Lemos
 Coorientação: Prof. Dr. Julio Onésio Ferreira Melo

 Inclui bibliografia

 1. Cambuí. 2. Compostos bioativos. 3. Myrtaceae. I. Título.

CDU: 634.6

Folha de Aprovação

YESENIA MENDOZA GARCÍA

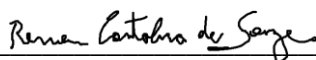
CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES ACESSOS DE *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg PELO PERFIL CROMATOGRÁFICO DE VOLÁTEIS

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Produção Vegetal), do Campus de Engenharias e Ciências Agrárias da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 17 de maio de 2021.

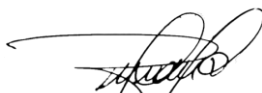


Prof. Dr. Eurico Eduardo Pinto de Lemos
Presidente - Orientador

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Renan Cantalice de Souza
Membro Interno (PPGA/CECA/UFAL)



Prof. Dr. Rychardson Rocha de Araújo
Membro Externo (Universidade Federal de Sergipe)



Prof. Dr. Júlio Onésio Ferreira Melo
Membro Externo (Universidade Federal de São João del Rei, MG)

*Aos meus pais, Lucia e Romulo, pelo amor,
apoio, confiança e segurança que sempre me
deram ao longo desta jornada...*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nunca me deixar cair pese as inúmeras dificuldades que surgiram durante minha caminhada;

Aos meus amados pais, Lucia e Romulo, pela dádiva da vida, pelo amor e esforço que fizeram para que eu chegasse até aqui. Mãe, meu profundo agradecimento por todos seus conselhos e reprimendas quando foram necessárias. Pai, eu só tenho a agradecer por tudo que já fez e continua fazendo por mim. Obrigada por acreditarem em mim, amo muito vocês;

Aos meus irmãos, Blanca Ivette e Yiovanni, pelo carinho e por acreditarem em mim sempre;

Ao Programa de Pós-graduação em Agronomia do CECA/UFAL, pela formação acadêmica e pela oportunidade de seguir realizando meu doutorado;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eurico Eduardo Pinto de Lemos, pela orientação e oportunidade de trabalhar juntos;

A FAPEAL-CAPES pela concessão da bolsa de doutorado;

Ao Prof. Dr. Augusto Rodinei, por disponibilizar o laboratório de espectrometria de massas (UFMG) e todos os equipamentos necessários durante as etapas da pesquisa;

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Júlio Onésio Ferreira Melo, por ter me ajudado imensamente desde minha chegada ao Brasil. Minha profunda gratidão por todos os seus ensinamentos, conselhos e pela amizade, que sem dúvida me ajudaram a crescer e evoluir;

Às bancas de qualificação e defesa, pelas sugestões e correções dadas para o aperfeiçoamento do meu trabalho;

À amiga Ana Luiza Coeli Ramos, pela ajuda e acompanhamento nas análises;

Ao amigo Cristian Bernardo, pela amizade, apoio e ajuda na coleta dos frutos;

Ao amigo Juan Manuel Perez Ramos, pela amizade, força e incentivo;

Ao secretario do PPGCA, Gustavo Luiz Nepomuceno Lage, pela atenção, apoio e disponibilidade sempre outorgada;

E por último, mas não menos importante, eu gostaria de agradecer ao meu namorado, Randall Fernando Yépez Ayala, por chegar e transformar a minha vida. Obrigada, amor, por me fazer rir nas horas tristes, pelo carinho, paciência, compreensão e pelo respeito que tem por mim. Eu dou graças a Deus por nossos caminhos terem se cruzado. Amo você e amo seu jeito de ser!

Muito Obrigada!

CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES ACESSOS DE *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg PELO PERFIL CROMATOGRÁFICO DE VOLÁTEIS

RESUMO – Dentre as muitas famílias botânicas nativas existentes no Brasil, as Mirtáceas destacam-se por apresentar um elevado potencial econômico, no entanto, poucas são as espécies exploradas, como é o caso do cambuí (*Myrciaria floribunda*). Trata-se de uma árvore nativa do Estado de Alagoas, distribuída nas áreas restingas, próximas a região do litoral sul do estado. Os frutos desta espécie possuem poucos estudos que avaliam seu potencial químico e biológico. Assim, a aceitação das frutas pelos consumidores está principalmente relacionada às características sensoriais (sabor, cheiro, textura, consistência e aparência), devido ao fato de apresentarem uma composição muito complexa de constituintes voláteis diretamente envolvidos na qualidade do aroma e sabor, apresentando impactos odoríferos distintos para o consumidor. Para a identificação destas substâncias, várias técnicas são utilizadas, dentre as quais se destaca a microextração em fase sólida por headspace (SPME-HS) combinada à cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG-MS). No caso da espectrometria de massa (MS), a etapa de ionização é fundamental, por isso já foram desenvolvidas inovações com a técnica, como a ionização por *Paper spray* (PS), que permite a análise mais rápida e simples de substâncias em matrizes complexas. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo caracterizar frutos de diferentes acessos de *Myrciaria floribunda*, destacando principalmente a composição de substâncias voláteis, compostos fixos e ação antioxidante. Para tal, o trabalho foi dividido em três capítulos. O capítulo I objetivou otimizar as condições de extração (tempo, temperatura e agitação) por meio da microextração em fase sólida no modo *headspace* (HS-SPME) para a identificação dos compostos voláteis (COVs) de frutos de cambuí (AC132). Para tal, foram avaliadas e comparadas individualmente as fibras de SPME de poliacrilato (PA) e divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS). Observou-se que a fibra PA teve melhor desempenho, uma vez que extraiu maior número de COVs pertencentes a classe dos sesquiterpenos hidrocarbonetos à temperaturas superiores aos 85°C, durante um tempo de 26 min e sobre agitação de 79 rpm. O capítulo II teve como objetivo caracterizar os frutos de diferentes acessos de cambuí diferenciados pela sua coloração laranja (AC-67, AC-92, AC112, AC136, AC137, AC156), vermelha (AC132, AC153) e roxa (AC160) e determinar o perfil volátil a través da fibra PA por meio da SPME-HS/GC-MS. Para tal, foi determinado o peso do fruto (PS), peso da semente (PS), peso da polpa (PP), número de sementes (NS), diâmetro longitudinal (DL) e transversal (DT), formato, firmeza, teor de sólidos solúveis, acidez titulável, ratio e pH. Em geral, os frutos de cambuí caracterizaram-se por serem ácidos. Os frutos de coloração laranja (AC156) apresentaram maior rendimento de polpa, firmeza (AC136), sólidos solúveis (AC92) e ratio (AC137), já os frutos vermelhos foram os de maior peso e dimensões (AC132), enquanto os frutos roxos apresentaram baixos teores de acidez titulável (AC160). Quanto ao perfil volátil, os frutos apresentaram maior número de COVs pertencentes ao grupo dos sesquiterpenos, com destaque para os frutos de coloração laranja pois apresentaram os compostos patchouleno (32.9%), α -longipineno (24.9%), cariofileno (21.6% a 49.3%) e γ -selineno (11.3% a 16.3%) como constituintes majoritários. Por último, o capítulo III teve como objetivo caracterizar os frutos dos nove acessos de cambuí quanto a suas propriedades físico-químicas, compostos fenólicos, atividade antioxidante e análises dos compostos fixos através da espectrometria de massas (MS) com ionização por *paper spray* (PS). Para as análises físico-químicas dos frutos, foram utilizadas amostras de 128 frutos por acesso. Todos os acessos apresentaram de uma a duas sementes por fruto. Os acessos AC132 e AC156 apresentaram frutos com maior tamanho, enquanto os frutos do acesso AC137

apresentaram maior firmeza e atividade antioxidante (534.83 ± 137.68). Os frutos do acesso AC160 tiveram maior ratio e maior conteúdo de fenóis totais (279.01 ± 11.11). Quanto ao perfil químico dos frutos, foram identificados no modo de ionização positiva 32 compostos e 42 compostos no modo de ionização negativa, destacando-se assim os compostos pertencentes ao grupo dos flavonoides. Portanto, os frutos de cambuí apresentaram potencial para seu aproveitamento como alimento funcional, uma vez que houve relatos sobre os benefícios dos compostos bioativos à saúde.

Palavras-chave: cambuí, caracterização, atividade antioxidante, compostos bioativos, *Paper Spray*.

CHARACTERIZATION OF DIFFERENT ACCESSES OF *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg BY THE CHROMATOGRAPHIC PROFILE OF VOLATILES

ABSTRACT – Among the many native botanic families existing in Brazil, the Mirtaceae stand out for having a high economic potential, however, few are the explored species, as is the case of rumberry (*Myrciaria floribunda*). It is a native tree to the State of Alagoas, distributed in restingas areas, close to the South coastal region of the state. The fruits of this species have few studies that assess their chemical and biological potential. Thus, the acceptance of fruits by consumers is mainly related to sensory characteristics (taste, smell, texture, consistency and appearance), due to the fact that they present a very complex composition of volatile constituents directly involved in the quality of aroma and flavor, presenting odorous impacts for the consumer. For the identification of these substances, several techniques are used, among which stands out the solid phase microextraction by headspace (SPME-HS) combined with gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS). In the case of mass spectrometry (MS), the ionization stage is fundamental, which is why innovations with the technique have already been developed, such as ionization by Paper spray (PS), which allows the faster and simpler analysis of substances in complex matrices. In this context, the present work aimed at characterize fruits of different accessions of *Myrciaria floribunda*, highlighting mainly the composition of volatile substances, fixed compounds and antioxidant action. To this end, the work was divided into three chapters. Chapter I aimed to optimize the extraction conditions (time, temperature and agitation) by means of solid phase microextraction in headspace mode (HS-SPME) for the identification of volatile compounds (VOCs) from rumberry fruits (AC132). To this end, SPME fibers of polyacrylate (PA) and divinylbenzene / carboxen / polydimethylsiloxane (DVB / CAR / PDMS) were individually evaluated and compared. It was observed that the PA fiber had better performance, since it extracted a greater number of VOCs belonging to the class of hydrocarbon sesquiterpenes at temperatures above 85 ° C, for a time of 26 min and under agitation of 79 rpm. Chapter II aimed to characterize the fruits of different rumberry accessions differentiated by their orange (AC-67, AC-92, AC112, AC136, AC137, AC156), red (AC132, AC153) and purple (AC160) coloring and determine the volatile profile through the PA fiber through SPME-HS / GC-MS. For this, the fruit weight (PS), seed weight (PS), pulp weight (PP), number of seeds (NS), longitudinal (DL) and transversal (DT) diameter, shape, firmness, content was determined soluble solids, titratable acidity, ratio and pH. In general, rumberry fruits were characterized by being acidic. The orange-colored fruits (AC156) showed higher pulp yield, firmness (AC136), soluble solids (AC92) and ratio (AC137), while the red fruits were the ones with greater weight and dimensions (AC132), while the purple fruits presented low levels of titratable acidity (AC160). As for the volatile profile, the fruits present a greater number of VOCs belonging to the sesquiterpenes group, with an emphasis on the orange-colored fruits because they presented the compounds patchoulene (32.9%), α -longipinene (24.9%), karyophyllene (21.6% to 49.3 %) and γ -selinene (11.3% to 16.3%) as major constituents. Finally, chapter III aimed to characterize the fruits of the nine accessions of rumberry in terms of their physico-chemical properties, phenolic compounds, antioxidant activity and analysis of fixed compounds through mass spectrometry (MS) with ionization by paper spray (PS). For the physicochemical analysis of the fruits, samples of 128 fruits per access were used. All accessions presented from one to two seeds per fruit. The AC132 and AC156 accessions showed larger fruits, while the AC137 accessions showed greater firmness and antioxidant activity (534.83 ± 137.68). The AC160 access fruits had a higher ratio and a higher total phenol content (279.01 ± 11.11). As for the chemical profile of the fruits, 32 compounds and 42 compounds in the negative ionization mode were identified in the positive ionization

mode, thus highlighting the compounds belonging to the group of flavonoids. Therefore, the fruits of rumberry showed potential for their use as a functional food, since there were reports on the health benefits of bioactive compounds.

Key words: rumberry, characterization, antioxidant activity, bioactive compounds, *Paper Spray*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – <i>Myrciaria floribunda</i> (A) e ramos diferenciados pela coloração de seus frutos – laranja, vermelho e roxo (B)	20
Figura 2 – Procedimento SPME na extração e desorção de analitos no injetor de um cromatógrafo a gás.....	28
Figura 3 – Representação esquemática de um sistema de cromatógrafo a gás (GC)	30
Figura 4 – Esquema ilustrativo da técnica de ionização por <i>Paper Spray</i>	35

CAPÍTULO I - OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS

COMPOSTOS VOLÁTEIS DE (*Myrciaria floribunda* (H.West ex Willd) O.Berg).....

Figura 1 – Gráfico de Pareto das fibras PA (a) e DVB/CAR/PDMS (b), em relação a área parcial dos cromatogramas analisados dos frutos de Cambuí.	53
Figura 2 – Superfícies de Resposta e curvas de contorno obtidas do DCC para as variáveis temperatura e tempo de extração através da Fibra PA (a, c) e temperatura de extração e agitação através da Fibra DVB/CAR/PDMS (b, d).	54

CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA E PERFIL DE

COMPOSTOS VOLÁTEIS DE FRUTOS DE DIFERENTES ACESSOS DE *Myrciaria floribunda* ATRAVÉS DA FIBRA DE POLYACRILATO

Figura 1– Cromatograma gerado para os frutos de cambuí que obtiveram maior número de compostos voláteis semelhantes entre si. Acessos diferenciados pela coloração laranja (AC112), vermelha (AC132) e roxo (AC160).....	78
Figura 2 – Gráfico de <i>scores</i> do PCA obtido a partir das áreas cromatográficas dos monoterpenos e sesquiterpenos do perfil volátil de frutos de <i>Myrciaria floribunda</i> . a) PC1 vs PC2 b) PC1 vs PC3.	80
Figura 3 – Gráfico de <i>loadings</i> do PCA obtido a partir das áreas cromatográficas dos monoterpenos e sesquiterpenos do perfil volátil de frutos de <i>Myrciaria floribunda</i>	81
Figura 4 – Dendrograma da Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) dos diferentes acessos de cambuí, quanto ao perfil de compostos voláteis.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de antioxidantes de acordo com sua classificação. 22

CAPÍTULO I - OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE (*Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd) O. Berg)..... 44

Tabela 1 – Variáveis utilizadas no planejamento fatorial 2^3 com componente central para à otimização das condições de HS-SPME das substâncias voláteis do Cambuí. 50

Tabela 2 – Matriz do planejamento fatorial 2^3 e DCC em resposta ao somatório dos picos cromatográficos obtidos para cada fibra pelo método HS-SPME-GC-MS..... 52

Tabela 3 – Compostos voláteis detectados em frutos de cambuí, através da HS-SPME/GC-MS..... 56

CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA E PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE FRUTOS DE DIFERENTES ACESSOS DE *Myrciaria floribunda* ATRAVES DA FIBRA DE POLYACRILATO 64

Tabela 1 – Parâmetros físicos e físico-químicos dos nove acessos de cambuizeiro (*Myrciaria floribunda*), selecionados do Banco Ativo de Germoplasma do CECA/UFAL..... 72

Tabela 2 – Perfil volátil de frutos de *Myrciaria floribunda*, isolados pela fibra de Poliácrlato e SPME-HS/GC-MS..... 75

CAPÍTULO III - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ANÁLISES DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR PAPER SPRAY EM ACESSOS DE CAMBUÍ 88

Tabela 1 – Características físicas de frutos de nove acessos de *Myrciaria floribunda*, diferenciados pela sua coloração laranja, vermelha e roxa. 96

Tabela 2 – Características físico-químicas de frutos de nove acessos de *Myrciaria floribunda*, diferenciados pela sua coloração laranja, vermelha e roxa. 98

Tabela 3 – Valores médios e desvio padrão da atividade antioxidante de diferentes acessos de cambuizeiro, obtidos pelo método ABTS^{•+}. 101

Tabela 4 – Perfil químico dos íons identificados (-) PS-MS nos frutos de *Myrciaria floribunda*. 104

Tabela 5 – Perfil químico dos íons identificados (+) PS-MS nos frutos de *Myrciaria floribunda* 111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BAG	Banco Ativo de Germoplasma
BHA	Hidroxianisol butilado
BHT	Hidroxitolueno butilado
CAR/PDMS	Carboxen/polidimetilsiloxano
CAS	Identificador numérico exclusivo para compostos químicos
CECA	Centro de Ciências Agrárias
CFs	Compostos fenólicos
COVs	Compostos orgânicos voláteis
CW/ DVB	Carbowax/divinilbenzeno
CW/TPR	Carbowax-templated resin
DCC	Delineamento compostos central
DIC	Delineamento inteiramente casualizado
ECD	Detetor por captura de elétrons
EDTA	Etilenodiaminotetracético
ELCD, Hall	Detetor por condutividade eletrônica de hall
ESI	Ionização por Electrospray
eV	Electro volts
FDA	Food and Drug Administration
FID	Ionização em chama
FPD	Detetor fotométrico de chama
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
HCA	Análise de agrupamento hierárquico
IE	Impacto de elétrons
IQ	Ionização química
m/z	Razão massa/carga
M ⁺	Eletron
MALDI	Ionização e desadsorção laser assistida por matriz
MS	Espectrometria de massas
MS	Espectrometria de massas
NIST	National Institute of Standards and Technology

NPD	Detetor de nitrogênio e fósforo
PA	Poliacrilato
PCA	Análise multivariada de componentes principais
PDMS	Polidimetilsiloxano
PDMS/CAR	Polidimetilsiloxano/carboxen
PDMS/DVB	Polidimetilsiloxano/divinilbenzeno
PG	Galato de propila
PID	Detetor por fotoionização
PS	Ionização por Paper Spray
PTV	Vaporização com temperatura programada
RSI	Nível de similaridade
Q	Quádrupolo
rpm	Rotações por minuto
HS	Headspace
SPME	Microextração em fase sólida
TBHQ	Terc-butil hidroquinona
TCD	Detetor por condutividade térmica
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	16
2. REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1. Família Myrtaceae	17
2.1.1. <i>Myrciaria floribunda</i> (H.West ex Willd) O.Berg.....	18
2.2. Atividade antioxidante	20
2.3. Compostos fenólicos	24
2.4. Microextração em fase sólida-headspace (SPME-HS).....	26
2.5. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).....	29
2.6. Compostos orgânicos voláteis (VOC's).....	33
2.7. Ionização por <i>Paper Spray</i>	34
3. REFERENCIAS	36
CAPÍTULO I - OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE (<i>Myrciaria floribunda</i> (H.West ex Willd) O.Berg).....	44
INTRODUÇÃO.....	47
MATERIAL E MÉTODOS.....	49
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
CONCLUSÕES	60
REFERÊNCIAS	60
CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA E PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE FRUTOS DE DIFERENTES ACESSOS DE <i>Myrciaria floribunda</i> ATRAVES DA FIBRA DE POLYACRILATO	64
INTRODUÇÃO.....	65
MATERIAL E MÉTODOS.....	68
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
REFERÊNCIAS	84
CAPÍTULO III - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ANÁLISES DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR PAPER SPRAY EM ACESSOS DE CAMBUI	88
RESUMO	89
INTRODUÇÃO.....	91

MATERIAL E MÉTODOS.....	92
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	96
CONCLUSÕES	114
REFERÊNCIAS	115

1. INTRODUÇÃO GERAL

Devido a sua grande extensão territorial e principalmente às favoráveis condições climáticas, o Brasil é considerado um dos maiores produtores mundiais de fruteiras com aproximadamente dois milhões de hectares destinadas ao cultivo, concentrando sua maior produtividade nas regiões do Sul, Sudeste e Nordeste do país (IBGE, 2016; BRAZILIAN FRUIT, 2018).

Dentre as muitas espécies nativas existentes no Brasil, a família Myrtaceae destaca-se como uma das mais importantes dos neotrópicos, sendo uma das famílias mais complexas, pelo grande número de espécies assim como pelos poucos estudos taxonômicos existentes (SOUZA e LORENZI, 2005). No Brasil, a família abrange 23 gêneros e cerca de 1.034 espécies, ocupando a oitava posição em diversidade no Nordeste (SOBRAL e PROENÇA, 2006; BFG, 2015).

Muitas Myrtaceae apresentam um elevado valor econômico, como é o caso do eucalipto (*Eucalyptus spp*), utilizado na produção de madeira e produção de aromatizantes, e a goiabeira (*Psidium guajava*), apreciada principalmente pelas características de seus frutos, os quais podem ser consumidos tanto *in natura* quanto industrializados (CARVALHO JUNIOR et al., 2014).

No entanto, existem muitas outras mirtáceas nativas do Brasil que, assim como a goiabeira, também produzem frutos comestíveis. Entretanto, poucas são as espécies que têm sido exploradas em escala comercial e, quando exploradas, a produção é muito pequena e limitada a determinadas regiões, como é o caso da pitangueira (*Eugenia uniflora* L.), jabuticabeira (*Plinia spp.*), camu-camu (*Myrciaria dubia*) e mais recentemente o cambuí (*Myrciaria floribunda* O. Berg) entre outras (FRANZON et al., 2009).

Dentre as espécies mais difundidas do gênero *Myrciaria*, o camu-camu (*Myrciaria dubia*) vem se destacando por apresentar altos teores de ácido ascórbico em seus frutos. Porém, existem outras espécies, como a *Myrciaria floribunda*, que possuem potencial nutricional, farmacológico e ornamental, óleos essenciais nas folhas, flores e caules com atividades antimicrobianas, antitumorais e anticolinesterásica (APEL et al., 2006b; RAMOS et al., 2010; TIETBOHL et al., 2012). Além disso, os seus frutos podem ser consumidos ao natural ou processados. Todavia, pouco se sabe da composição química destes, pelo que seu conhecimento

pode contribuir a expansão do seu consumo, em virtude da demanda crescente por frutos tropicais com novas opções de sabores e aromas (JAARVERLD et al., 2014).

Assim, há à necessidade de estudar a espécie *Myrciaria floribunda*, devido aos poucos estudos sobre sua composição química, para o qual são utilizadas técnicas analíticas como a espectrometria de massas (MS), que acoplada a um cromatógrafo de gás (GC), permite maior seletividade na detecção e identificação dos compostos voláteis nos frutos. A técnica poder ser utilizada com diferentes métodos de ionização de ambiente, como o *paper spray* (PS), que requer pouco ou nenhum tratamento da amostra para a detecção dos seus compostos fixos. Diante o exposto, o presente estudo tem como objetivo caracterizar frutos de diversos acessos de *Myrciaria floribunda*, destacando principalmente a composição das substâncias voláteis, compostos fixos e ação antioxidante.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Família Myrtaceae

Inserida na ordem Myrtales, a família Myrtaceae é uma das maiores famílias de angiospermas, com 132 gêneros e 1561 espécies, ocupando a terceira posição como a família arbórea com maior riqueza de espécies (BEECH et al., 2017; WCSP, 2019). As Myrtaceae estão distribuídas principalmente na Austrália, América Tropical e Sudeste da Ásia, encontradas sobretudo em regiões tropicais e subtropicais, o que representa 1.32% do total de angiospermas conhecidas no mundo (TIETBOHL, 2014; VALLILO et al., 2005; WILSON et al., 2011; WILSON et al., 2005).

Antigamente a família Myrtaceae era dividida em duas subfamílias conhecidas como Myrtoideae e Leptospermoideae. A primeira caracterizada por seus frutos carnosos e com distribuição pantropical com maior concentração na América do Sul e a segunda por apresentar como características frutos secos, com ocorrência desde o sudeste da Austrália até o Pacífico, e com pouca ocorrência no Sul da África e Chile (WILSON et al., 2001; SOBRAL, 2003)

No entanto, estudos filogenéticos mostraram inconsistências nas características utilizadas para a distinção. Para tal, uma nova classificação da família foi proposta, dividindo Myrtaceae nas subfamílias Psiloxyleae com apenas duas tribos (Psiloxyleae e Heteropyxideae) e Myrtoideae com 15 tribos (Xanthostemoneae, Lophostemoneae, Osbornieae, Melaleuceae,

Kanieae, Backhousieae, Metrosidereae, Tristanieae, Syzygieae, Myrteae, Eucalypteae, Syncarpieae, Lindsayomyrteae, Leptospermeae e Chamelaucieae (WILSON et al., 2005).

No Brasil, a família Myrtaceae inclui 23 gêneros e aproximadamente 1034 espécies, das quais 707 são endêmicas, com domínios fitogeográficos na Mata Atlântica, Cerrado, Floresta Amazônica, Caatinga, Pampa e Pantanal, distribuídas geograficamente no Norte (Acre, Amazonas, Pará, Rondônia, Roraima, Tocantins), Nordeste (Alagoas, Bahia, Ceará, Maranhão, Pernambuco, Piauí, Rio Grande do Norte), Centro-Oeste (Distrito Federal, Goiás, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso), Sudeste (Espírito Santo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo) e Sul (Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina) do país (FLORA DO BRASIL 2020).

A Mata Atlântica abriga o maior número de espécies de angiospermas, com 15.001 espécies nativas, das quais 7.432 (49,5%), são endêmicas desse bioma, seguidas pelo Cerrado, com 12.097 espécies totais, sendo que 4.252 (35,1%) são endêmicas; Floresta Amazônica possui 11.896 espécies no total, com 1.900 (16%) espécies endêmicas; Caatinga, 4.657 espécies no total, sendo 913 (19,7%) endêmicas; Pampa, 1.685 espécies no total, com 102 (6,1%) endêmicas; e Pantanal com 1.277 espécies no total e 54 (4,2%) espécies endêmicas (BFG 2015).

No Nordeste, a família Myrtaceae é considerada uma das mais importantes botanicamente, uma vez que ocupa a oitava posição enquanto ao número de espécies. Apenas em 2015 foram registradas para o estado de Alagoas, 1.800 espécies de angiospermas, sendo 11 endêmicas da região (BFG, 2015).

Entre os diversos gêneros da família Myrtaceae que englobam fruteiras, apenas quatro (*Eugenia*, *Acca*, *Myrciaria* e *Psidium*) tem importância econômica. O gênero *Myrciaria* possui espécies distribuídas desde o México e Caribe até o norte da Argentina. No Brasil, principalmente na região sudeste ocorrem cerca de 30 espécies (LANDRUM e KAWASAKI, 1997). No gênero *Myrciaria* encontram-se as jabuticabas, com mais de uma dezena de espécies nativas de Centro-sul/Sudeste brasileiro, e o camu-camu nativo na região Noroeste da Amazônia brasileira, Peru, Venezuela e Colômbia (DONADIO et al., 2002).

2.1.1. *Myrciaria floribunda* (H.West ex Willd) O.Berg

A *Myrciaria floribunda* (H.West ex Willd) O.Berg, é uma espécie pertencente à família Myrtaceae. Trata-se de uma espécie com grande diversidade de ambientes, distribuída na América do Sul e América Central. No Brasil, pode ser encontrada desde o estado do Pará até o Rio Grande do Sul, na Amazônia, Caatinga, Cerrado e Mata Atlântica (LOURENÇO e

BARBOSA, 2012; SOBRAL et al., 2013). No bioma Mata Atlântica é encontrada principalmente em regiões litorâneas de restinga, sendo facilmente observada no Nordeste do país especificamente nos estados de Sergipe e Alagoas (SILVA, NASCIMENTO e MUNIZ., 2020).

É conhecida popularmente como: “camboim”, “jabuticabinha”, “murta”, “duque”, “goiabarana”, “camu-camu arbustivo”, “cambuí” e “araçazeiro”. Possui diversas sinônimas botânicas, tais como *Eugenia floribunda* H. West ex Willd., *Eugenia oneillii* Lundell, *Eugenia protracta* Steud., *Eugenia salzmannii* Benth., *Myrciaria mexicana* Lundell, *Myrciaria oneillii* (Lundell) I.M. Johnst., *Myrciaria protracta* (Steud.) O. Berg, *Myrciaria salzmannii* (Benth.) O. Berg, *Myrciaria uliginosa* O. Berg, *Myrciaria verticillata* O. Berg, *Myrciaria ciliolata* (Cambess) O. Berg e *Myrciaria tenuiramis* O. Berg (LORENZI, 2009).

O termo cambuí é de origem indígena e significa “folha que se desprende”, sendo uma designação comum de várias espécies inclusas nos gêneros *Myrcia* e *Myrciaria* (ARAÚJO et al., 2013). O cambuí distingue-se das demais Myrtaceae pelo conjunto das folhas de ápice longo-acuminado com inflorescências de eixo reduzido, do tipo cimosas, apresentam flores hermafroditas, com pétalas brancas e pequenas de até 6 flores e de superfície glabra (sem pelos). Floresce em setembro, com pico em novembro a dezembro, finalizando nos meses de janeiro a fevereiro, enquanto a frutificação ocorre de outubro a fevereiro-março, com pico em dezembro (LOURENÇO e BARBOSA, 2012; SANTOS, 2018). Em Alagoas e Sergipe costuma florescer e frutificar entre os meses de abril a junho quando da principal época de chuvas (LEMOS et al., 2018).

O cambuí é uma árvore de porte médio (com altura de 6-14 m), de copa arredondada, de tronco cilíndrico, de 30-40 cm de diâmetro revestida por casca lisa, descamando em placas finas que deixa o tronco manchado (LORENZI, 2009; LOURENÇO e BARBOSA, 2012).

Seus frutos são levemente ácidos, pequenas bagas elípticas brilhosas, carnosos e suculentos de coloração variada, desde o alaranjado até o vermelho escuro (Figura 1), podendo alcançar até 13 mm em diâmetro, possui casca bastante fina e, quando maduros são consumidos *in natura* ou industrializados, na forma de doces, geleias, sucos e fermentados (SOUZA e MORIM, 2008).

Os frutos do cambuizeiro caracterizam-se por possuir alto conteúdo de açúcares, e excelente teor de vitamina C, podendo chegar a $1.526 \text{ mg} \cdot 100^{-1}$ de polpa, além de serem ricos em compostos que têm ação antioxidante, como as antocianinas, carotenóides e flavonoides.

(CARVALHO et al., 2012; SANTOS, 2010). Sua polpa é succulenta, de sabor doce adstringente, a qual envolve de uma a duas sementes, utilizada principalmente processada na forma desidratada ou liofilizada (OLIVEIRA et al., 2018). A planta é rica em compostos fenólicos, principalmente em mycerina-3-galactósido, compostos de excelentes propriedades biológicas (antimicrobiano, anticolinesterasico, antitumoral e inseticida).

Figura 1 – *Myrciaria floribunda* (A) e ramos diferenciados pela coloração de seus frutos – laranja, vermelho e roxo (B).

A)



B)



Fonte: Autor, 2021.

O cambuizeiro também apresenta relevância na sua composição química, especificamente nos óleos essenciais das folhas, flores e caules (TIETBOHL et al., 2017). De acordo com Apel et al. (2006a), o óleo essencial das folhas de *M. floribunda* apresentam atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* e efeito citotóxico em células de glioblastoma. Contudo, Tietbohl et al. (2012), demonstrou que o óleo essencial das folhas, flores e caule possui atividade anticolinesterase, a qual está atribuída a presença do monoterpene oxigenado 1,8-cineol.

2.2. Atividade antioxidante

Os antioxidantes são agentes responsáveis pela inibição e redução das lesões causadas pelos radicais livres nas células. Esses agentes que protegem as células contra os efeitos dos radicais livres são classificados em antioxidantes enzimáticos e não enzimáticos (BIANCHI e ANTUNES, 1999).

Os antioxidantes enzimáticos, podem ser definidos como qualquer substância que, mesmo presente em baixas concentrações quando comparada à do substrato oxidável, retardam significativamente ou inibem a oxidação do substrato (BARREIROS et al., 2006; SOUSA et al., 2007). Dentre os antioxidantes enzimáticos, destacam-se as superóxidos dismutases, consideradas como a linha de frente de defesa antioxidante, embora possam exibir atividade peroxidásica, na presença de excesso de H_2O_2 ; destacam-se também a catalase e as glutationas peroxidases, encarregadas de reduzir peróxidos geradores de radicais $\cdot OH$ e $\cdot OR$, respectivamente (VASCONCELOS et al., 2007).

Quanto aos antioxidantes não enzimáticos destacam-se a vitamina E (tocoferol), vitamina C (ácido ascórbico), β -caroteno e vitamina A (retinol), flavonoides, tiols, coenzima Q10, ácido úrico, heat shock proteins (HSP90), ferritina, albumina, ceruloplasmina e bilirrubina (FINAUD; LAC; FILAIRE, 2006).

De acordo ao seu mecanismo de ação, Ramalho e Jorge (2006) classificaram aos antioxidantes em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos. Já Moreira e Mancini Filho (2004) os dividem em duas classes: com atividade enzimática e sem atividade enzimática.

Os antioxidantes primários ou sem atividade enzimática são compostos fenólicos que interagem com os radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação de oxidação doando átomos de hidrogênio de suas moléculas, interrompendo a reação de cadeia (RAMALHO e JORGE, 2006; SELANI, 2010).

Os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que podem aumentar ou recuperar a atividade dos antioxidantes primários quando utilizados em combinação adequada com eles. Os antioxidantes sinérgicos podem ser compostos orgânicos e inorgânicos e, geralmente, têm carácter ácido. Neste grupo incluem os ácidos cítricos fosfórico e ascórbico e os fosfatídeos (GUNSTONE e NORRIS, 1983).

Os removedores de oxigênio são compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio, através de reações químicas estáveis tornando-os indisponíveis para atuação como propagadores da autooxidação. O ácido ascórbico, seus isômeros e seus derivados são os melhores exemplos desse grupo, atuando como sinergistas na regeneração dos antioxidantes primários (BAILEY, 1996; BELITZ e GROSCH, 1988).

Os biológicos incluem várias enzimas, como glucose oxidase, superóxido dismutase e catalase. Estas substâncias que podem remover o oxigênio ou alguns compostos reativos ao

sistema de reação. Os agentes quelantes ou sequestrantes promovem a ação de complexação com íons metálicos, como ferro e cobre que catalisam a oxidação lipídica. Exemplos mais comuns de agentes quelantes são o ácido cítrico e seu éster de monoglicerídeo, lipofílico, o ácido fosfórico e seus derivados polifosfatos e o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) (BAILEY, 1996; KOLEVA et al., 2002).

Por último, os antioxidantes mistos incluem compostos de plantas e animais que têm sido amplamente estudados como antioxidantes em alimentos, os quais têm atuação semelhante aos antioxidantes primários. Entre eles estão várias proteínas hidrolisadas, flavonoides e derivados de ácido cinâmico (ácido caféico) (RAMALHO e JORGE, 2006).

Na indústria alimentar, os antioxidantes são compostos utilizados com a finalidade de inibir o retardar a oxidação lipídica dos alimentos. Segundo a FDA (*Food and Drug Administration*) são substâncias empregadas para preservar alimentos por meio do retardamento da deterioração, rancidez e descoloração decorrentes da autooxidação (SELANI, 2010).

Assim, a indústria alimentar classifica aos antioxidantes em duas classes: sintéticos ou naturais (Tabela 1), incluídas também no grupo dos não enzimáticos (MOREIRA e MANCINI-FILHO, 2004).

Tabela 1 – Tipos de antioxidantes de acordo com sua classificação.

Classificação	Antioxidante
Primários	BHA, BHT, TBHQ, PG, tocoferóis
Removedores de oxigênio	Ácido ascórbico e seus isômeros (ex. eritorbato de sódio)
Biológicos	PG, tocoferóis e enzimas: glucose oxidase, superóxido dismutase e catalases
Quelantes/sequestrantes	Ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA)
Mistos	Proteínas hidrolisadas, flavonoides e derivados de ácido cinâmico
Sintéticos	BHA, BHT, TBHQ e PG
Naturais	Tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas como: sementes de uva, alecrim, romã, mate e chá verde

Fonte: Ramalho; Jorge (2006); Pires (2014)

Os antioxidantes sintéticos contêm compostos fenólicos com substitutos alquilas, enquanto os antioxidantes naturais podem ser diversos compostos como, compostos fenólicos, quinonas e lactonas (MARTÍNEZ-TOMÉ et al., 2001).

Os antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos são BHA (hidroxianisol butilado), BHT (hidroxitolueno butilado), TBHQ (terc-butil hidroquinona), e PG (galato de propila). Apesar de serem muito efetivos e estáveis, os antioxidantes sintéticos apresentam uso restrito em muitos países devido à possibilidade de causarem efeitos indesejáveis em enzimas de vários órgãos humanos, assim como serem prejudiciais à saúde (TIVERON, 2010).

Entre os órgãos competentes de diferentes países existe a preocupação na quantidade diária de ingesta dos diversos produtos alimentícios pelos consumidores, pois a maioria deles são produtos industrializados. Dessa forma, há um grande interesse em encontrar alimentos naturais com antioxidantes provenientes de várias fontes vegetais, pois são mais seguros à saúde, além de ter a vantagem de não necessitarem de extensos testes de segurança antes da sua aplicação (HUANG et al., 2011).

Dentre os antioxidantes naturais, destacam-se a vitamina E, o ácido ascórbico, os carotenóides e principalmente os compostos fenólicos, os quais são os antioxidantes mais abundantes da dieta humana (CERQUEIRA; MEDEIROS; AUGUSTO, 2007).

A vitamina E é considerada um antioxidante e faz parte da composição dos óleos vegetais e encontra-se na natureza de quatro formas diferentes: α , β , γ , δ -tocoferol, sendo o α -tocoferol o antioxidante mais abundante. Atua na etapa da propagação e terminação da oxidação lipídica, reagindo com os radicais livres e/ou sequestrando a molécula de oxigênio (RAMALHO e JORGE, 2006).

O ácido ascórbico, assim como os ácidos cítrico e fítico, atuam na oxidação lipídica como agentes quelantes ou sequestrantes e são considerados antioxidantes secundários (BIANCHI; ANTUNES, 1999).

Os carotenoides são isoprenóides geralmente constituídos por 8 unidades de isoprenos. São sintetizados em plantas, distribuídos amplamente na natureza e responsáveis pela coloração de frutas e hortaliças. O β -caroteno é o mais importante precursor da vitamina A. As xantofilas, astaxantina, cantaxantina, luteína, zeaxantina também são responsáveis dos carotenoides (CERQUEIRA; MEDEIROS; AUGUSTO, 2007; FRASER e BRAMLEY, 2004).

Os compostos fenólicos têm recebido grande importância nos últimos anos, pois em frutas, cereais e outros vegetais apresentam atividade antioxidante. São caracterizados por uma estrutura aromática, com uma ou mais hidroxilas como grupos funcionais. Estes grupos podem ser substituídos por ésteres, ésteres metílicos e glicosídeos (MORAES-DE-SOUZA, 2007). São facilmente oxidáveis, tanto por meio de enzimas vegetais específicas quanto por influência de metais, luz, calor ou meio alcalino, ocasionando o escurecimento de soluções ou compostos isolados (SIMÕES, 2001). São considerados um dos grupos de compostos bioativos responsáveis pelos efeitos benéficos à saúde (MONTEIRO et al., 2007; MOLLER e LOFT, 2006).

Contudo, o interesse na pesquisa por novos antioxidantes naturais tem aumentado nos últimos anos, levando às indústrias de alimentos, de cosméticos química e farmacêuticas a ter maior atenção em novas fontes de antioxidantes naturais, pois estes servem de substitutos dos antioxidantes sintéticos (CONEGLIAN et al., 2011).

2.3.Compostos fenólicos

Os CFs, também designados de polifenóis, são produtos aromáticos que compreendem um dos grupos de substâncias mais importantes e diversificados pertencentes ao metabolismo secundário dos vegetais, com mais de 8000 estruturas conhecidas que podem ser divididas em várias classes de acordo com o esqueleto carbônico dos fitoquímicos (BRAVO, 1998; BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006; MELO et al., 2008; HAMINIUK et al., 2012).

Estas substâncias são sintetizadas durante as fases de desenvolvimento das plantas e sobre condições de estresse, como mudanças de temperatura, níveis de luz, ferimentos, infecções, radiações UV, injúrias, proteção contra predadores e patógenos, entre outra, além de contribuírem significativamente nas características organolépticas das frutas e dos vegetais (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006; HAMINIUK et al., 2012; GUTIÉRREZ-GRIJALVA et al., 2017).

O termo “fenólicos” engloba um grupo superabundante e diversificado de compostos químicos, que são subdivididos de acordo com o número de subunidades de fenol presentes na molécula, classificados entre polifenóis e fenóis simples (GIADA, 2013). Estruturalmente, os CFs são substâncias que compreendem pelo menos um anel aromático com um ou mais grupos

hidroxilas ligados, apresentando estruturas que podem variar de uma molécula simples (ácidos fenólicos, flavonóides) até compostos altamente polimerizados (ligninas e taninos) (VELDERRAIN-RODRÍGUEZ et al., 2014; LIN et al., 2016).

De acordo com a quantidade e a disposição de seus átomos de carbono, os CFs podem ser encontrados conjugados a moléculas de açúcar e/ou ácidos orgânicos, sendo assim, os flavonoides e não flavonoides, as principais classes de compostos fenólicos (DAI e MUMPER, 2010).

Os flavonoides correspondem à classe fenólica mais importante e variada de produtos de origem vegetal, estando presentes especialmente nas folhas e frutos das plantas, exercendo maior expressão na pigmentação destas. Quimicamente são compostos que possuem um esqueleto de 15 carbonos e dois anéis aromáticos unidos por três carbonos. Suas principais subclasses são os flavonóis, flavonas, flavan-3-óis (catequinas e epicatequinas), antocianidinas, flavononas e isoflavonas. Já, os não flavonoides abrangem os ácidos fenólicos (ácido gálico e elágico) e os taninos (condensados como as proantocianidinas e hidrolisáveis que incluem os elagitaninos) (CROZIER; JAGANATH; CLIFFORD, 2009; SCALBERT e WILLIAMSON, 2000; STRACK, 1997).

Os ácidos fenólicos são metabolitos secundários distribuídos por todo o reino vegetal, representando a terça parte do restante dos polifenóis alimentares. São divididos em dois subgrupos: ácido benzóico e derivados do ácido cinâmico, diferenciados pelo número e localização dos grupos hidroxilas no anel aromático (HAMINIUK et al., 2012; KHODDAMI et al., 2013). Os taninos por sua vez, são polímeros fenólicos solúveis em água e solventes orgânicos amplamente distribuídos no reino vegetal, podendo ser encontrado de forma variada (teor e tipo) nas raízes, no lenho, na casca, nas folhas, nos frutos, nas sementes e na seiva das plantas (BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO, 2008).

Os CFs são parcialmente responsáveis pelas qualidades sensoriais e nutricionais dos alimentos, conferindo a estes sabores amargos ou adstringentes, os quais contribuem para o desenvolvimento da cor e odor, assim como promover a estabilidade oxidativa do produto alimentício, o que é de grande interesse para os produtores, processadores e consumidores, pois a oxidação deles no processamento e armazenamento pode ocasionar características indesejáveis aos alimentos (NACZK e SHAHIDI, 2004).

Contudo, nos últimos anos estes compostos têm despertado maior interesse devido aos seus efeitos benéficos para a saúde humana, pois além da sua elevada capacidade antioxidante

podem apresentar propriedades anticarcinogénicas e anti-mutagénicas (HAMINIUK et al., 2012; VELDERRAIN-RODRÍGUEZ et al., 2014; GUTIÉRREZ-GRIJALVA e CASTILLO, 2016; MAKHAFOLA et al., 2016).

Estudos revelam que os CFs são importantes constituintes dietéticos, pois o consumo destes por meio da dieta associa-se a um risco reduzido de doenças crônicas não transmissíveis, como doenças cardiovasculares, neurodegenerativas como o Alzheimer, certos tipos de câncer, diabetes tipo 2 e osteoporose, devido a sua alta capacidade antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana e antiproliferativa, confirmando assim sua importância para a saúde humana pois consumo regular destes compostos pode contribuir na prevenção de doenças (VELDERRAIN-RODRÍGUEZ et al., 2014; GUTIÉRREZ-GRIJALVA et al., 2016).

Outros estudos associam o aumento do consumo de frutas e vegetais, com o menor risco de doenças cardiovasculares (HELENO et al., 2015; KAR et al., 2009; NÖTHLINGS et al., 2008). As frutas, principalmente as de cor vermelho/azul, são as fontes de fenólicos mais importantes, especialmente se for frutas tropicais, como é o caso das Myrtaceae, sendo os gêneros *Psidium*, *Myrciaria*, *Eugenia*, *Syzygium* e *Feijoa* ou *Acca* os mais estudados devido à presença de compostos bioativos atribuídos à muitas funções vantajosas para à saúde (DEGÁSPARI e WASZCZYNSKY, 2004; DUARTE e PAULL, 2015).

Avaliando o resíduo industrial de frutas frescas e secas de camu-camu (*Myrciaria dubia* HBK McVaugh), Azevedo et al. (2014) observaram que este resíduo apresenta quantidade significativa de CFs, como antocianinas, proantocianidinas, carotenoides e flavonoides importantes. Por sua vez, Alezandro et al. (2013) observaram quantidades mais elevadas de polifenóis em jaboticaba (*Plinia cauliflora* (Mart.) Kuasel; *Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg; *M. cauliflora* (Mart.) O. Berg), sendo a casca mais rica em flavonoides, quantidade que vai depender segundo o estado de maturação da fruta (GONÇALVES et al., 2010; RUFINO et al., 2010; MYODA et al., 2010; REYNERTSON et al., 2008; CHIRINOS et al., 2010; ZANATTA et al., 2005).

2.4. Microextração em fase sólida-headspace (SPME-HS)

Dentre as técnicas de preparo de amostras, merece destaque a microextração em fase sólida, (SPME, do inglês solid phase microextraction). A SPME é uma técnica simples e rápida que integra amostragem, extração, pré-concentração e introdução da amostra no sistema

cromatográfico em uma única etapa, além disso, o custo de extração é relativamente baixo. A técnica foi desenvolvida em 1990 por J. Pawliszyn e colaboradores, na Universidade de Waterloo, em Ontário, no Canadá (MOHAMMADI; YAMINI; ALIZADEH, 2005; ARTHUR PAWLISZYN, 1990; PAWLISZYN, 1997).

A SPME baseia-se na extração e concentração rápida de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis sem a utilização de solventes orgânicos. Este tipo de extração envolve a adsorção/absorção de analitos presentes numa matriz aquosa para uma fibra de sílica fundida ou fibra recoberta com polímero não volátil (equilíbrio de adsorção e partição, respectivamente) revestida por uma camada polimérica (fase estacionária) com sua subsequente dessorção imediatamente antes da análise cromatográfica (NASCIMENTO et al., 2018; ALMEIDA et al., 2004; KATAOKA; LORD; PAWLISZYN, 2000).

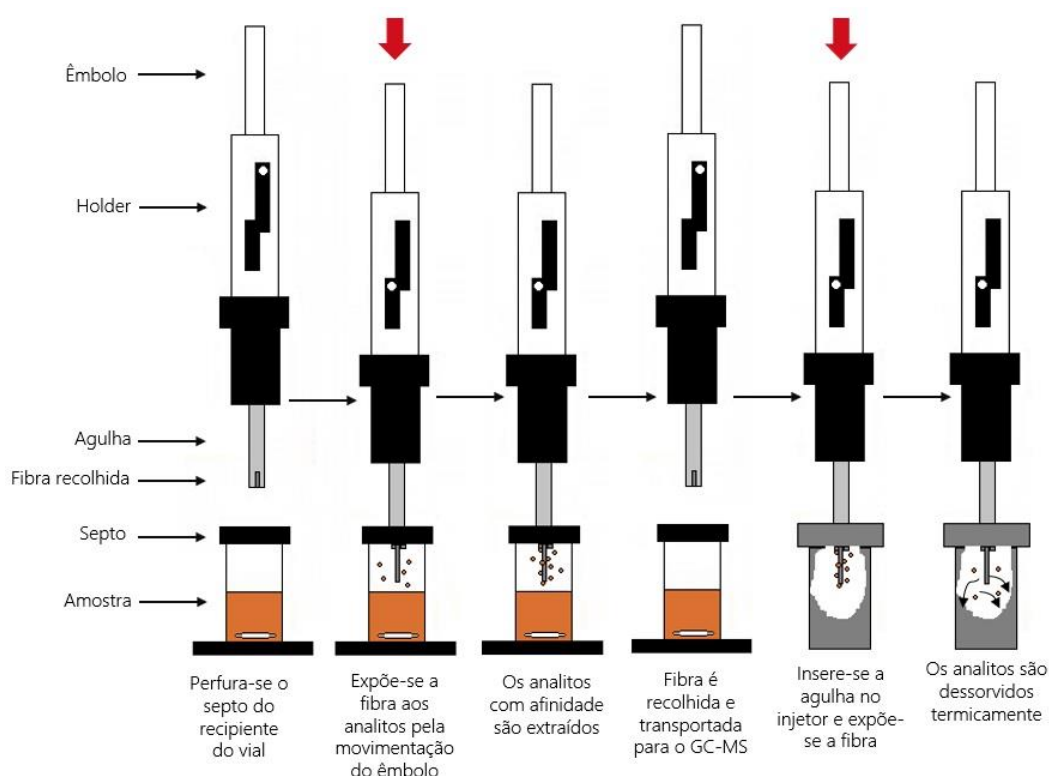
A fibra de sílica é um filamento capilar que fica protegida no interior de uma agulha oca (tubo hipodérmico retrátil), adaptada em um dispositivo especial denominado de *holder*. O *holder* é um equipamento robusto utilizado em inúmeras análises, o qual apresenta a forma de uma seringa. Na extremidade oposta do dispositivo, existe uma espécie de parafuso (hub), que é usado para conectar a fibra ao equipamento (*holder*), possuindo uma cor específica para cada tipo de revestimento de fibra (KATAOKA; LORD; PAWLISZYN, 2000; VALENTE e AUGUSTO, 2000). A fibra de sílica pode ser substituída por outros tipos de polímeros ou por motivos de desgaste, de acordo com as características físico-químicas do(s) analito(s)-alvo, já à altura da agulha pode ser ajustada de acordo com a finalidade ou com o local onde será inserida (ALMEIDA et al., 2004; VALENTE e AUGUSTO, 2000).

O processo SPME é muito simples. A fibra é exposta pela movimentação de um êmbolo na matriz da amostra, onde é estabelecido um equilíbrio dos analitos entre a matriz da amostra e a fibra. A extração dos analitos é feita no modo *headspace*, onde a fibra não entra em contato direto com a matriz analisada, isto permite que a fibra não seja danificada, com a adsorção de compostos que não seriam termicamente dessorvidos quando a fibra fosse exposta no cromatógrafo. Este tipo de extração consiste em um recipiente (*vial*) lacrado com septo (geralmente feito de silicone), onde a amostra é armazenada (NASCIMENTO et al., 2018; VICHI et al., 2003).

Em seguida, é perfurado o septo do recipiente com a agulha do *holder*, e o êmbolo do equipamento é pressionado para expor a fibra diretamente na matriz da amostra (ALPENDURADA, 2000; ALMEIDA et al., 2004). A seguir, os analitos da amostra são

concentrados no revestimento polimérico da fibra, através de um processo de adsorção. Após um determinado tempo de exposição da amostra, a fibra é retraída para o inferior da seringa e a agulha retirada do recipiente. Posteriormente, a agulha do *holder* é inserida no injetor do cromatógrafo a gás e a fibra é exposta novamente, sendo os analitos dessorvidos em virtude da alta temperatura e conduzidos pelo gás de arraste até a coluna cromatográfica. O procedimento descrito pode ser observado na Figura 2 (NASCIMENTO et al., 2018).

Figura 2 – Procedimento SPME na extração e dessorção de analitos no injetor de um cromatógrafo a gás.



Fonte: Nascimento et al., 2018.

Para melhorar a eficiência da extração e otimização da SPME é necessário fazer uma boa escolha da fibra. Atualmente, estão disponíveis no mercado, fibras com revestimentos, espessuras e polaridades, específicas para a extração de determinadas classes de compostos (VAS e VÉKEY, 2004). Dentre as fibras mais utilizadas distinguem-se o polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB), carbowax/divinilbenzeno (CW/ DVB), carboxen/polidimetilsiloxano (CAR/PDMS), divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) carbowax-templated resin

(CW/TPR) e polidimetilsiloxano-carboxen (PDMS /CAR) (VAS e VÉKEY, 2004; NASCIMENTO et al., 2018).

Além do revestimento da fibra e modo de operação, devem ser consideradas as condições de dessorção (tempo e temperatura), tempo de extração, temperatura de extração, velocidade de agitação, volume de amostra, assim como o volume do *headspace* (GARCÍA et al, 2016; GARCIA, et al, 2019; SILVA, 2019). Uma das principais vantagens do método SPME-HS é a rápida e fácil utilização e a diminuição no tempo do preparo das mostras, além das fibras serem reutilizáveis, contudo, dependeram do tipo de aplicação a que estão sujeitas, da complexidade da matriz da amostra e das condições experimentais, podendo ter maior rendimento através do seu condicionamento (VAS e VÉKEY, 2004).

2.5.Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)

A cromatografia, derivada das palavras gregas $\chi\rho\acute{o}\mu\alpha$: chroma (cor) e $\gamma\rho\alpha\phi\epsilon\iota\nu$: grafein (escrita). É uma técnica de separação no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gás), que se move em uma direção definida (NASCIMENTO et al., 2018). A partir da década de 50 a cromatografia teve destaque, sendo introduzida em 1952 por Synger e Martin por seus trabalhos de invenção da cromatografia de partição (JAMES; MARTIN, 1952).

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica de “Cromatografia a Gás”, “Cromatografia em Fase Gasosa” ou, simplesmente, “Cromatografia Gasosa” (COLLINS, 1997). A cromatografia gasosa (GC) é uma das técnicas mais utilizadas em análises qualitativas e quantitativas, permitindo o estudo de compostos orgânicos voláteis (COVs), semi-voláteis, e simultaneamente não termolábeis. Em 1970, a GC foi dividida em líquida (fase móvel = líquido) e gasosa (fase móvel = gás), onde a fase móvel pode ser um gás (hélio, hidrogênio ou nitrogênio), enquanto a fase estacionária é um líquido de elevado ponto de ebulição que envolve o material sólido inerte (ARAÚJO, 2004).

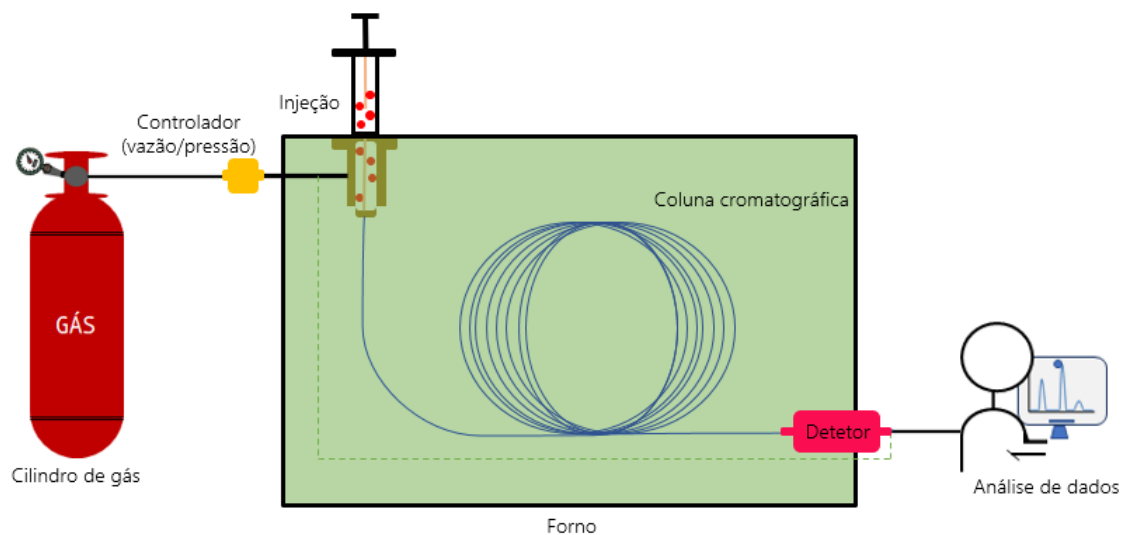
Na GC a fase móvel (gás) serve apenas para arrastar os analitos pela coluna cromatográfica, devido a que não interage com a amostra pois apenas eluirá por uma fase estacionária sólida ou líquida, classificando a GC em dois tipos: cromatografia gás-sólido e cromatografia gás-líquido (BONATO, 2006; PERES, 2002).

Na cromatografia gás-sólido há maior efetividade na separação dos analitos devido à interação individual de cada componente da mistura com a fase estacionária. A interação dos analitos se dá através da similaridade com os componentes da fase estacionária, assim como com a temperatura em que cada componente passa para a fase gasosa. Já na cromatografia gás-líquido, o gás passa por uma coluna com um líquido de alta viscosidade revestindo as suas paredes internas (NASCIMENTO et al., 2018).

Os principais componentes de um cromatógrafo a gás são: sistema de injeção, cilindro de gás, coluna cromatográfica, forno, detetor e sistema de aquisição de dados (Figura 3). O gás de arraste deve ser de alta pureza, inerte e adequado ao tipo de detetor. O detetor possui boa estabilidade, sensibilidade adequada, reprodutibilidade, tempo de resposta curta e facilidade de utilização. O fluxo de gás de arraste é controlado por válvulas de medição de gás, o qual varia segundo o tipo de coluna (empacotadas ou capilares) (NASCIMENTO et al., 2018).

Os tipos de injeção da amostra são diversos, sendo que os mais utilizados operam por vaporização com temperatura programada (PTV) ou por vaporização isotérmica com ou sem repartição de fluxo (*split/splitless*) (AQUINO NETO e CARDOSO, 1989).

Figura 3 – Representação esquemática de um sistema de cromatógrafo a gás (GC).



Fonte: Autor, 2021.

Na injeção PTV são introduzidos grandes volumes de amostra proporcionando grande sensibilidade. Na vaporização isotérmica no modo *splitless* toda a amostra injetada é introduzida na coluna, a diferença do modo *split*, onde a amostra após ser vaporizada é dividida

em duas frações, onde a menor entra na coluna e a maior é eliminada. O sistema injeção pode ser automático ou manual (AQUINO NETO e CARDOSO, 1989).

No que se refere a coluna, esta é classificada em recheadas (empacotada) ou capilar e é escolhida de acordo as propriedades do analito (polaridade, peso molecular, volatilidade e quantidade de analitos) presentes na amostra. As colunas recheadas são confeccionadas com aço inoxidável ou vidro e utilizam um fluxo entre 25 e 150 mL/min, enquanto as colunas capilares podem ser fabricadas com vidro, aço inoxidável ou sílica fundida (SiO₂) e utilizam fluxo de 1 a 25 mL/min, contudo, as colunas capilares são mais rápidas e eficientes, proporcionando melhor resolução, sensibilidade e menor tempo de análise, quando comparadas com as recheadas (SKOOG et al., 2008; NASCIMENTO et al., 2018).

O comprimento das colunas pode variar entre 2 e 100 m, onde o diâmetro interno pode chegar a medir de 0,10 a 0,75 mm. Dentro do forno, as colunas são encontradas enroladas em bombinas com diâmetros de 10 a 30 cm, sendo a temperatura do forno quem permitirá a separação dos compostos, podendo ocorrer em temperatura isotérmica (temperatura constante) ou por gradiente de temperatura (rampa de temperatura) (SKOOG et al., 2008).

Referente aos detetores, estes estão localizados após a coluna cromatográfica e tem como função principal detectar constituintes da mistura após a separação na coluna que estão presentes no gás eluente. Suas principais características são sensibilidade adequada, boa estabilidade e reprodutibilidade, tempo de resposta curta e facilidade de utilização. Portanto, o uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação dessas substâncias, gerando como resposta o cromatograma (SKOOG et al., 2008; COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Existem diversos tipos de detetores, dentre os que se destacam o detetor por ionização em chama (FID); detetor por condutividade térmica (TCD); detetor por captura de elétrons (ECD); detetor de nitrogênio e fósforo (NPD); detetor por fotoionização (PID); detetor fotométrico de chama (FPD); detetor por condutividade eletrônica de hall (ELCD, Hall) e detetor por espectrometria de massas (DEM ou MS), entre outros (NASCIMENTO et al., 2018).

O acoplamento de duas técnicas analíticas, chamadas também de técnica hifenada, dão resultado a uma técnica mais rápida e eficaz quando comparadas com as técnicas convencionais, pois as técnicas hifenadas requerem de quantidades menores de amostras. A hifenação da GC x MS permite a separação e a elucidação dos mais diversos tipos de misturas, sem utilização de padrões da amostra para identificação, estes sendo apenas necessários para a quantificação

(RODRIGUES et al., 2006). Além disso, o acoplamento das técnicas oferece fácil operação, sensibilidade mais alta, rapidez na análise e excelentes resultados quantitativos e qualitativos, assim como custo moderado (NASCIMENTO et al., 2018).

O MS é constituído geralmente de três partes fundamentais: fonte de ionização, detetor e analisador. Na fonte de ionização a amostra a analisar é introduzida, transferindo os íons para o analisador do MS, logo são separados de acordo com a razão massa/carga (m/z), mediante a ruptura das moléculas em fragmentos devido a um alto potencial aplicado geralmente 70 eV e, em seguida, transferidos ao detetor (WILSON e WALTER, 2010).

O detetor monitora e amplifica a corrente de íons, transmitido o sinal para o sistema de dados, onde serão registrados na forma de espectros de massas (valores m/z dos íons) em função da sua intensidade, e posteriormente comparados com o banco de dados (biblioteca). A biblioteca permite a identificação da estrutura pela comparação entre os espectros do analito e o banco de dados, gerando uma probabilidade de confirmação da identidade do composto (NASCIMENTO et al., 2018; WILSON e WALTER, 2010).

No GC-MS são empregados diversos métodos de ionização, isto de acordo com a sua volatilidade e estabilidade térmica. Dentre os métodos mais utilizadas são a ionização por impacto de elétrons (IE), a ionização química (IQ), a ionização e desadsorção laser assistida por matriz (MALDI), e a ionização por electrospray (ESI) (NASCIMENTO et al., 2018; SKOOG et al., 2007).

O método IE é a técnica mais utilizada na produção de íons para GC-MS. Na IE o analito é bombardeado com elétrons de alta energia (70 eV), absorvendo esta energia para logo ser ionizado pela remoção de um único elétron (M^+). Neste processo o gasto de energia é de 10 eV, obtendo a fragmentação dos analitos com o restante da energia (CHIARADIA et al., 2008; WILSON e WALTER, 2010).

Com respeito aos analisadores de massas, os mais comuns são o quadrupolo (Q) e armadilha de íons (ion trap -IT), mas também existem os analisadores: tempo de voo (TOF), setor eletrostático (E) e setor magnético (B), ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR) (SKOOG et al., 2007). O acoplamento do MS a um sistema cromatográfico tem a vantagem de responder a todos os compostos voláteis e semi-voláteis. Geralmente, o espectrômetro de massas é utilizado em duas formas: no modo varredura completa (*Full Scan*) e monitoramento seletivo de íons (SIM) (NASCIMENTO et al., 2018)

Na detecção por varredura (*Full Scan*), a aquisição contínua do espectro total de massas é programada de forma a analisar todas as massas do seu espectro de operação ou dentro de uma faixa determinada de m/z ., permitindo a identificação de compostos em amostras desconhecidas mediante a biblioteca de referência (NIST e Wiley Mass Spectral Library). Já o modo SIM, permite elevada sensibilidade e seletividade na MS apenas para determinados analitos, sendo selecionados fragmentos de maior intensidade e monitorados em intervalos próximos ao tempo de retenção do composto, aumentando a resposta do detector (NASCIMENTO et al., 2018; HARRIS, 2012; SKOOG et al., 2007).

2.6. Compostos orgânicos voláteis (VOC's)

Os Compostos Orgânicos Voláteis ou do inglês “Volatile Organic Compounds”, representados pela sigla VOC's, são todos aqueles compostos que possuem carbono na composição e temperatura de ebulição entre 50 e 260°C. Estes compostos são responsáveis pela formação do aroma e sabor característico de um alimento, exercendo grande influência sobre a qualidade sensorial do produto, como sabor, odor, textura/consistência e aparência (SILVA e CENDES, 2007).

O sabor é uma característica predominante na aceitação final do produto, é uma resposta integrada às sensações do gosto e do aroma. O gosto é atribuído aos compostos não voláteis presentes nos alimentos, que determinam os gostos básicos (doce, salgado, azedo e amargo). Já o aroma é bem mais complexo e deve-se a dezenas ou centenas de substâncias voláteis, representados por várias classes químicas, incluindo os ésteres, alcoóis, aldeídos, cetonas, terpenos, entre outros. Estas substâncias são termolábeis com propriedades físico-químicas diferentes e, nos alimentos encontram-se presentes em quantidades extremamente diminutas (FRANCO e JANZANTTI, 2003; FRANCO; RODRIGUEZ-AMAYA; LAÇAS, 2004).

A percepção do aroma depende do impacto de cada um desses compostos, mas geralmente é o balanço global entre eles. Nenhum constituinte individual é totalmente responsável pelo aroma característico de uma determinada matriz, mas em alguns produtos existem um ou mais componentes que, sozinhos, lembram a qualidade característica de seu aroma, e são chamados de compostos carácter-impacto. Os demais compostos necessários para se obter o sabor pleno são chamados de compostos constituintes (FRANCO, 2003).

De forma geral, os frutos apresentam uma composição bastante complexa de constituintes voláteis. Frutas que são pouco conhecidas fora dos trópicos apresentam frequentemente importância regional, mas a demanda por sabores novos e exóticos tem atraído a atenção das indústrias dos aromas para caracterização dos compostos voláteis de novas frutas. 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 (FRANCO, 2003).

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., 2011; SOUZA GALVÃO et al., 2011).

2.7. Ionização por *Paper Spray*

Nos últimos anos, a espectrometria de massas com ionização por *Paper Spray* (PS-MS) tem se destacado muito por ser uma técnica rápida, altamente sensível, seletiva e capaz de analisar compostos presentes em misturas complexas de uma forma simples e direta, com o mínimo ou nenhum preparo de amostras, isto, sem comprometer a confiabilidade e qualidade dos resultados obtidos. A ionização por *Paper Spray* foi desenvolvida por Wang *et al.* (2010) sob a orientação do Dr. Graham Cooks e Dr. Zheng Ouyang (Purdue University, Indiana, EUA). (WANG et al., 2010; LIU et al., 2010).

A técnica consiste na aplicação de uma alta voltagem na amostra contida sobre o centro de um papel cromatográfico cortado no formato triangular, a qual é espalhada por efeito de capilaridade, com o objetivo de gerar um campo elétrico, induzindo assim a formação de um *spray* eletrolítico na ponta do papel, em formato de cone de Taylor (WANG; WAN; ZHANG, 2012, 2012).

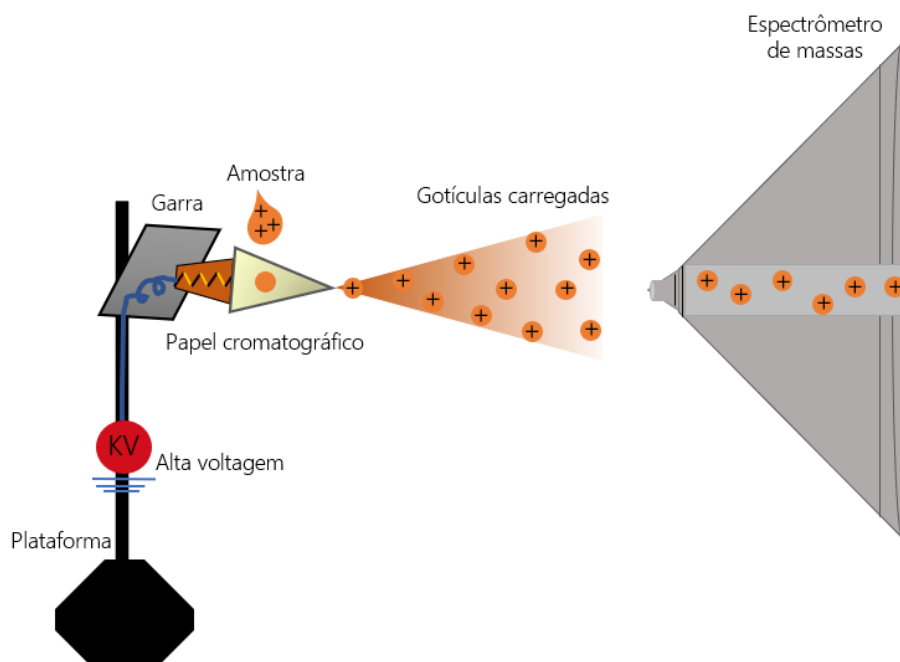
Entretanto, o papel é posicionado próximo a entrada do espectrômetro de massas (MS), o qual fica fixo por uma garra e suspenso de uma plataforma que se movimenta nos eixos -x, -y e -z para garantir o alinhamento entre os componentes (Figura 4). Após o posicionamento do papel, é aplicada uma diferença de potencial entre o papel e a entrada do MS, o que faz com que as gotículas formadas tenham um excesso de cargas (positivas ou negativas), e com a

evaporação do solvente o volume da gota vai se reduzindo e se dividindo devido às forças de repulsão eletrostáticas, até restarem apenas moléculas do analito isoladas e carregadas (WANG et al., 2010; KLAMPFL e HIMMELSBACH, 2015; PEREIRA et al., 2019; LIU et al., 2010; ESPY et al., 2012).

A formação dos íons a partir das gotículas ocorre pela repulsão dos íons da mesma carga, sendo gerados em solução, pH ácido ou básico. Contudo, os íons gerados no PS assemelham-se aos do mecanismo da ionização por electrospray (ESI), porém em nano escala (YANG et al., 2012).

Deste modo, o PS pode ser descrito em três etapas: extração, transporte/separação e ionização dos analitos. Na etapa de extração, o solvente depositado no papel extrai os analitos de interesse retidos na amostra pelo solvente de eluição sobre o substrato. As diferenças na eficiência de extração são dependentes das propriedades químicas dos analitos de acordo com a interação do substrato na dissolução no solvente (REN et al., 2013).

Figura 4 – Esquema ilustrativo da técnica de ionização por *Paper Spray*.



Fonte: Autor, 2021.

As espécies químicas são discriminadas pela migração do solvente ao longo do campo elétrico, sendo transportadas em direção à ponta do papel formando um spray de microgotas carregadas. A separação cromatográfica durante o transporte é devido às diferenças nas

interações amostra-substrato. A separação pode potencializar a sensibilidade da análise, mas também pode causar a perda dos analitos. Este processo também pode ser altamente afetado pelos meios de aplicação do solvente, embora a técnica PS seja simples, variáveis como o posicionamento do papel na entrada do espectrômetro de massas, tipo do papel e geometria do substrato, são alguns dos pontos a ter em consideração (LIU et al., 2010; REN et al., 2013).

3. REFERENCIAS

- ALEZANDRO, M. R.; DUBÉ, P.; DESJARDINS, Y.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Comparative study of chemical and phenolic compositions of two species of jaboticaba: *Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg and *Myrciaria cauliflora* (Mart.) O. Berg. **Food Research International**, v. 54, n. 1, p. 468-477, 2013.
- ALMEIDA, C.; ROSÁRIO, P.; SERÓDIO, P.; NOGUEIRA, J. M. F. Novas perspectivas na preparação de amostras para análise cromatográfica. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, 2004, vol. 95, p. 69-77.
- ALPENDURADA, M. F. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis - A review. **Journal of Chromatography A**, v. 889, n. 1-2, p. 3-14, 2000.
- APEL, M. A.; LIMA, M. E. L.; SOUZA, A.; CORDEIRO, I.; YOUNG, M. C. M.; SOBRAL, M. E.; ... & MORENO, P. R. H. Screening of the biological activity from essential oils of native species from the Atlantic rain forest (São Paulo–Brazil). **Pharmacologyonline**, v. 3, p. 376-383, 2006a.
- APEL, M. A.; SOBRAL, M.; ZUANAZZI, J. A.; HENRIQUES, A. T. Essential oil composition of four *Plinia species* (Myrtaceae). **Flavour and fragrance journal**, v. 21, n.3, p. 565-567, 2006b.
- AQUINO NETO, F. R.; CARDOSO, J. N. Seleção da técnica de injeção de amostra em CGAR. **Química Nova**, v. 12 n. 1, p. 275, 1989.
- ARAÚJO, R. R.; LEMOS, E. E. P.; SANTOS, E. D. Análise sensorial do suco dos frutos de cambuí, maçaranduba e guajiru de populações nativas de alagoas. **Ciência Agrícola**, v. 1, n. 1, p. 29-33, 2013.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 3ª ed. Viçosa: Editora UFV, 2004, p.416.
- ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 19, p. 2145-2148, 1990.
- AZEVEDO, J. C. S.; FUJITA, A.; OLIVEIRA, E. L.; GENOVESE, M. I.; CORREIA, R. T. P. Dried camu-camu (*Myrciaria dubia* HBK McVaugh) industrial residue: A bioactive-rich Amazonian powder with functional attributes. **Food Research International**, v. 62, p. 934-940, 2014.
- BAILEY, A. E. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 5thed., John Wiley: New York, 1996, vol. 3.
- BALASUNDRAM N, SUNDRAM K, SAMMAN S. Phenolic compounds in plants and agriindustrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, p. 191-203, 2006.
- BARREIROS, A. L.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química nova**, v. 29, n. 1, p. 113-123, 2006.
- BEECH, E.; RIVERS, M.; OLDFIELD, S.; SMITH, P. P. GlobalTreeSearch: The first complete global database of tree species and country distributions. **Journal of Sustainable Forestry**, v. 36, n. 5, p. 454-489, 2017.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Química de los Alimentos**, Acribia: Zaragoza, 1988.

- BFG - The Brazil Flora Group. Growing knowledge: an overview of seed plant diversity in Brazil. **Rodriguésia**, v. 66, n. 4, p. 1085-1113, 2015. DOI: 10.1590/2175- 7860201566411
- BIANCHI, M. D. L. P.; ANTUNES, L. M. G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Revista de nutrição**, v. 12, n. 2, p. 123-130, 1999.
- BONATO, P. S. **Cromatografia gasosa**. In: Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. (Ed). Fundamentos de Cromatografia. Campinas: Editora Unicamp, 2006. p. 203-272.
- BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition reviews**, v. 56, n. 26, p. 317-333, 1998.
- CARVALHO, I. M. M.; QUEIROZ, J. H. de.; BRITO, L. F.; TOLEDO, R. C. L.; SOUZA, A. L. de. O consumo de castanhas pode reduzir o risco de processos inflamatórios e doenças crônicas. **Enciclopédia biosfera**, v.8, n.15, p. 1977. 2012.
- CARVALHO JUNIOR, A. R. D.; GOMES, G. A.; FERREIRA, R. O.; CARVALHO, M. G. D. Constituintes químicos e atividade antioxidante de folhas e galhos de *Eugenia copacabanensis* Kiaersk (Myrtaceae). **Química Nova**, v. 37, n.3, p. 477-482, 2014.
- CERQUEIRA, F. M.; MEDEIROS, M. H. G. D.; AUGUSTO, O. Antioxidantes dietéticos: controvérsias e perspectivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 441-449, 2007.
- CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 623-636, 2008.
- CHIRINOS, R.; GALARZA, J.; BETALLELUZ-PALLARDEL, I.; PEDRESCHI, R.; CAMPOS, D. Antioxidant compounds and antioxidant capacity of Peruvian camu camu (*Myrciaria dubia* (HBK) McVaugh) fruit at different maturity stages. **Food Chemistry**, v. 120, n. 4, p. 1019-1024, 2010.
- COLLINS, C. H. **Princípios básicos de cromatografia**. In: Introdução a métodos cromatográficos. 7 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997. p.11-27.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de cromatografia*. In: **Fundamentos de cromatografia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2006. p. 453-453.
- CONEGLIAN, S. M.; SILVA L. B.; SILVA, L. G.; LAZZARI, C. M.; SERRANO, R. D. C.; TONELLO, C. L. Utilização de antioxidantes nas rações. **Pubvet**, v. 5, p. Art. 1019-1026, 2011.
- CROZIER, A.; JAGANATH, I. B.; CLIFFORD, M. N. Dietary phenolics: chemistry, bioavailability and effects on health. **Natural product reports**, v. 26, n. 8, p. 1001-1043, 2009.
- DAI, J.; MUMPER, R. J. Plant phenolic: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. **Molecules**, v. 15, p. 7313-7352, 2010.
- DAMIANI, C. et al. Volatile compounds profile of fresh-cut peki fruit stored under different temperatures. *Food Science and Technology*, Campinas, SP, v.29, n.2, p. 435-439, 2009.
- DEGÁSPARI, C.H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.
- DONADIO, L. C.; MORÔ, F. V.; SERVIDONE, A. A. *Frutas Brasileiras*. Jaboticabal: Editora Novos Talentos, 288 p, 2002.
- DUARTE, O.; PAULL, R.E. *Exotic fruits and nuts of the New World*. CABI, 2015.

- ESPY, R. D.; MULIADII, A. R.; OUYANG, Z.; COOKS, R. G. Spray mechanism in paper spray ionization. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 325-327, p. 167-171, 2012.
- FINAUD, J.; LAC, G.; FILAIRE, E. Oxidative stress: relationship with exercise and training. **Sports Medicine**, v.36, n. 4, p. 327-358, 2006.
- FLORA DO BRASIL 2020. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: < <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/> >. acesso em: 24 nov. 2020.
- FRANCO, M. R. B.; Aroma e sabor de alimentos: temas atuais. São Paulo: Varela, 2003.
- 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**. Campinas: Livraria Varrella, 2003. P. 17-27.
- FRANCO, M. R. B.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.; LANÇAS, F. M. Compostos voláteis de três cultivares de manga (*Mangifera indica* l.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n.2, p. 165-169, 2004.
- FRANZON, R. C.; CAMPOS, L. D. O.; PROENÇA, C. E. B.; SOUZA-SILVA, J. C. Araçás do Gênero Psidium: principais espécies, ocorrência, descrição e usos. Embrapa Cerrados, 2009.
- FRASER, P. D.; BRAMLEY, P. M. The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids. **Progress in lipid research**, Kidlington, v. 43, n. 3, p. 228-265, 2004.
- GARCIA, Y. M.; GUEDES, M. N. S.; RUFINI, J. C. M.; SOUZA, A. G.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. F. Volatile compounds identified in Barbados Cherry ‘BRS-366 Jaburu’. **Scientific Electronic Archives**, v. 9, n. 3, p. 67-73, 2016.
- GARCÍA, Y. M.; RUFINI, J. C. M. P.; GUEDES, M. N. S.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. SPME fiber evaluation for volatile organic compounds extraction from acerola. Journal of the brazilian chemical society, 30(2), 247-255. SPME Fiber Evaluation for Volatile Organic Compounds Extraction from Acerola. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 247-255, 2019.
- GIADA, R. M. L. Food phenolic compounds: Main classes, sources and their antioxidant power. **Oxidative Stress and Chronic Degenerative Diseases- A Role for Antioxidants**; Morales González, J.A., Ed.; Intech Publisher: Rijeka, Croatia, p. 87–112, 2013.
- GONÇALVES, A. E. S. S.; LAJOLO, M. F.; GENOVESE, M. I. Chemical composition and antioxidant/antidiabetic potential of Brazilian native fruits and commercial frozen pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 8, p. 4666-4674, 2010.
- GUNSTONE, F. D.; NORRIS, F. A. **Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology**. New York: Pergamon Press, 1983, 1273 p.
- GUTIÉRREZ-GRIJALVA, E. P.; CASTILLO, R. Review: dietary phenolic compounds, health benefits and bioaccessibility. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Washington, v. 66, n. 2, jun., 2016.
- GUTIÉRREZ-GRIJALVA, E. P.; PICOS-SALAS, M. A.; LEYVA-LÓPEZ, N.; CRIOLLOMENDOZA, M. S.; VAZQUEZ-OLIVO, G.; HEREDIA, J. B. Flavonoids and Phenolic Acids from Oregano: Occurrence, Biological Activity and Health Benefits. **Plants**, v.7, n. 2, p. 1-23, 2017.
- HAMINIUK, C.W.; MACIEL, G.M.; PLATA-OVIEDO, M.S.; PERALTA, R.M. Phenolic compounds in fruits—an overview. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n.10, p. 2023–2044, 2012.
- HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- HELENO, S. A.; MARTINS, A.; QUEIROZ, M. J. R.; FERREIRA, I. C. Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds. **Food Chemistry**, v. 173, p. 501-513, 2015.

HUANG, B.; HE, J.; BAN, X.; ZENG, H.; YAO, X.; WANG, Y. Antioxidant activity of bovine and porcine meat treated with extracts from edible lotus (*Nelumbo nucifera*) rhizome knot and leaf. **Meat Science**, v.87, p.46–53, 2011.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Produção agrícola municipal. Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisas/pam/default.asp?o=27&i=P>>. Acesso em: 20 de ago. 2018

JAARVELD, P. V.; FABER, M.; HEERDEN, I. V.; WENHOLD, F.; RENSBURG, W. J. V.; AVERBEKE, W. V. Nutrient content of eight African leafy vegetables and their potential contribution to dietary reference intakes. **Journal of food composition and analysis**, v. 33, n.1, 77-84, 2014.

JAMES, A. T.; MARTIN, A. J. Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. **Biochemical Journal**, v. 50, n. 5, p. 679-690, 1952.

KAR, P.; LAIGHT, D.; ROOPRAI, H. K.; SHAW, K. M.; CUMMINGS, M. Effects of grape seed extract in Type 2 diabetic subjects at high cardiovascular risk: A double blind randomized placebo controlled trial examining metabolic markers, vascular tone, inflammation, oxidative stress and insulin sensitivity. **Diabetic Medicine**, v. 26, p. 526-531, 2009.

KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **Journal of chromatography A**, 2000, vol. 880, no 1-2, p. 35-62.

KHODDAMI, A.; WILKES, M.A.; ROBERTS, T.H. Techniques for analysis of plant phenolic compounds. **Molecules**, v.18, p. 2328–2375, 2013.

KLAMPFL, C. W.; HIMMELSBACH, M. Direct ionization methods in mass spectrometry: An overview. **Analytica Chimica Acta**, v. 890, p. 44–59, 2015.

KOLEVA, I. I.; VAN BEEK, T. A.; LINSSEN, J. P.; GROOT, A. D.; EVSTATIEVA, L. N. Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparative study on three testing methods. **Phytochemical Analysis: An International Journal of Plant Chemical and Biochemical Techniques**, v. 13, n. 1, p. 8-17, 2002.

LANDRUM, L. R.; KAWASAKI, M. L. The genera of Myrtaceae in Brazil: an illustrated synoptic treatment and identification keys. **Brittonia**, v. 49, n. 4, p. 508-536, 1997.

LEMONS, E. E. P. DE.; REZENDE, L. D. P.; ARAÚJO, R. R. DE.; ALVES, R. E. **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro: região Nordeste**. In: CORADIN, L.; CAMILLO, J.; PAREYN, F. G. C. Myrciaria floribunda (cambuí). (Ed). Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente - MMA, 2018. Série Biodiversidade, v. 51, cap. 05, p. 205-216. ISBN 978-85-7738-383-2. DOI: Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/publicacoes/biodiversidade/category/142-ser-ie-biodiversidade.html>>

LIN, D.; XIAO, M.; ZHAO, J.; LI, Z.; XING, B.; LI, X.; KONG, M.; LI, L.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; CHEN, H.; QIN, W.; WU, H.; CHEN, S. An overview of plant phenolic compounds and their importance in human nutrition and management of type 2 Diabetes. **Molecules**, v. 21, p. 1374-1392, 2016.

LIU, J.; WANG, H.; MANICKE, N. E.; LIN, J. M.; COOKS, R. G.; OUYANG, Z. Development, characterization, and application of paper spray ionization. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 2463-2471. 2010.

LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil, v.3. São Paulo: Nova Odessa - Instituto Plantarum de Estudo da Flora, 384p, 2009.

LOURENÇO, A. R. L.; BARBOSA, M. R. V. Myrtaceae em restingas no limite norte de distribuição da Mata Atlântica, Brasil. **Rodriguésia**, v. 63, n. 2, p. 373-393, 2012.

MAKHAFOLA, T. J.; ELGORASHI, E. E.; MCGAW, L. J.; VERSCHAEVE, L.; ELOFF, J. N. The correlation between antimutagenic activity and total phenolic content of extracts of 31 plant species with high antioxidant activity. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v. 6, p. 490-503, 2016.

- MARTÍNEZ-TOMÉ, M.; JIMÉNEZ, A. M.; RUGGIERI, S.; FREGA, N.; STRABBIOL, R.; MURCIA, M. A. Antioxidant properties of mediterranean spices compared with common food additives. **Journal of Food**, v.64, p. 1412-1419, 2001.
- MELO, E.A.; MACIEL, M.I.S.; LIMA, V.L.A.G. DE; NASCIMENTO, R.J. Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 2, p. 193- 201, 2008.
- MOHAMMADI, A.; YAMINI, Y.; ALIZADEH, N. Dodecylsulfate-doped polypyrrole film prepared by electrochemical fiber coating technique for headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Chromatography A**, v. 1063, n. 1-2, p. 1-8, 2005.
- MOLLER, P.; LOFT, S. Dietary antioxidants and beneficial effects on oxidatively damaged DNA. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 41, p. 388-415, 2006.
- MONTEIRO, M.; FARAH, A.; PERRONE, D.; TRUGO, L. C.; DONANGELO, C. Chlorogenic acid compounds from coffe are differentially absorbed metabolized in humans. **Nutrition**. v.37, p. 2196-2201, 2007.
- MORAES-DE-SOUZA, R. A. **Potencial antioxidante e composição fenólica de infusões de ervas consumidas no Brasil**. 2007, 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz-USP, Piracicaba, SP. 2007.
- MOREIRA, P. A.; MANCINI FILHO, J. Influência dos compostos fenólicos de especiarias sobre a lipoperoxidação e o perfil lipídico de tecidos de ratos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 17, n. 4, p. 411-424, 2004.
- MYODA, T.; FUJIMURA, S.; PARK, B.; NAGASHIMA, T.; NAKAGAWA, J.; NISHIZAWA, M. Antioxidative and antimicrobial potential of residues of camu-camu juice production. **Journal of Food Agriculture & Environment**, v. 8, n. 2, p. 304-307, 2010.
- NACZK, M.; SHAHIDI, F. Review: extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, p. 95–111, 2004.
- NASCIMENTO, R. F. D., LIMA, A. C. A. D., BARBOSA, P. G. A., & SILVA, V. P. A. D. (2018). Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos.
- NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; BARBOSA, P. G. A.; SILVA, V. P. A. D. Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018. 334 p. (Estudos da Pós-Graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/39260>. Acesso em: 05 de abril de 2018.
- OLIVEIRA, L. M.; PORTEA, A.; GODOY, R. L. O.; SOUZA, M. C.; PACHECO, S.; SANTIAGO, M. C. P. A.; GOUVÊA, A. C. M. S.; NASCIMENTO, L. S. M.; BORGUINI, R. G. Chemical characterization of *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd) fruit. **Food chemistry**, v.248, p.247-252, 2018.
- NÖTHLINGS, U.; SCHULZE, M. B.; WEIKERT, C.; BOEING, H.; VAN DER SCHOUW, Y. T.; BAMIA, C.; ... & TRICHOPOULOU, A. Intake of vegetables, legumes, and fruit, and risk for all-cause, cardiovascular, and cancer mortality in a European diabetic population. **The Journal of nutrition**, v. 138, n. 4, p. 775-781, 2008.
- PAWLISZYN, J. Solid-phase microextraction: theory and practice, New York: Willey-VHC, 1997.
- PEREIRA, H. V.; AMADOR, V. S.; JURISCH, M.; CRISTINA, C; PAULA, A. in Mass Spectrometry Techniques in Food and Environment 187–220 (2019).
- PERES, T. B. Noções básicas de cromatografia. **Biológico**, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2002.
- PIRES, M. A. **Avaliação da capacidade antioxidante de extratos comerciais de alecrim e chá verde e sua influência na estabilidade de hambúrguer de frango durante armazenamento congelado**. 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, SP, 2014.

- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.
- RAMOS, M. F. D. S.; MONTEIRO, S. D. S.; SILVA, V. P. DA.; NAKAMURA, M. J.; SIANI, A. C. Essential oils from Myrtaceae species of the Brazilian Southeastern maritime forest (Restinga). **Journal of Essential Oil Research**, v. 22, n. 2, p. 109-113, 2010.
- REN, Y.; WANG, H.; LIU, J.; ZHANG, Z.; MCLUCKEY, M. N.; OUYANG, Z. Analysis of biological samples using paper spray mass spectrometry: an investigation of impacts by the substrates, solvents and elution methods. **Chromatographia**, v. 76, n. 19-20, p. 1339-1346, 2013.
- REYNERTSON, K. A.; YANG, H.; JIANG, B.; BASILE, M. J.; KENNELLY, E. J. Quantitative analysis of antiradical phenolic constituents from fourteen edible Myrtaceae fruits. **Food Chemistry**, v. 109, n. 4, p. 883-890, 2008.
- RODRIGUES, M. V. N.; REHDER, V. L. G.; SARTORATTO, A.; BOAVENTURA, S.; SANTOS, A. D. S. O emprego de técnicas hifenadas no estudo de plantas medicinais. **MultiCiências: Construindo a história dos produtos naturais**, v. 7, n. 5, 2006.
- RUFINO, M. S.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J. SAURA-CALIXTO, F.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 nontraditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996-1002, 2010.
- SANTOS, E. D.; LEMOS, E. E.; LIMA, S. T.; ARAÚJO, R. R.; BARROS, P. G.; REZENDE, L. P. Physico-Chemical Characteristics of Eight Genotypes of Cambuí (*Myrciaria floribunda* O. Berg) in Alagoas-Brazil. In: 28th International Horticultural Congress, 2010, Lisboa. **Book of Abstracts**. Lisboa: International Society for Horticultural Science ISHS, v.2. p.175, 2010.
- SANTOS, E. F.; LEMOS, E. E. P.; PAULA REZENDE, L.; ARAÚJO, R. R.; GALLO, C.M.; SILVA OLIVEIRA, J. D.; LIMA SALVADOR, T. Comportamento fenológico de acessos de cambuizeiro em zona de tabuleiros costeiros de Alagoas. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 17, n. 4, p. 492-500, 2018.
- SCALBERT, A.; WILLIAMSON, G. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. **The Journal of nutrition**, v. 130, p. 2073S-2085S, 2000.
- SELANI, M. M. **Extrato de bagaço de uva como antioxidante natural em carne de frango processada e armazenada sob congelamento**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2010.
- SILVA, M. A. A. P. da.; CENDES, F. *Sensory: Human Biology and Physiology*. In: *Handbook of Meat, Poultry and Seafood Quality*, ed by NOLLET, L. BOYLSTON, T.; CHEN, F.; COGGINS, P. C.; GLORIA, M. B.; HYLDIG, G.; KERTH, C. R.; HUI, Y. H. (Orgs.); Blackwell Publishing, Oxford, pp.45-60, 2007.
- SILVA, M. R.; FREITAS, L. G.; SOUZA, A. G.; ARAÚJO, R. L.; LACERDA, I. C.; PEREIRA, H. V.; MELO, J. O. Antioxidant activity and metabolomic analysis of cagaitas (*Eugenia dysenterica*) using paper spray mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 5, p. 1034-1044, 2019.
- SILVA, A. V. C.; NASCIMENTO, A. L. S.; MUNIZ, E. N. Fruiting and quality attributes of cambui (*Myrciaria floribunda* (West ex Willd.) O. Berg in the Atlantic Forest of northeast Brazil. **Revista Agro@ mbiente Online**, v. 14, 2020.
- SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 3 ed. Porto Alegre/ Florianópolis: Ed. UFRGS/Ed. UFSC, 2001. 883p.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**, ed. Thomson. 2007.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8. ed. Tradução de Marco Grassi. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SOBRAL, M.; PROENÇA, C. E. *Siphoneugena delicata* (Myrtaceae), a new species from the Montane Atlantic Forests of Southeastern Brazil. **Novon: A Journal for Botanical Nomenclature**, v. 16, n. 4, p. 530-532, 2006.

SOBRAL, M.; PROENÇA, C.; SOUZA, M.; MAZINE, F.; LUCAS, E. Myrtaceae in Lista de Espécies da Flora do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. 2013. <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB171/> (17 Março 2013).

SOBRAL, M. 2003. A família Myrtaceae no Rio Grande do Sul. Ed. Unisinos. São Leopoldo, RS. 216p.

SOUSA, C. M. D. M.; SILVA, H. R.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S. D.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, MARIANA H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SOUZA, V.C.; LORENZI, H. 2005. **Botânica sistemática** (guia ilustrado para identificação das famílias de Angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II). Nova Odessa, Instituto Plantarum.

SOUZA, M. C.; MORIM, M. P. Subtribos Eugeniinae O. Berg e Myrtinae O. Berg (Myrtaceae) na Restinga da Marambaia, RJ, Brasil. **Acta Botânica Brasileira**, v.22, n.3, p.652-683, 2008.

SOUZA GALVÃO, M.; NARAIN, N.; SANTOS, M.S.P.; NUNES, M.L. Volatile compounds and descriptive odor attributes in umbu (*Spondias tuberosa*) fruits during maturation. **Food Research International**, v.44, n. 7, p. 1919-1926, 2011.

STRACK, D. In: **Plant Biochemistry**, ed. P. M. Dey and J. B. Harborne, Academic Press, London, p. 387-416, 1997.

TIETBOHL, L. A. C.; BARBOSA, T.; FERNANDES, C. P.; SANTOS, M. G.; MACHADO, F. P.; SANTOS, K. T.; MELLO, C. B.; ARAUJO, H. P.; GONZALEZ, M. S.; FEDER, D.; ROCHA, L. Laboratory evaluation of the effects of essential oil of *Myrciaria floribunda* leaves on the development of *Dysdercus peruvianus* and *Oncopeltus fasciatus*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.24, p.316-321, 2014.

TIETBOHL, L. A.; LIMA, B. G.; FERNANDES, C. P.; SANTOS, M. G.; SILVA, F. E.; DENARDIN, E. L.; PRODUTOS NATURAIS, L. D. T. Comparative study and anticholinesterasic evaluation of essential oils from leaves, stems and flowers of *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg. **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 31, n. 4, p. 637-641, 2012.

TIETBOHL, L. A. C.; OLIVEIRA, A. P.; ESTEVES, R. S.; ALBUQUERQUE, R.; FOLLY, D.; MACHADO, F. P.; CORREA, A. L.; SANTOS, M. G.; RUIZ, A. L. G.; ROCHA, L. Antiproliferative activity in tumor cell lines, antioxidant capacity and total phenolic, flavonoid and tannin contents of *Myrciaria floribunda*. **An Acad Bras Cienc**, v. 89, n. 2, p. 1111-1120, 2017.

TIVERON, A. P. **Atividade antioxidante e composição fenólica de legumes e verduras consumidos no Brasil**. 2010. 102 F. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2010.

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

VALLILO, M. I.; GARBELOTTI, M. L.; OLIVEIRA, E. D.; LAMARDO, L. C. A. Características físicas e químicas dos frutos do cambucizeiro (*Campomanesia phaea*). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 27, n. 2, p. 241-244, ago. 2005.

VAS, L.; VÉKEY, K. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. **J. Mass Spectrom**, v. 39, n. 3, p. 233-254, 2004.

VASCONCELOS, S. M. L.; GOULART, M. O. F.; MOURA, J. B. F.; MANFREDINI, V.; BENFATO, M. S.; KUBOTA, L. T. Reactive oxygen and nitrogen species, antioxidants and markers of oxidative damage in human blood: main analytical methods for their determination. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1323-1338, 2007.

VELDERRAIN-RODRÍGUEZ, G. R.; PALAFOX-CARLOS, H.; WALL-MEDRANO, A.; AYALA-ZAVALA, J. F.; CHEN, C. O.; ROBLES-SÁNCHEZ, M.; ASTIAZARANGARCÍA, H.; ALVAREZ-PARRILLA, E.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G.A. Phenolic compounds: Their journey after intake. **Food and Function**, v. 5, n. 2, p. 189–197, 2014.

VICHI S.; PIZZALE L.; CONTE L. S.; BUXADERAS S.; LOPEZ-TOMAMES E. Solid-phase microextraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction: characterization of virgin olive oils from two district geographical areas of northern Italy. **J Agric Food Chem**, v. 51, p.6564–6571, 2003.

WANG, H.; LIU, J.; COOKS, R. G.; OUYANG, Z. Paper spray for direct analysis of complex mixtures using mass spectrometry. **Angewandte Chemie**, v. 49, n. 5, p. 877–880, 2010.

WANG, Y.; WAN, X.; ZHANG, J. Encapsulated nanoepigallocatechin-3-gallate and elemental selenium nanoparticles as paradigms for nanochemoprevention. **International Journal of Nanomedicine**, p.1711–1721, 2012.

WCSP (2019) World Checklist of Selected Plant Families. **Facilitated by the Royal Botanic Gardens, Kew**. Disponível em: apps.kew.org/wcsp/myrtaceae (acesso em 15 de outubro 2019)

WANG, Y.; YANG, C.; SHAOHUA, L.; YANG, L.; WANG, Y.; ZHAO, J.; JIANG, Q. Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS. **Food Chemistry**, v.116, n.1, p.356-364, 2009.

WELDEGERGIS, B.T., VILLIERS, A.D.; MCNEISH, C.; SEETHAPATHY, S.; MOSTAFA, A.; GORECKI, T.; CROUCH, A.M. Characterisation of volatile components of Pinotage wines using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC x GC–TOFMS). **Food Chemistry**, v. 129, n.2, p.188-199, 2011.

WILSON, K.; WALKER, J. **Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology**. In: Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology. Cambridge university press. 2010. p. 352.

WILSON, P. G.; O'BRIEN, M. M.; GADEK, P. A.; QUINN, C. J. Myrtaceae revisited: a reassessment of infrafamilial groups. **American Journal of Botany**, v. 88, n. 11, p. 2013-2025, 2001.

WILSON, P. G.; O'BRIEN, M. M.; HESLEWOOD, M. M.; QUINN, C. J. Relationships within Myrtaceae sensu lato based on a mat K phylogeny. **Plant Systematics and Evolution**, v. 251, n.1, p. 3-19, 2005.

WILSON, P. G. 2011. **Myrtaceae**. In: K. Kubitzki (ed.). Flowering plants. Eudicots: The families and genera of vascular plants. v. 10. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 212-271.

YANG, Q.; WANG, H.; MAAS, J. D.; CHAPPELL, W. J.; MANICKE, N. E.; COOKS, R. G.; OUYANG, Z. Paper spray ionization devices for direct, biomedical analysis using mass spectrometry. **International journal of mass spectrometry**, v. 312, p. 201-207. 2012.

ZANATTA, C. F.; CUEVAS, E.; BOBBIO, F. O.; WINTER-HALTER, P.; MERCADANTE, A. Z. Determination of anthocyanins from camu-camu (*Myrciaria dubia*) by HPLC-PDA, HPLC-MS, and NMR. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 24, p. 9531- 9535, 2005.

CAPÍTULO I

OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE (*Myrciaria floribunda* (H.West ex Willd) O.Berg)

Manuscrito aceito para publicação na Revista Ciência Agronômica (em edição)

Otimização da extração e identificação dos compostos voláteis de *Myrciaria floribunda*¹

Optimization of extraction and identification of volatile compounds from *Myrciaria floribunda*

Yesenia Mendoza García², Eurico Eduardo Pinto de Lemos², Rodinei Augusti³ e Júlio Onésio Ferreira Melo^{4*}

¹ DOI: 0000-0002-7483-0942

*Author for correspondence

¹Trabalho extraído da Teses do primeiro autor, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Alagoas/UFAL-AL

²Program de Pós-Graduação em Agronomia-Produção Vegetal, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, Brasil, jenny_thesiba@hotmail.com (ORCID ID 0000-0002-8833-259X), eurico@ceca.ufal.br (ORCID ID 0000-0002-0299-5676)

³Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, Brasil, augusti.rodinei@gmail.com (ORCID ID 0000-0002-9448-9518)

⁴Departamento de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de São João Del-Rei, Campus Sete Lagoas, Sete Lagoas-MG, Brasil, onesiomelo@gmail.com (ORCID ID 0000-0002-7483-0942)

RESUMO – Determinou-se a composição do perfil volátil de frutos de cambuizeiro (*Myrciaria floribunda*) utilizando-se microextração em fase sólida no modo headspace e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. As fibras PA (*polyacrylate*) e DVB/CAR/PDMS (*divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane*) foram otimizadas quanto aos parâmetros de extração (agitação, tempo e temperatura de extração), a fim de selecionar a fibra com maior número de compostos isolados. Um total de 48 compostos voláteis foram identificados através do HS-SPME / GC-MS presentes nos frutos maduros de cambuí. Os compostos voláteis foram classificados em cinco classes químicas, sendo a maioria pertencente à classe dos sesquiterpenos (71 %). Além disso, foi possível verificar que a fibra revestida com poliacrilato (PA) teve melhor desempenho, permitindo a extração de um maior número de compostos voláteis (n = 35). As condições de extração que permitiram o isolamento de um maior número de compostos voláteis, corresponderam a tempos superiores de 26 min e temperaturas acima de 85 °C com agitação de 79 rpm, isto para a fibra PA. Da mesma forma, verificou-se que os sesquiterpenos hidrocarbonetos foi a classe química mais presente nos frutos, o que está relacionado principalmente ao perfil volátil dos frutos de cambuí.

Palavras-chave: Cambuí. Myrtaceae. Microextração em fase sólida.

ABSTRACT – The composition of the volatile profile of rumberry fruits (*Myrciaria floribunda*) was determined using solid phase microextraction in headspace mode and gas chromatography coupled with mass spectrometry. The PA (*polyacrylate*) and DVB / CAR / PDMS (*divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane*) fibers were optimized for the extraction parameters (agitation, extraction time and temperature), in order to select the fiber with the highest number of isolated compounds. A total of 48 volatile compounds were identified using HS-SPME / GC-MS present in the ripe fruits of rumberry. The volatile

compounds were classified into five chemical classes, the majority belonging to the sesquiterpenes class (71%). In addition, it was possible to verify that the fiber coated with *polyacrylate* (PA) had better performance, allowing the extraction of a greater number of volatile compounds (n = 35). The extraction conditions that allowed the isolation of a greater number of volatile compounds, corresponded to times greater than 26 min and temperatures above 85 ° C with agitation of 79 rpm, this for the PA fiber. Likewise, it was found that the hydrocarbon sesquiterpenes was the chemical class most present in the fruits, which is mainly related to the volatile profile of rumberry fruits.

Key words: Rumberry. Myrtaceae. Solid phase microextraction.

INTRODUÇÃO

Dentre as muitas espécies nativas existentes no Brasil, a família Myrtaceae destaca-se como uma das mais importantes dos neotrópicos, considerada em muitos estudos fitossociológicos como a família com maior riqueza de espécies (SILVA; MAZINE, 2016)

A família *Myrtaceae* é distribuída por todo o mundo, mas adapta-se melhor em países de clima tropical e subtropical (SOUZA; LORENZI, 2005). Esta família é a de melhor representatividade dos biomas brasileiros com 23 gêneros e 1.034 espécies, ocupando a oitava posição em diversidade na região Nordeste (SOBRAL *et al.*, 2015; SOBRAL; PROENÇA, 2006; STADNIK; OLIVEIRA; ROQUE, 2016)

Muitas destas espécies apresentam elevado valor econômico, como é o caso do eucalipto (*Eucalyptus* spp), utilizado na produção de madeira e produção de aromatizantes, e a goiabeira (*Psidium guajava*), apreciada principalmente pelas características de seus frutos, os quais podem ser consumidos *in natura* ou industrializados (CARVALHO *et al.*, 2014).

Algumas outras espécies desta família, também produzem frutos carnosos apreciados pela população por serem frutos comestíveis. No entanto, poucas são exploradas a escala comercial e, quando explorados, a produção é muito pequena e limitada a determinadas regiões, como o

araçá (*Psidium cattleianum*), cagaita (*Eugenia dysenterica*), cambucá (*Plinia edulis* (Vell.), cambuci (*Campomanesia phaea*), cambuí (*Myrciaria floribunda*), guabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*), grumixama (*Eugenia brasiliensis* Lam.), jabuticaba (*Myrciaria* spp. O. Berg), jambolão (*Syzygium cumini*), pitanga (*Eugenia uniflora* L.), uvaia (*Eugenia pyriformis* Cambess.) e a pêra do cerrado (*Eugenia klotzchiana*) (BUENO *et al.*, 2017; GUEDES *et al.*, 2015; LORENZI *et al.*, 2006).

O cambuí (*Myrciaria floribunda*), conhecido popularmente como “camboim, “jabuticabinha”, “murta”, “duque”, “goiabarana” e “araçazeiro”, é distribuído da América do Sul até a América Central e, no Brasil é encontrado desde a Amazônia até o Sul do país (LOZENZI *et al.*, 2009; SOUZA; MORIM, 2008).

É amplamente cultivado por seus frutos comestíveis, os quais apresentam características organolépticas únicas, devido ao alto teor de vitamina C e ação antioxidante (CARVALHO *et al.*, 2012; PINHEIRO; ALMEIDA; SILVA, 2011; SILVA *et al.*, 2012). Apresentam relevância na composição química de óleos essenciais de folhas, flores e caules, além de ser ricos em compostos fenólicos e possuir excelentes atividades biológicas, como antimicrobiano, anticolinesterásico, antioxidante, antitumoral e inseticida (APEL *et al.* 2006; RAMOS *et al.* 2010; TIETBOHL *et al.*, 2014).

Os frutos são interessantes para o mercado de frutas processadas, não só pelo potencial tecnológico que apresentam, mas também porque podem contribuir para diversificar a fruticultura local, introduzindo no mercado novas opções de aromas e sabores (MÜLLER *et al.*, 2012).

O aroma, uma das características mais apreciadas das frutas, é constituído por uma mistura complexa de compostos voláteis pertencentes a várias classes químicas (ésteres, ácidos, cetonas, aldeídos, alcoóis e terpenos), presentes em concentrações e intensidades diferentes e

que geralmente são específicas para cada espécie assim como para cada variedade (SINESIO *et al.*, 2010; UEKANE; ROCHA-LEÃO; REZENDE, 2013)

O sabor das frutas depende principalmente da percepção na boca (doçura, acidez ou amargor) assim como do odor produzido por vários compostos voláteis, os quais determinam a percepção e aceitabilidade dos produtos pelos consumidores (EL HADI, 2013).

Diante do exposto, este trabalho objetivou otimizar um método para determinar o perfil volátil dos frutos de cambuí, avaliando diferentes parâmetros de extração (tempo, temperatura e agitação) por meio da microextração em fase sólida no modo *headspace*.

MATERIAL E MÉTODOS

Material vegetal

Frutos de cambuizeiro de apenas um acesso (AC132) dos disponíveis no Banco Ativo de Germoplasma de Cambuí (BAG – Cambuí) foram colhidos de forma manual, armazenados em sacos de polietileno e transportados para o Laboratório de Biotecnologia Vegetal do Centro de Engenharia e Ciências Agrárias da Universidade Federal de Alagoas (CECA/UFAL), localizado no município de Rio Largo – AL (09° 28' 42" S e 35° 51' 12" W) com altitude de 127 m.

Aproximadamente 250 g de frutos de cambuí completamente maduros foram lavados e desinfetados com 20 mL de solução de hipoclorito de sódio a 1%, com movimentação de água, durante 5 minutos, seguido de um segundo enxágue com água corrente durante 2 min. Em seguida, os frutos foram triturados com ajuda de um mixer, descartando apenas as sementes. A polpa obtida foi armazenada em freezer a -60°C até o momento das análises.

Extração dos compostos voláteis

As amostras congeladas foram transportadas para o Laboratório de Espectrometria de Massas do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Para a extração dos compostos voláteis foi utilizada a fibra polar de poliacrilato (PA) (85 µm) e a

fibra semipolar de divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), (50/30 µm), através do método de microextração em fase sólida-*headspace* (SPME-HS).

Pesaram-se 0,5 g da polpa de cambuí e colocou-se em frascos de *headspace* com capacidade de 20 mL, os quais foram fechados com lacre de alumínio e septo de borracha (GARCÍA *et al.*, 2019), isto para à otimização das condições de extração dos compostos orgânicos voláteis (COVs). Os frascos foram submetidos às condições experimentais estabelecidas no delineamento experimental.

Planejamento experimental

Utilizou-se o delineamento composto central (DCC), constituído de um sistema fatorial 2^3 (três fatores em dois níveis), com 5 pontos centrais e 6 pontos axiais, totalizando 19 ensaios. As variáveis independentes foram: tempo de extração, temperatura de adsorção e agitação, conforme apresentados na Tabela 1. As análises estadísticas foram realizadas empregando o software Statisticv.10 (Stat-Soft Inc., Tulsa, USA).

Tabela 1 – Variáveis utilizadas no planejamento fatorial 2^3 com componente central para à otimização das condições de HS-SPME das substâncias voláteis do Cambuí.

Variáveis	Níveis de variação		
	-1	0	+1
Tempo de extração (min)	10	20	30
Temperatura de adsorção (°C)	30	65	100
Agitação (rpm)	0	50	100

Fonte: Autor, 2021.

Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

A análise dos compostos orgânicos voláteis (COVs) foi feita através de um cromatógrafo a gás (Trace GC Ultra) acoplado à espectrometria de massa (Polaris Q) (GC-MS), com analisador “*ion-trap*” (Thermo Scientific, San Jose, CA, USA.). A separação realizou-se em coluna capilar HP-5 MS (5% fenil e 95% metilpolisiloxano), de 30 m de comprimento, 0.25

mm de diâmetro interno, 0.25 µm de espessura de filme e hélio como gás de arraste com fluxo constante de 1 mL/min (Agilent Technologies Inc, Alemanha). A temperatura do injetor foi de 250°C no modo *splitless*, tempo 5 min; temperatura da fonte de íons, 200°C e temperatura da interface, 270°C. Foi utilizada a seguinte programação do forno: iniciou-se a 40°C permanecendo por 5 min e depois com uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min até 125°C e depois 10°C/min até 245°C, temperatura na qual manteve-se a isoterma por 3 min (GARCÍA *et al.*, 2019).

Para à identificação dos COVs, foram comparados os índices de retenção de cada pico do cromatograma com os espectros de massas obtidos por ionização por impacto de elétrons (EI), a 70 eV e faixa de varredura *fullscan*, de 50 a 300 *m/z*. Foram considerados os picos do cromatograma que apresentavam uma área superior ao 0.15 % e nível de similaridade (RSI) superior a 500, sendo estes comparados com os dados obtidos pela biblioteca NIST (*National Institute of Standards and Technology*). As áreas dos picos foram obtidas do programa Xcalibur 1.4 da Thermo Electron Corporation (Thermo Electron, San Jose, CA, USA.), e transferidos para o Microsoft Office Excel 2013 (GARCÍA *et al.*, 2016, 2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para determinar as condições ideais de extração dos COVs para o HS-SPME realizou-se a otimização do sistema fatorial 2³, avaliando assim o efeito da agitação, temperatura e tempo de extração para cada uma das fibras testadas.

As fibras de microextração em fase sólida (SPME), PA (polar) e DVB/CAR/PDMS (semipolar), foram avaliadas e comparadas individualmente de acordo ao somatório das áreas dos picos obtidos nos cromatogramas dos 19 ensaios, de tal modo que se aplicou um delineamento composto central (DCC).

Na Tabela 2, apresentam-se as áreas relativas (%) dos compostos voláteis isolados para cada uma das fibras de SPME. Observe-se que a fibra com revestimento de poliacrilato (PA),

teve melhor eficiência tendo a maior área cromatográfica quando as amostras de cambuí eram submetidas a 85°C e 79 rpm de agitação por 26 min.

Tabela 2 – Matriz do planejamento fatorial 2³ e DCC em resposta ao somatório dos picos cromatográficos obtidos para cada fibra pelo método HS-SPME-GC-MS.

Ensaio	Fatores			Variáveis de Resposta	
	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	PA (%)	DVB/CAR/PDMS (%)
1	14	45	21	130660658	5712883.925
2	26	45	21	197421957	7884439.133
3	14	85	21	171669590	18991038
4	26	85	21	473628360	14316985.9
5	14	45	79	72949751	23487624.8
6	26	45	79	137765497	14074138.76
7	14	85	79	318966807	23841402.9
8	26	85	79	540193684	17013588.8
9	10	65	50	85949619	2763265.76
10	30	65	50	124736784	15844343
11	20	30	50	76694399	8766278.08
12	20	100	50	415749747	8365294.01
13	20	65	0	155937458	165076.265
14	20	65	100	174558957	20028526.6
15 ©*	20	65	50	130723212	2107432.83
16 ©*	20	65	50	116735828	9760817.99
17 ©*	20	65	50	91195137	1145328.51
18 ©*	20	65	50	106424019	3496468.34
19 ©*	20	65	50	105421098	3797181.45

SPME fibers: *divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano* (DVB/CAR/PDMS) e *poliacrilato* (PA). * Pontos centrais. Fonte: Autor, 2021.

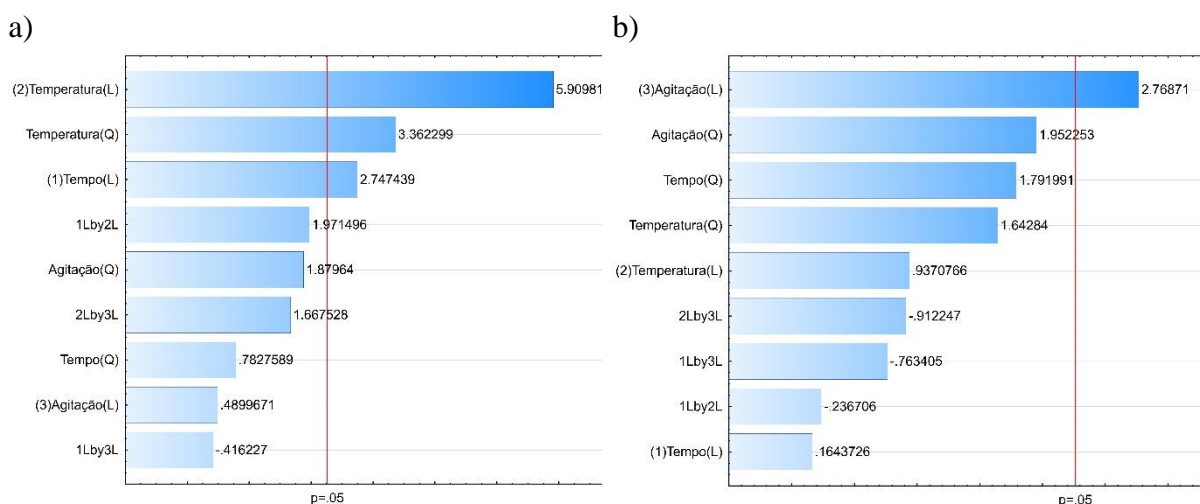
Estudos realizados por Silva *et al.* (2019) onde avaliaram cinco tipos de fibras de SPME (PA, CAR/PDMS, PDMS/DVB, DVB/CAR/PDMS e CW/DVB) mostraram que a fibra PA foi

a mais eficaz ao submeter as amostras de cagaita a 45°C, sob agitação de 50 rpm durante 30 min. Por outro lado, García *et al.* (2019) onde otimizaram uma metodologia por HS-SPME-GC-MS para o estudo de COVs de Acerola, relataram recentemente melhores resultados ao expor a fibra PA a temperaturas acima dos 65°C durante 20 min.

Com o exposto, é demonstrada a eficiência das fibras de SPME para à extração de voláteis em frutos pertencentes à família Myrtaceae. No entanto, nenhum destes estudos há relatado a extração e identificação das substâncias voláteis em frutos de Cambuí.

Assim, foram gerados Gráficos de Pareto (Figura 1) com limite de confiança de 95%, os quais mostram a influência das variáveis independentes sobre a variável de resposta, bem como suas respectivas interações.

Figura 1 – Gráfico de Pareto das fibras PA (a) e DVB/CAR/PDMS (b), em relação a área parcial dos cromatogramas analisados dos frutos de Cambuí.



Fonte: Autor, 2021.

Observe-se que as variáveis independentes, tempo e temperatura de extração, mostraram efeito significativo apenas para a fibra PA. Um aumento nestas duas variáveis permitiu maior extração e, conseqüentemente, a identificação de um maior número de compostos voláteis.

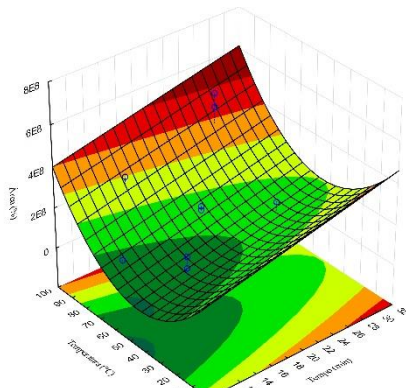
No entanto, apenas uma variável independente (agitação) mostrou influência na extração dos compostos voláteis de forma direta com efeito positivo para a fibra DVB/CAR/PDMS, a

qual apresentou modelo lineal (indicado pela letra L). Os demais fatores, não tiveram efeito significativo, para um nível de 5% de significância.

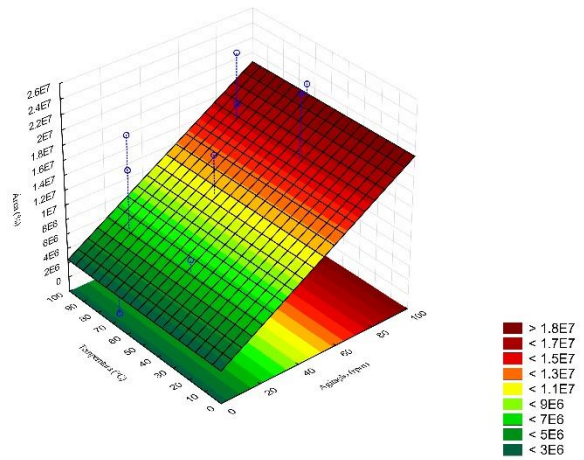
Os efeitos das variáveis significativas para ambas as fibras são apresentados na Figura 2. Nota-se nas Figuras 2(a) e 2(c), que quanto maior o tempo e temperatura de extração (tempo > 20 min e temperatura > 90 °C) maior o número de COVs identificados. Assim, a melhor combinação de extração é obtida aos 26 min com 85°C e 79 rpm, o que faz referência com o ensaio oito, pois foi aquele que obteve o maior valor na soma das áreas dos picos cromatográficos (Tabela 2).

Figura 2 – Superfícies de Resposta e curvas de contorno obtidas do DCC para as variáveis temperatura e tempo de extração através da Fibra PA (a, c) e temperatura de extração e agitação através da Fibra DVB/CAR/PDMS (b, d).

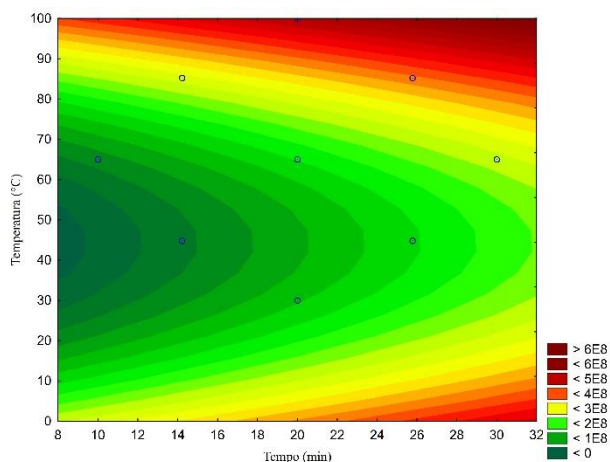
a)



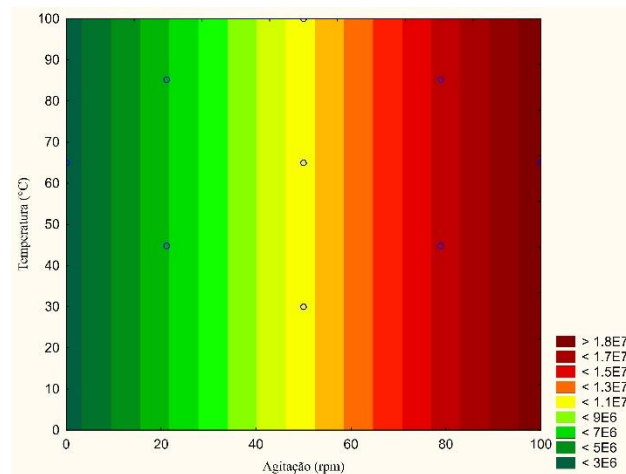
b)



c)



d)



Fonte: Autor, 2021.

As Figuras 2 (b) e 2 (d), mostram que, com maiores rotações por minuto (agitação > 60 rpm) e valores altos de temperatura obteve-se resultados significantes na extração de compostos voláteis, o que faz referência com o ensaio número sete (Tabela 2).

Assim, comparando ambas as fibras, constatou-se que, o tempo de extração foi fator importante na extração dos COVs dos frutos de Cambuí, pois tal como se mostra nos ensaios 7 e 8 da Tabela 2, a fibra DVB/CAR/PDMS quando exposta em tempos menores (< 14 min) extraiu menor número de COV em relação a fibra PA, a qual precisou de tempos maiores (> 25 min), para isolar o maior número de COVs.

Este resultado mostra que, nem sempre o uso de temperaturas, tempos ou agitações maiores permitirão a detecção de um número maior de substâncias voláteis, pois estes parâmetros são influenciados de acordo ao tipo de fibra utilizada.

Uma vez determinadas as condições de extração, procederam-se às análises de identificação dos compostos voláteis presentes nas amostras de cambuí. Foram identificados 48 compostos pertencentes a diferentes classes químicas, sendo a classe dos sesquiterpenos

hidrocarbonetos (54%) a de maior abundância, seguida pelos monoterpenos oxigenados (19%), sesquiterpenos oxigenados (17%) e monoterpenos hidrocarbonetos (10%) (Tabela 3).

Tabela 3 – Compostos voláteis detectados em frutos de cambuí, através da HS-SPME/GC-MS.

Nº.	Classificação	COVs ^a	FórmulaCAS	Fibras de SPME	
				PA	DVB/CAR/PDMS
1.	Monoterpenos oxigenados	Hidrato de sabineno	C ₁₀ H ₁₈ O ₀ 15537-55-		x
2.		endo-Keto Borneol	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ 114529-11-2	x	
3.		6-Camphenol	C ₁₀ H ₁₆ O ₀ 55925-49-		x
4.		cis-Crisantenol	C ₁₀ H ₁₆ O ₆ 55722-60-		x
5.		Acetato de di-hidrocarbilo	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ 20777-49-5	x	
6.		Eucaliptol	C ₁₀ H ₁₈ O 470-82-6		x
7.		cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol	C ₁₀ H ₁₆ O ₄₄₋₄ 22771-		x
8.		Propionato de linalilo	C ₁₃ H ₂₂ O ₂ 144-39-8	x	
9.		α- campholenaldeído	C ₁₀ H ₁₆ O 4501-58-0	x	
10.	Monoterpenos hidrocarbonetos	Carene	C ₁₀ H ₁₆ 13466-78-9	x	x
11.		Sylvestreno	C ₁₀ H ₁₆ 1461-27-4	x	
12.		α-Fencheno	C ₁₀ H ₁₆ 7378-37-2	x	
13.		α-Pineno ^{1,3}	C ₁₀ H ₁₆ 2437-95-8	x	x
14.		β-Terpineno ²	C ₁₀ H ₁₆ 99-84-3	x	

15.	Sesquiterpenos oxigenados	Agarospinol	C ₁₅ H ₂₆ O	23811-08-7	x	
16.		Carotol	C ₁₅ H ₂₆ O	465-28-1	x	
17.		Cubebol	C ₁₅ H ₂₆ O	23445-02-5	x	x
18.		Globulol ²	C ₁₅ H ₂₆ O	489-41-8		x
19.		Guaiol	C ₁₅ H ₂₆ O	489-86-1	x	
20.		Acetato de 4 carvomentil	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	4821-04-9	x	
21.		Viridifloreno	C ₁₅ H ₂₄ O	21747-46-6	x	x
22.		γ-Eudesmol ²	C ₁₅ H ₂₆ O	1209-71-8	x	
23.	Sesquiterpenos hidrocarbonetos	Aromadendeno	C ₁₅ H ₂₄	109119-91-7		x
24.		Allo-aromadendeno ²	C ₁₅ H ₂₄	25246-27-9		x
25.		Cadina-1 (10), 4-diene	C ₁₅ H ₂₄	16729-01-4	x	
26.		Cariofileno	C ₁₅ H ₂₄	13877-93-5	x	x
27.		Cipereno	C ₁₅ H ₂₄	2387-78-2	x	
28.		Epizonareno	C ₁₅ H ₂₄	5975-30-4	x	
29.		Germacreno D	C ₁₅ H ₂₄	37839-63-7		x
30.		Longifoleno	C ₁₅ H ₂₄	475-20-7	x	
31.		Patchouleno	C ₁₅ H ₂₄	1405-16-9	x	
32.		Presilphiperfol-7-ene	C ₁₅ H ₂₄	80931-09-5	x	
33.		Sativeno	C ₁₅ H ₂₄	3650-28-0	x	

34.	Valenceno ¹	C ₁₅ H ₂₄	4630-07-3	x	
35.	α -Cubebeno	C ₁₅ H ₂₄	17699-14-8	x	x
36.	α -Guaieno ³	C ₁₅ H ₂₄	53863-54-0	x	x
37.	α -Gurjuneno ²	C ₁₅ H ₂₄	489-40-7		x
38.	α -Muuroleno	C ₁₅ H ₂₄	10208-80-7		x
39.	α -Copaeno	C ₁₅ H ₂₄	3856-25-5		x
40.	Calareno	C ₁₅ H ₂₄	17334-55-3	x	
41.	β -Selineno ^{1,2,3}	C ₁₅ H ₂₄	17066-67-0	x	x
42.	γ -Cadineno ²	C ₁₅ H ₂₄	5957-55-1	x	x
43.	γ -Elemeno	C ₁₅ H ₂₄	370572-92-2	x	
44.	γ -Gurjuneno	C ₁₅ H ₂₄	22567-17-5	x	x
45.	γ -Muuroleno ²	C ₁₅ H ₂₄	24268-39-1	x	x
46.	γ -Himachaleno ¹	C ₁₅ H ₂₄	53111-25-4	x	x
47.	δ -Cadineno ²	C ₁₅ H ₂₄	483-76-1	x	x
48.	δ -Selineno	C ₁₅ H ₂₄	28624-23-9		x

^aCompostos identificados pela comparação de seus espectros de massa e índices de retenção de acordo com a biblioteca NIST (2007); Fibras de SPME: divinilbenzeno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) e poliacrilato (PA), Compostos identificados por outros autores em diferentes partes da planta de *M. floribunda*: ¹Oliveira et al. (2018), (frutos liofilizados); ²Ramos et al. (2010) (folhas frescas); ³Tietbohl et al. (2012), (folhas, caules e flores); CAS: identificador numérico exclusivo para compostos químicos. Fonte: Autor, 2021.

Esses resultados se assemelham aos obtidos em frutos como a *Campomanesia adamantium* (Gabirola), *Eugenia dysenterica* (cagaita), e *Myrciaria dubia* (camu-camu), nos quais a composição volátil é representada principalmente pelo grupo químico de sesquiterpenos (OLIVEIRA *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2019).

Alguns compostos voláteis encontrados no presente estudo já foram identificados previamente por outros autores, dentre os quais se destacam o α -pineno, β -terpineno, globulol, γ -eudesmol, valenceno, α -guagieno, α -gurjuneno, β -selineno, cadineno e himachaleno (OLIVEIRA *et al.*, 2018; RAMOS *et al.*, 2010; TIETBOHL *et al.*, 2012). Entretanto, grande parte desses compostos ainda não tem sido identificada na polpa do cambuí.

Do total de compostos detectados, 13 foram semelhantes entre ambas as fibras, sendo os mais representativos: carene, cariofileno, cubebol, viridifloreno, α -cubebeno, γ -gurjuneno, devido ao fato de não existirem relatos na literatura sobre esses compostos.

A maioria das substâncias voláteis identificadas no presente estudo corresponderam a classe dos sesquiterpenos hidrocarbonetos. Estes resultados corroboram com os estudos realizados sobre a composição química do óleo volátil de quatro espécies de Mirtáceas, nas quais, a presença dos grupos cariolifeno, aromadendreno e germacreno estiveram presentes (APEL *et al.*, 2006)

Por outro lado, estudos realizados por Mehta *et al.* (2018) onde determinaram os COVs de frutos de jambolão (*Syzygium cumini* L.) em três estágios de maturação, concluíram que os compostos principais que outorgam as características aromáticas ao fruto foram o cariofileno, δ -cadineno e α -fencheno.

Ramos *et al.* (2010) e Tietbohl *et al.* (2012, 2014), ao isolarem o óleo essencial de diferentes partes da planta de *M. floribunda* (folhas, caules e flores), mencionam a classe dos monoterpenos e sesquiterpenos como os componentes de maior importância. Similarmente, o

grupo dos sesquiterpenos hidrocarbonetos (40.6%) foi encontrado em maior presença em frutos liofilizados de cambuí, dos quais e por meio da fibra DVB/CAR/PDMS, o α -pineno, longiciclina e α -humuleno também foram relatados no presente estudo (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

CONCLUSÕES

1. A aplicação do método HS-SPME-GC-MS mostrou-se satisfatório para a extração de COVs de frutos de cambuí.
2. A metodologia usada para avaliar a eficiência das fibras, mostrou que a fibra de poliacrilato (PA) é a mais indicada para a extração de COVs de frutos de cambuí, uma vez que extraiu um maior número de compostos.
3. Verificou-se ainda que a técnica é eficaz e adequada em temperaturas superiores aos 85 °C durante 26 min e 79 rpm, extraíndo assim compostos pertencentes principalmente a classe dos sesquiterpenos hidrocarbonetos, como o δ -cadineno, γ -himachaleno, γ -muuroleno, γ -gurjuneno, γ -cadineno, β -selineno, α -guaiano, α -cubebeno, e cariofileno, os quais foram detectados por ambas as fibras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e à FAPEAL pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- APEL, M. A. *et al.* Essential oil composition of four *Plinia* species (Myrtaceae). **Flavour and fragrance journal**, v. 21, n. 3, p. 565-567, 2006.
- APEL, M. A. *et al.* Screening of the biological activity from essential oils of native species from the Atlantic rain forest (São Paulo–Brazil). **Pharmacologyonline**, v. 3, p. 376-383, 2006.
- BUENO, G. H *et al.* Caracterização física e físico-química de frutos de *Eugenia dysenterica* DC. originados em região de clima tropical de altitude. **Revista brasileira de biometria**. v. 35, n. 3, p. 515-522, 2017.

CARVALHO, J. *et al.* Constituintes químicos e atividade antioxidante de folhas e galhos de *Eugenia copacabanensis* Kiaersk (Myrtaceae). **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 477-482, 2014.

EL HADI, M. A. *et al.* Advances in fruit aroma volatile research. **Molecules**, v. 18, n. 7, p. 8200–8229, 2013.

GARCÍA, Y. M. *et al.* SPME Fiber Evaluation for Volatile Organic Compounds Extraction from Acerola. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 247-255, 2019.

GARCÍA, Y. M. *et al.* Volatile compounds identified in Barbados Cherry ‘BRS-366 Jaburu.’. **Sci. Electron. Arch**, v. 3, p. 67-73, 2016.

GOVAERTS, R. *et al.* **Word Checklist of Myrtaceae**. Kew, UK: Kew Publishing, Royal Botanic Gardens. 2014.

GUEDES, M. N. S. *et al.* Minerals and phenolic compounds of cagaita fruits at different maturation stages (*Eugenia dysenterica*). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 39, n. 1, 2017.

LORENZI, H. *et al.* **Frutas brasileiras e exóticas cultivadas: de consumo *in natura***. São Paulo: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2006. 672 p.

MEHTA, P. K. *et al.* Volatile Constituents of Jambolan (*Syzygium cumini* L.) Fruits at Three Maturation Stages and Optimization of HS-SPME GC-MS Method Using a Central Composite Design. **Food analytical methods**, v.11, n. 3, p. 733-749, 2018.

MULLER, N. T. G. *et al.* Análise fitoquímica das folhas de myrtaceae: *Psidium cattleianum* Sabine E *Campomanesia guazumaefolia* (CAMB.) Berg. **Revista Eletrônica de Extensão da URI**, v. 8, n. 14, p. 65-71, 2012.

OLIVEIRA, J. D. *et al.* Rendimento, composição química e atividades antimicrobiana e antioxidante do óleo essencial de folhas de *Campomanesia adamantium* submetidas a diferentes métodos de secagem. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.18, n.2, p. 502-510, 2016.

OLIVEIRA, L. M. de. *et al.* Chemical characterization of *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd) fruit. **Food chemistry**, v.248, p. 247-252, 2018.

PINHEIRO, L. R; ALMEIDA, C. S; SILVA, A. V. C. Diversidade genética de uma população natural de cambuizeiro e avaliação pós-colheita de seus frutos. **Scientia Plena**, v.7, n.6, p.1-5, 2011.

RAMOS, M. F. D. S. *et al.* Essential oils from Myrtaceae species of the Brazilian Southeastern maritime forest (Restinga). **Journal of Essential Oil Research**, v. 22, n. 2, p. 109-113, 2010.

SILVA, A. T. DA; MAZINE, F. F. **A família Myrtaceae na Floresta Nacional de Ipanema**, Iperó, SP: Rodriguésia, 2016. 203-224 p.

SILVA, A. V. C. *et al.* Biometria de frutos e sementes de cambuí (*Myrciaria tenella* O. Berg). **Revista Agro@ambiente**, v.6, n.3, p.258-262, 2012.

SILVA, M. R. *et al.* Evaluation of the influence of extraction conditions on the isolation and identification of volatile compounds from cagaita (*Eugenia dysenterica*) using HS-SPME/GC-MS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 379-387, 2019.

SINESIO, F. *et al.* Perceptive maps of dishes varying in glutamate content with professional and naive subjects. **Food quality and preference**, v. 21, n. 8, p. 1034-1041, 2010.

SOBRAL, M. *et al.* Thirteen new Myrtaceae from Bahia, Brazil. **Phytotaxa**, v. 224, p. 201-231, 2015.

SOBRAL, M; PROENÇA, C. E. B. **Siphoneugena delicata (Myrtaceae), a new species from the Montane Atlantic Forests of Southeastern Brazil**. Novon, 2006. 530-532 p.

SOUZA, M. da C; MORIM, M. P. Subtribos Eugeniinae O. Berg e Myrtinae O. Berg (Myrtaceae) na Restinga da Marambaia, RJ, Brasil. **Acta Bot. Bras**, v. 22, n. 3, p. 652-683, 2008.

- SOUZA, V. C; LORENZI, H. **Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de Angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II**. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2005. 640 p.
- STADNIK, A; OLIVEIRA, M. I. U; ROQUE, N. **Levantamento florístico de Myrtaceae no município de Jacobina**, Chapada Diamantina, BA: Hoehnea, 2016. 87-97 p.
- STATSOFT, INC. STATISTICA (Data analysis soft-ware system), version 10. Tulsa, OK: StatSoft. 2011.
- TIETBOHL, L. A. C. *et al.* Avaliação laboratorial dos efeitos do óleo essencial de folhas de *Myrciaria floribunda* no desenvolvimento de *Dysdercus peruvianus* e *Oncopeltus fasciatus*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.24, p.316-321, 2014.
- TIETBOHL, L. A. *et al.* Comparative study and anticholinesterasic evaluation of essential oils from leaves, stems and flowers of *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg. **Latin American Journal of Pharmacy**. v. 31, n. 4, p. 637-641, 2012.
- UEKANE, T. M; ROCHA-LEÃO, M. H. M; REZENDE, C. M. Compostos Sulfurados no Aroma do Café: Origem e Degradação. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 5, p. 891-911, 2013.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA E PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE FRUTOS DE DIFERENTES ACESSOS DE *Myrciaria floribunda* ATRAVÉS DA FIBRA DE POLYACRILATO

RESUMO – Dentre as muitas espécies de fruteiras nativas do Brasil que tem sido pouco exploradas, encontra-se o cambuí, encontrado principalmente nas áreas restingas do litoral do estado de Alagoas. Trata-se de uma espécie com grande variabilidade, evidenciada por apresentar plantas de diferentes colorações de frutos (laranja, vermelho, roxo) quando maduros. Este trabalho teve como objetivo avaliar as características físico-químicas e identificar os compostos voláteis presentes em nove acessos de cambuizeiros. Para as variáveis peso do fruto, peso da semente, peso da polpa, número de sementes por fruto, diâmetro longitudinal (DL) e transversal (DT), formato e firmeza as médias foram, 0.76 g, 0.22 g, 0.54 g, 1.45, 10.06 mm, 9.90 mm, 1.02, 3.42 N, respectivamente. A relação entre os dados DL e DT, mostrou que os frutos apresentam formato levemente arredondado ($DL/DT=1$). Já, no que se refere ao pH, sólidos solúveis (SS), acidez titulável (AT) e ratio (SS/AT), as médias foram 3.74, 17.58 °Brix, 4.31% de ácido cítrico e 4.31, respectivamente. Em geral, os parâmetros avaliados indicam que os frutos podem ser consumidos tanto *in natura* como industrializados, pois apresentam excelente sabor e equilíbrio entre os teores de acidez e sólidos solúveis, padrões exigidos pelas indústrias de processamento, sendo os frutos de coloração vermelha os que mais se aproximaram desses critérios. Os compostos voláteis (COVs) foram capturados por microextração em fase sólida, empregando-se a fibra poliacrilato (PA), e identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Trinta e seis COVs foram identificados, com destaque para a classe dos sesquiterpenos, sendo os compostos majoritários de interesse o patchouleno (32.9%), α -longipineno (24.9%), cariofileno (21.6% a 49.3%) e γ -selineno (11.3% a 16.3), destacando-se assim, os frutos de coloração laranja.

Palavras-chave: Myrtaceae, frutos nativos, caracterização físico-química, compostos voláteis, sesquiterpenos.

ABSTRACT – Among the many native fruit species of Brazil that have been little explored, is the rumberry, found mainly in the restingas areas of the coast of the state of Alagoas. It is a species with great variability, evidenced by presenting plants of different colorations of fruits (orange, red, purple) when ripe. This work aimed to evaluate the physical-chemical characteristics and to identify the volatile compounds present in nine accessions of cambuizeiros. For the variables fruit weight, seed weight, pulp weight, number of seeds per fruit, longitudinal (DL) and transversal (DT) diameter, shape and firmness, the averages were 0.76 g, 0.22 g, 0.54 g, 1.45, 10.06 mm, 9.90 mm, 1.02, 3.42 N, respectively. The relationship between DL and DT data showed that the fruits have a slightly rounded shape ($DL / DT = 1$). With regard to pH, soluble solids (SS), titratable acidity (AT) and ratio (SS / AT), the averages were 3.74, 17.58 ° Brix, 4.31% citric acid and 4.31, respectively. In general, the evaluated parameters indicate that the fruits can be consumed both in natura and industrialized, due to the fact that presented a good balance between acidity and sugar content, standards demanded by the processing industries, therefore, the red colored fruits were the that stood out the most. As for volatile compounds (VOCs), they were captured by solid phase microextraction, using polyacrylate fiber (PA), and identified by gas chromatography coupled with mass spectrometry. Thirty-six VOCs were identified, with emphasis on the sesquiterpenes class, with the major compounds of interest being patchoulene (32.9%), α -longipinene (24.9%), caryophyllene (21.6% to 49.3%) and γ -selinene (11.3 % to 16.3), thus highlighting the orange colored fruits.

Keywords: Myrtaceae, native fruits, physicochemical characterization, volatile compounds, sesquiterpenes.

INTRODUÇÃO

A *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg é uma espécie frutífera pertencente à família Myrtaceae e popularmente conhecida como ‘camboim’, ‘jabuticabinha’, ‘murta’, ‘duque’, ‘goiabarana’, ‘araçazeiro’ e ‘cambuí’. No Brasil é encontrada principalmente no bioma Mata Atlântica, sendo observada facilmente no Nordeste do país, especificamente nos estados de Sergipe e Alagoas (SILVA; NASCIMENTO; MUNIZ, 2020).

O cambuí apresenta grande potencial para sua exportação comercial, sendo amplamente cultivado devido a seus frutos comestíveis, consumidos tanto *in natura* quanto industrializados. Trata-se de frutos globosos, de sabor levemente ácido, de coloração variada (laranja, vermelha e roxa), com altos conteúdos de açúcares e ricos em compostos bioativos (carotenóides, flavonoides e ácidos fenólicos). Quando maduros, os frutos tornam-se atrativos pelo intenso aroma cítrico e levemente adocicado da polpa carnosa e succulenta (ARAÚJO et al., 2015).

O conhecimento científico dos compostos químicos responsáveis pelo sabor característico das frutas tropicais ou subtropicais justifica-se pela importância que estes desempenham na qualidade dos frutos e seus produtos (NARAIN et al., 2004), os quais são determinados por vários parâmetros, como a firmeza, aparência, *flavor* (aroma/sabor), valor nutricional e segurança alimentar (CHITARRA e CHITARRA, 2005). No entanto, a composição química dos frutos de cambuí ainda é desconhecida, o que impede que seu potencial permaneça inexplorado.

A aceitação das frutas está diretamente relacionada ao sabor, o qual é formado pelas sensações que o aroma e o gosto exercem no consumidor, ditas sensações são atribuídas a centenas ou milhares de substâncias voláteis e não voláteis que estão presentes nos alimentos (FRANCO e JANZANTTI, 2004). Os compostos aromáticos das frutas são substâncias de baixo peso molecular, parcialmente solúveis em água e voláteis à temperatura ambiente, pertencentes a uma ampla variedade de famílias químicas como álcoois, ésteres, ácidos, aldeídos, cetonas, ésteres alifáticos e aromáticos, terpenos, hidrocarbonetos e compostos fenólicos e de enxofre, entre outros, os quais são encontrados em diferentes concentrações (GARRUTI, 2001).

Estudos recentes têm mostrado que as folhas desta espécie produzem óleos essenciais ricos em monoterpenos (53,9%) e, entre eles, 1,8-cineol é o principal constituinte (38,4%) (TIETBOHL et al., 2014). Os óleos essenciais de *M. floribunda* mostraram potencial

farmacológico como antimicrobiano e antitumoral (APEL et al., 2006), atividade inseticida (TIETBOHL et al. 2014) e inibição da acetilcolinesterase (TIETBOHL et al., 2012).

A determinação dos compostos voláteis possibilita o desenvolvimento de novas formulações de aroma, para tal, existem técnicas como a microextração em fase sólida (SPME), que não induz modificações durante a extração dos compostos. Este tipo de extração adsorve os analitos em uma fibra de sílica revestida com polímero, a qual é inserida no *headspace* (HS) para posterior dessorção térmica, injetando os analitos num cromatógrafo gasoso (GC) que acoplado a espectrometria de massas (MS) propicia rapidez e praticidade na análise do perfil volátil dos frutos.

Diante da ausência de estudos avaliando o perfil voláteis dos frutos de *Myrciaria floribunda* utilizando-se a técnica de microextração em fase sólida, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar o perfil volátil de nove acessos de cambuí, através da fibra de Poliacrilato, usando a SPME-HS/GC-MS.

MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos utilizados foram adquiridos do Banco Ativo de Germoplasma de Cambuí (BAG – Cambuí), pertencente ao Centro de Ciências Agrárias, da Universidade Federal de Alagoas (CECA/UFAL). Utilizaram-se frutos de nove acessos de cambuizeiros, identificados pelos códigos AC67, AC92, AC112, AC132, AC136, AC137, AC153, AC156 e AC160, localizados no município de Rio Largo (latitude 09° 28' 42" S, longitude 35° 51' 12" W, altitude de 127 metros).

Os frutos foram colhidos aleatoriamente e de forma manual, ensacados em sacos de polietileno, etiquetados e acondicionados em caixas térmicas com gelo para posterior análises. Aproximadamente 128 frutos por acesso no estágio de maturação fisiológica foram selecionados descartando aqueles com danos e fora do padrão. Os frutos selecionados foram analisados no Laboratório de Biotecnologia Vegetal (BIOVEG) do CECA/UFAL.

Foram avaliados os seguintes aspectos físico-químicos e químicos: peso do fruto (PF), peso da semente (PS) e peso da polpa (PP), em gramas; diâmetro longitudinal (DL) e diâmetro transversal do fruto (DT), em milímetros. As pesagens foram feitas por meio de balança analítica, e as dimensões dos frutos foram determinadas com auxílio de paquímetro digital. O número de sementes por fruto (NS), foi determinado por contagem manual e a firmeza dos

frutos obtida com uso de penetrômetro digital com ponteira de 3,0 mm de diâmetro, expressos em Newton (N).

A determinação do pH foi realizada diretamente em pHmetro digital, devidamente calibrado em soluções tampões 4,0 e 7,0, segundo metodologia do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). Os sólidos solúveis (SS) foram quantificados em refratômetro digital, expressos em °Brix, segundo método 932.12 da AOAC (2005). A acidez titulável (AT), foi quantificada por titulometria, transferindo para um Erlenmeyer de 250 mL, aproximadamente 2,0 g da polpa, a qual foi diluída em 50 mL de água destilada e acrescida de três gotas de fenolftaleína para em seguida ser titulada com solução de NaOH 0,1 N. Os resultados foram expressos em g de ácido cítrico/100mL (%) (IAL, 2008). A relação SS/AT foi determinada pelo quociente entre os valores de sólidos solúveis e acidez titulável.

Para a determinação dos compostos voláteis (COVs), as amostras foram preparadas despolpando os frutos manualmente, com descarte das sementes e triturando a polpa e a casca com auxílio de um mixer para sua correta homogeneização. Em seguida, o homogenato foi colocado em frascos tipo Falcon de 50 mL e armazenados em freezer a -60 °C até serem transportados para o Laboratório de Espectrometria de Massas do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte-MG.

As análises de extração e identificação dos frutos de cambuí foram realizadas utilizando-se a técnica de espectrometria de massas (SPME) no modo *headspace*, em cromatógrafo gasoso (Trace GC Ultra) acoplado a espectrometria de massas (Polaris Q), de acordo com metodologia utilizada por GARCÍA et al. (2019a). Para a extração dos COVs utilizou-se uma fibra de poliacrilato (PA 85 µm, supelco), condicionada no mesmo cromatógrafo, numa faixa de temperatura de 220-300 °C, durante 60 min, segundo as instruções do fabricante.

Os frascos de *headspace* de 20 mL foram lacrados com lacre de alumínio e septo de borracha, contendo 0,5 g de amostra. Em seguida, os frascos foram colocados em um bloco de alumínio e aquecidos a 85 °C em uma chapa aquecedora. Após 5 min de aquecimento, a fibra foi acoplada num *holder* para ser exposta a amostra durante 26 min no *headspace* e posteriormente, o filme polimérico (PA) foi retirado e inserido manualmente no injetor do GC-MS, no qual os compostos voláteis foram dessorvidos por 5 min, a 250 °C, em modo *splitless*, com temperatura da fonte de íons de 200 °C e temperatura da interface de 270 °C.

A identificação foi realizada utilizando-se um cromatógrafo gasoso (Trace GC Ultra), acoplado ao espectrômetro de massas (Polaris Q) com analisador “*ion-trap*” (Thermo Scientific,

San Jose, CA, USA.), sob as seguintes condições operacionais: coluna capilar HP-5 MS (5% fenil e 95% metilpolisiloxano), de 30 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno, 0.25 µm de espessura de filme e hélio como gás de arraste com fluxo constante de 1 mL/min (Agilent Technologies Inc, Alemanha). Programação da coluna com temperatura inicial de 40 °C, durante 5 min, sendo acrescidos, 5 °C/min até atingir 125 °C e depois 10 °C/min até 245 °C, mantendo-se a isoterma por 3 min (GARCÍA et al., 2019a; GARCÍA et al., 2020b).

Os cromatogramas foram subtraídos do software Xcalibur 1.4 da Thermo Electron Corporation (Thermo Electron, San Jose, CA, USA.), e a detecção dos compostos realizada por ionização por impacto de elétrons a 70 eV, em modo *full scan*, sendo estes identificados de acordo com a sua razão m/z de 50 a 300, a um nível de similaridade (RSI) superior de 500 (GARCÍA et al, 2016). Os espectros de massas foram comparados com os compostos de referência da biblioteca NIST (*National Institute of Standards and Technology*), assim como com os dados da literatura.

Análises estatística

Nos resultados obtidos para a caracterização das amostras (peso do fruto, peso da polpa, peso da semente, número de sementes, diâmetro longitudinal, diâmetro transversal, firmeza, pH, sólidos solúveis, acidez titulável, ratio), empregou-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC) com a comparação entre as medias, pelo teste de Scott-Knott, ao 5% de probabilidade, utilizando-se o software estatístico Sisvar, versão 5.7.

Os COVs foram analisados pelos cromatogramas gerados pelo programa Xcalibur versão 1.4 (Thermo Scientific, San Jose, CA, EUA) enquanto as porcentagens das áreas totais dos COVs foram analisadas pelo Excel versão 2013 (Microsoft, Redmond, WA, EUA).

A Análise Multivariada de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) foi realizada para verificar a possível correlação entre os acessos de cambuí e os COVs identificados. Para tal, foram consideradas as áreas totais dos picos cromatográficos dos COVs isolados como variáveis, sendo estes analisados pelo programa MatLab versão 7.9.0.529 (Mathworks, Natick, MA, EUA) com auxílio do PLS Toolbox versão 5.2.2 (Eigenvectors Research, Manson, WA, EUA). Os dados obtidos foram organizados numa matriz composta por 9 colunas (acessos) e 36 linhas (COVs), os quais foram pré-processados

por autoescalamento para que cada variável contribuísse com o mesmo peso na análise. No caso do HCA utilizou-se a distância euclidiana como coeficiente de dissimilaridade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram observadas diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre os diferentes acessos avaliados, para as características físico-químicas, com exceção do pH (Tabela 1). Os frutos apresentaram peso médio de 0.76 g, sendo os maiores valores encontrados no acesso AC132. Esses resultados concordam com os reportados por Silva et al. (2012) na avaliação da biometria de frutos da mesma espécie. Já em frutos de guabiju (*Myrcianthes pungens*) o peso médio foi de 2.87 g (RODRIGUES et al., 2020), e para frutos de casaqueira (*Campomanesia rufa*) de 10.88 g (ABREU et al, 2020), espécies pertencentes à família Myrtaceae.

Os frutos dos acessos AC67, AC92 e AC160 apresentaram o menor rendimento quanto ao peso do fruto, peso da polpa e número de sementes. Já no estudo feito por Rodrigues et al. (2020), obtiveram uma média para o peso do fruto (2,87 g), peso da polpa (1,29 g) e peso da semente (0,49 g) superiores aos relatados no presente estudo, enquanto, o número de sementes manteve-se igual, contendo de uma a duas sementes por fruto (SILVA; NASCIMENTO; MUNIZ, 2020).

Os acessos AC132 (11.64 mm de DL e 10.43 mm de DT) e AC156 (10.66 mm de DL e 11.50 mm de DT) apresentaram as maiores dimensões e os maiores rendimentos de polpa (0.64 e 0.69 g, respectivamente). Os frutos apresentaram diâmetro médio (longitudinal e transversal) superior aos reportados em frutos de jambo vermelho (*Syzygium malaccensis*) (MUNHOZ; FERREIRA; GOMES, 2018) e inferiores aos reportados para frutos de cambuí (*Myrciaria floribunda*), na sua coloração laranja e roxa (4,09 a 4,47 mm e 4,47 a 4,87, respectivamente) (SILVA; NASCIMENTO; MUNIZ, 2020).

Quanto ao formato dos frutos, estes apresentaram média geral de 1,02, característico de frutos com forma mais arredondada ($DL/DT=1$). O formato dos frutos é um índice de maturidade, devido a que estes geralmente são avaliados pela relação do seu diâmetro. Esta característica também é fator de qualidade industrial, pois as indústrias dão maior preferência a frutos com formato arredondado pela facilidade as operações de limpeza e processamento.

Tabela 1 – Parâmetros físicos e físico-químicos dos nove acessos de cambuizeiro (*Myrciaria floribunda*), selecionados do Banco Ativo de Germoplasma do CECA/UFAL.

Acessos	Parâmetros											
	PF	PS	PP	NS	DL	DT	Formato	Firmeza (N)	pH	SS	AT	SS/AT
	-----g-----				-----mm-----							
AC-67	0.58 a	0.17 a	0.41 a	1.18 a	8.91 b	9.95 b	0.90 b	1.46 a	3.53 a	21.30 d	5.15 b	4.15 a
AC-92	0.43 a	0.14 a	0.29 a	1.19 a	7.10 a	8.94 a	0.86 a	2.59 a	3.83 a	22.78 e	5.05 b	4.51 a
AC-112	0.79 b	0.25 b	0.54 b	1.71 c	10.81 d	9.81 b	1.10 d	3.26 a	3.68 a	16.88 b	4.93 b	3.60 a
AC-132	1.14 c	0.49 c	0.64 b	1.66 c	11.64 e	10.43 c	1.12 d	1.44 a	3.99 a	17.65 c	4.93 b	3.58 a
AC-136	0.81 b	0.21 b	0.61 b	1.48 b	10.69 d	9.65 b	1.11 d	3.57 a	3.75 a	16.53 b	4.90 b	3.55 a
AC-137	0.77 b	0.16 a	0.61 b	1.50 b	10.76 d	9.54 b	1.13 d	2.61 a	3.99 a	18.30 c	2.70 a	6.87 b
AC-153	0.82 b	0.24 b	0.58 b	1.42 b	9.50 b	10.47 c	0.91 b	1.98 a	3.90 a	16.10 b	4.35 b	3.79 a
AC-156	0.91 b	0.22 b	0.69 b	1.91 c	10.66 d	11.50 d	0.93 c	4.08 a	3.62 a	15.43 b	3.95 b	3.98 a
AC-160	0.57 a	0.10 a	0.47 a	1.01 a	9.84 c	8.82 a	1.12 d	5.67 a	3.35 a	13.25 a	2.80 a	4.75 a
Média geral	0.76	0.22	0.54	1.45	10.06	9.90	1.02	2.96	3.74	17.58	4.31	4.31
CV (%)	20.07	20.83	22.43	12.11	5.09	5.95	1.51	56.17	9.83	4.02	14.66	16.28
Erro padrão	0.08	0.02	0.06	0.09	1.26	0.29	0.01	0.83	0.18	0.35	0.32	0.35

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si estatisticamente pelo Teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade. PF: peso do fruto; PS: peso da semente; PP: peso da polpa; NS: número de sementes; DL: diâmetro longitudinal; DT: diâmetro transversal; Formato: relação entre as variáveis DL/DT; pH: potencial hidrogeniônico; SS: Sólidos solúveis (°Brix); AT: Acidez Titulável (% de ácido cítrico); SS/AT: relação entre as duas variáveis. Fonte: Autor, 2021.

Não houve diferença significativa quanto a firmeza dos frutos, contudo, os frutos do acesso AC160 apresentou maior firmeza, com média de 5.67 N, enquanto o acesso AC67 apresentou a menor média 1.46 N. Vale ressaltar que até o momento não há relatos na literatura quanto à firmeza dos frutos de cambuí. Segundo Becker et al. (2015) a firmeza é um atributo de qualidade muito importante nos frutos, pois quanto maior firmeza maior é a resistência a injúrias mecânicas durante o transporte e comercialização dos frutos, os quais são responsáveis pelo sabor e aroma.

Os frutos de cambuí apresentaram um pH variado de 3.35 a 3.99, com o valor médio de 3.74, não apresentando diferença significativa entre os acessos estudados (Tabela 1). Estes valores foram semelhantes aos reportados em frutos da mesma espécie (SILVA; NASCIMENTO; MUNIZ, 2020), já em frutos do mesmo gênero foram reportados pH de 2.41 (SOUZA; SILVA; AGUIAR, 2020).

Contudo, Almeida et al. (2018) encontraram valores de pH de 3.10 e 3.39 para as variedades de jaboticabas *Myrciaria jaboticaba* e *Myrciaria grandifolia*, respectivamente. Segundo os autores, os produtos mais ácidos são naturalmente mais estáveis quanto à deterioração e a proporção relativa de ácidos orgânicos presente em frutas e vegetais pode variar de acordo ao grau de maturação e condições de crescimento. Essas informações são relevantes na seleção dos acessos, pois frutos mais ácidos podem ser mais bem aproveitados na indústria de alimentos.

O teor de SS variou significativamente entre os acessos. Os acessos AC67, AC92, AC132 e AC137 registraram os maiores valores de 17.65 a 22.78 °Brix, enquanto os acessos AC112, AC136, AC153, AC156 e AC160 registraram valores num rango de 13.25 a 16.88 °Brix. Estes valores foram superiores se comparados aos reportados por Vieira et al. (2020), nos diferentes estádios de maturação de frutos da ubaia-azedada (*Eugenia azeda*), cujos valores variaram de 3,13 a 4,35 °Brix, bem como, os reportados por Souza, Silva, Aguiar. (2020), ao obter valores de 9.02 °Brix em frutos maduros de camu-camu (*Myrciaria dubia*).

Quanto a AT, os menores valores encontrados foram nos acessos AC137 (2.70) e AC160 (2.80). Já para os acessos AC67, AC92, AC112, AC132, AC136, AC153 e AC156, não houve diferença significativa entre si. Valores inferiores aos encontrados foram reportados por Souza, Silva, Aguiar. (2020), ao determinarem a composição química de frutos de camu-camu (*Myrciaria dubia*) durante as fases de maturação: verde, semi-maduros e maduros encontrando médias de 2.75, 2.77 e 2.4 g de ácido cítrico. 100 g⁻¹, respectivamente.

Seraglio et al. (2018), ao analisar os parâmetros físico-químicos de frutos de três espécies de Myrtaceae, nos estádios intermediário e maduro, reportando para frutos de jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*), valores de 0.22 e 0.19 g, para frutos de guabiju (*Myrcianthes pungens*) valores de 0.03 e 0.02 g e para frutos de jambolão (*Syzygium cumini*) valores de 0.07 e 0.04 g de ácido cítrico. 100 g⁻¹, respectivamente.

A AT e SS são referência chave do ponto ideal do grau de maturação dos frutos, além de ser parâmetro importante para a apreciação do estado de conservação de todo alimento, devido

a que quando se tem o processo de decomposição (hidrólise, oxidação ou fermentação) ocorrem alterações na concentração de ácidos orgânicos, alterando assim a acidez do alimento (MOURA; PINTO; FIGUEIREDO, 2011).

A relação de SS/AT dos frutos de cambuí foi superior ao reportado por Vieira et al. (2020) e Neto et al. (2020), que constataram valores médios de 2.45, 2.98, respectivamente. Já Lattuada et al. (2020) observaram valores superiores oscilando de 13.12 a 17.10 em frutos inteiros e maduros de cinco amostras de jabuticabeiras (*Plinia peruviana* e *Plinia cauliflora*).

Para o mercado de frutas frescas e/ou processadas, valores elevados de SS e relação SS/AT são as características mais desejáveis e valorizadas, tanto *in natura* como para o uso na industrial. No caso dos consumidores, estes dão preferência a frutos *in natura* maiores, de aparência atraente, mais doces e pouco ácidos. Pelo que, a melhor forma de avaliar o flavor dos frutos é através da relação SS/AT, pois é mais representativa que a análise isolada de SS ou AT (CHITARRA e CHITARRA, 2005). Assim, os frutos do acesso AC137 seriam os mais adequados por apresentar maior relação de SS/AT (6.87).

Perfil volátil dos frutos dos diferentes acessos de *Myrciaria floribunda*

Um total de 36 compostos orgânicos voláteis (COVs) foram isolados pela fibra de poliacrilato (PA) através da microextração em fase sólida no modo *headspace* (SPME-HS). Os frutos dos diferentes acessos de *Myrciaria floribunda* apresentaram na maior parte da sua composição a classe química de sesquiterpenos: 30.56% representada por monoterpenos e 69.44% de sesquiterpenos (Tabela 2).

Em óleos derivados de folhas e flores de *Myrciaria floribunda*, foram relatados como componentes principais os monoterpenos, sendo que, no óleo do caule predominaram principalmente os sesquiterpenos (TIETBOHL et al., 2012). Já, em frutos liofilizados da mesma espécie, a caracterização foi distinta, pois apresentaram maior composição de monoterpenos (59.4%), do que sesquiterpenos (40,6%) (OLIVEIRA et al., 2018). Por sua vez, Kauffmann et al. (2019), encontraram na composição do óleo essencial de *Myrciaria plinioides*, sesquiterpenos oxigenados (82,66%) e hidrocarbonetos sesquiterpênicos (11,05%).

Tabela 2– Perfil volátil de frutos de *Myrciaria floribunda*, isolados pela fibra de Poliacrilato e SPME-HS/GC-MS.

N°	COVs	CAS	% Área								Ref.	
			AC67	AC92	AC112	AC132	AC136	AC137	AC153	AC156		AC160
1	α -pineno	80-56-8	0.59	0.24	0.19	1.09	–	0.54	–	0.08	–	2, 5
2	Eucaliptol	470-82-6	10.6	0.29	1.26	4.36	4.04	2.45	8.74	6.56	0.7	1, 5
3	3-careno	13466-78-9	5.0	1.06	0.09	1.09	2.48	1.66	1.69	–	–	
4	Ocimeno	502-99-8	1.17	1.58	0.2	4.76	0.21	0.63	0.74	0.03	0.18	5
5	α -terpineol	98-55-5	1	0.61	2.69	3.93	4.44	5.66	–	–	0.78	2, 5
6	α -canfolenal	4501-58-0	0.2	0.71	0.11	0.21	0.5	–	0.48	0.37	–	
7	Acetato de isopulegol	57576-09-7	–	1.44	0.21	1.25	0.18	0.4	2.98	1.25	–	
8	γ -terpineol	586-81-2	–	0.29	0.15	0.47	–	0.32	–	0.19	–	
9	Acetato de fenquila	13851-11-1	–	0.25	0.09	–	–	0.56	–	–	–	
10	Borneol	507-70-0	–	–	–	0.4	–	1.1	–	–	–	
11	Formato de isobornil	1200-67-5	5.83	–	–	–	–	–	–	0.1	–	
Monoterpenos			24.26	6.47	4.99	17.56	11.85	13.32	14.63	8.58	1.66	
12	α -muuroleno	10208-80-7	21.04	1.19	9.27	1.13	9.72	1.22	1.17	1.46	1.57	3, 4, 5
13	Ciclosativeno	22469-52-9	3.95	9.29	6.78	4.37	0.64	0.96	0.99	0.48	2.51	1, 6
14	β -guaiene		0.48	0.38	1	2.45	5.15	5.58	2.85	3.1	3.21	
15	Cariofileno		21.59	8.20	25.8	1.77	35.73	0.05	32.88	0.45	48.51	1, 2, 3, 6, 7
16	α -longipineno	5989-08-2	3.99	4.66	3.78	24.21	3.63	6.2	1.04	1.28	2.42	
17	Longifoleno	61262-67-7	6.35	3.50	4.58	4.24	0.36	–	0.4	5.18	0.48	
18	α -selineno	473-13-2	0.86	11.62	2.39	2.45	1.23	1.4	–	–	0.3	2, 3, 4, 5
19	Zonareno	41929-05-9	2.11	3.38	3.43	8.92	0.37	0.47	4.5	0.51	4.81	
20	γ -selineno	515-17-3	–	4.64	11.2	0	16.05	58.18	0.4	63.1	0.63	2
21	Ledene	21747-46-6	0.4	0.03	4.38	13.21	0.17	7.7	0.52	–	2.44	
22	Eudesma-3,7 (11) -dieno	6813-21-4	0.15	0.16	0.07	0.3	0.16	0.62	2.27	8.14	0.14	

23	α -gurjuneno	489-40-7	6.6	4.05	4.45	0.3	3.61	0.34	0.16	0.32	0.23	3,7
24	Patchouleno	1405-16-9	1.62	32.56	1.87	1.74	3.07	0.48	0.52	0.42	0.92	
25	Eremophila-1 (10), 11-dieno	10219-75-7	2.6	2.67	4.88	5.85	2.64	–	1.69	0.05	3.94	
26	γ -himachalene	53111-25-4	–	0.05	0.34	0.77	0.25	1	4.07	0.32	1.05	
27	10s, 11s-himachala-3 (12), 4-dieno	60909-28-6	0.2	0.68	0.78	7.6	1.18	0.49	8.89	0.65	6.94	
28	Aristoleno	88-84-6	0.2	0.23	1.37	–	1.05	0.71	18.22	0.52	16.7	4
29	γ -cadineno	39029-41-9	0.45	2.27	3.53	–	0.08	0.03	–	–	–	2, 3, 4, 5, 7
30	Cadina-3,9-dieno	523-47-7	1	1.75	2.88	–	0.83	–	0.18	0.76	–	
31	α -cubebeno	17699-14-8	0.3	0.03	0.29	–	0.25	–	–	–	–	1, 2, 3, 4, 5, 7
32	α -ylangene	14912-44-8	–	0.19	0.38	–	0.44	–	–	–	–	7
33	Guaia-1 (5), 11-dieno	3691-12-1	0.11	0.52	0.29	–	–	0.05	–	0.03	–	
34	δ -elemene	20307-84-0	–	0.04	0.13	–	–	–	–	–	–	2, 4, 5, 7
35	Copena	3856-25-5	1.4	0.45	0.48	0.33	–	–	–	–	–	1
36	γ -muuroleno	30021-74-0	–	–	–	–	–	0.04	–	–	–	2, 3, 4, 5
Sesquiterpenos			75.42	92.54	94.35	79.64	86.61	85.52	80.75	86.77	96.8	
Total identificados			99.68	99.01	99.34	97.2	98.46	98.84	95.38	95.35	98.46	

Compostos orgânicos voláteis (COVs) relatados na literatura por outros autores para espécies pertencentes a família Myrtaceae: ¹Chalannavar, Baijnath, Odhav. (2011); ² Costa et al. (2020); ³ Silva Barbosa. (2020); ⁴ Freitas et al. (2020); ⁵ Rondán Sanabria et al. (2020); ⁶ Souza, Silva e Aguiar. (2020); ⁷ Toledo et al. (2020). – : compostos não detectados. Fonte: Autor, 2021.

Enquanto, os compostos principais identificados no presente estudo (maior ou igual a 5%) foram: 3-careno (5%), α -terpineol (5.66%), formato de isobornil (5.83%), β -guaiene (5.58%), longifoleno (6.35%), eremophila-1 (10), 11-dieno (5.85%), aristoleno (16.7%), α -gurjuneno (6.6%), eudesma-3,7 (11) -dieno (8.14%), 10s, 11s-himachala-3 (12), 4-dieno (8.89%), zonareno (8.92%), ciclosativeno (9.29%), eucaliptol (10.6%), α -muuroleno (21.04%), α -longipineno (24.21%), patchouleno (32.56%), cariofileno (48.51%) e γ -selineno (58.18%), sendo os últimos cinco, os compostos majoritários para os acessos AC67, AC132, AC92, AC160 e AC137, respectivamente.

Resultados semelhantes foram reportados por Silva Barbosa et al. (2020), ao identificarem na composição química do óleo essencial da casca de frutos de *Myrciaria floribunda*, um total de 26 compostos por GC-MS, sendo a maioria deles pertencentes à classe dos sesquiterpenos, com destaque para o γ -cadineno (15.69%), γ -muuroleno (6.21%), α -selineno (6.11%), α -muuroleno (6.11%), cariofileno (5.54%) e α -copaeno (5.02) pois foram os compostos majoritários.

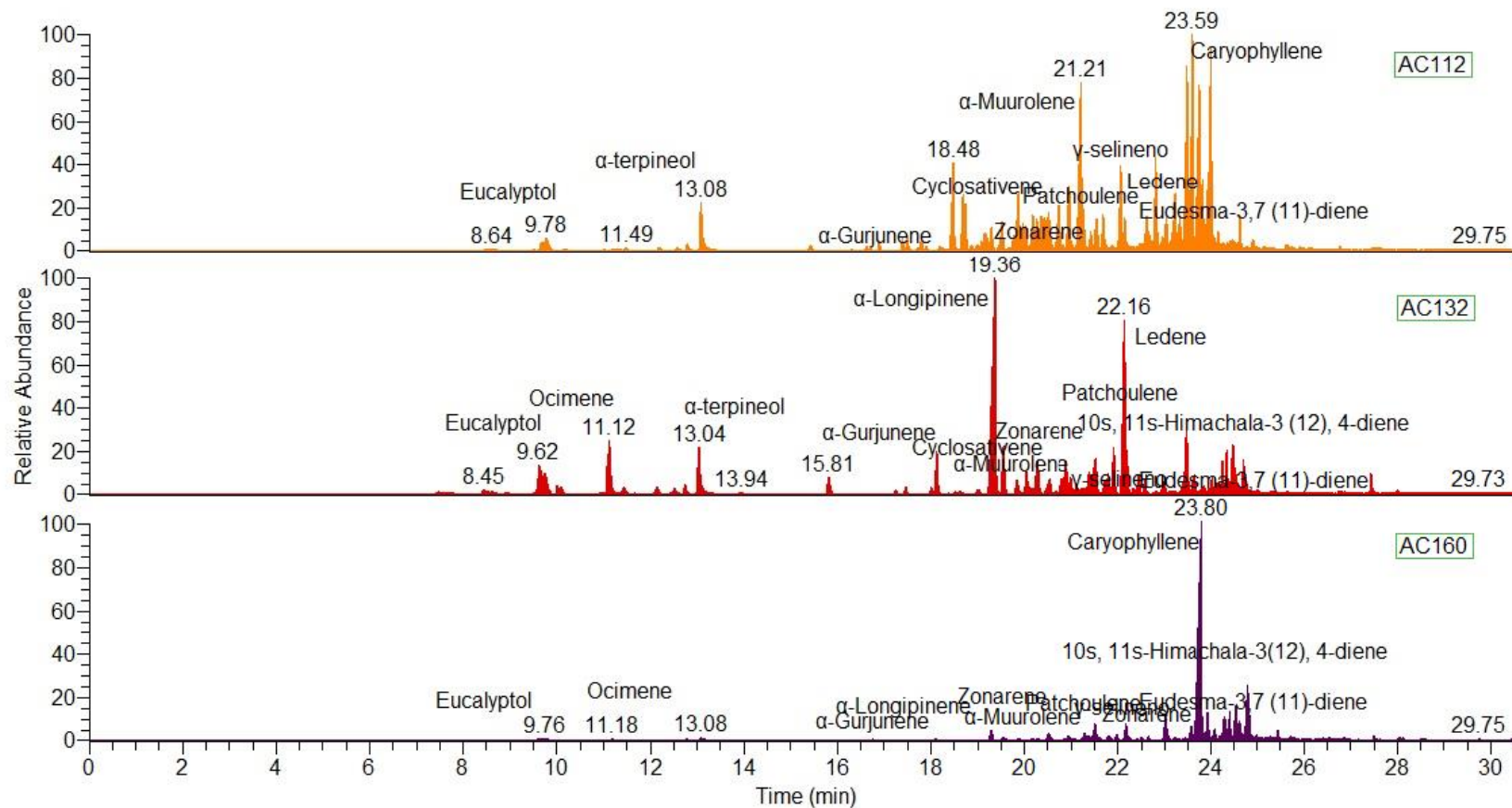
Comparando os resultados do presente estudo com os reportados em frutos do mesmo gênero (*Myrciaria*), houve semelhança na presença de vários compostos, tais como o γ -muuroleno, δ -elemeno, α -cubebeno, γ -cadineno, α -selineno, α -muuroleno, aristolene, α -terpineol, eucaliptol, ocimeno e α -pineno, reportados por Freitas et al. (2020) e Rondán Sanabria et al. (2018) em frutos de jabuticaba (*Myrciaria jabuticaba*).

Em frutos de camu-camu (*Myrciaria dubia*) identificou-se ao cariofileno, composto identificado com maior abundância no presente estudo (SOUZA; SILVA; AGUIAR, 2020). Já, no óleo essencial das folhas de *Eugenia involucrata* (Myrtaceae) foram reportados os compostos δ -elemene, α -cubebeno, γ -cadineno, α -gurjuneno e cariofileno (TOLEDO et al., 2020). O cariofileno é um sesquiterpeno natural encontrado nos óleos essenciais de diversas especiarias, frutas e plantas medicinais e ornamentais (SHARMA et al., 2016), como o cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*), pertencente à família Myrtaceae (FRANCOMANO et al., 2019).

O cariofileno e seus derivados possuem numerosas propriedades como inseticida natural, acaricida, repelente, propriedades atraentes e antifúngicas (Silva et al., 2015), anti-inflamatórias, antitumorais, bactericidas, antioxidantes e espasmolítico (CARNEIRO et al., 2010). Além disso, a Food and Drug Administration (FDA) e European Food Safety Authority (EFSA) aprovaram o uso do cariofileno em produtos alimentícios como aditivo alimentar, intensificador de sabor, agente aromatizante e no setor de perfumaria, como fragrância ou fixador (SHARMA et al., 2016; FRANCOMANO et al., 2019).

Na figura 1, estão apresentados os cromatogramas dos acessos que apresentaram o maior número de compostos, diferenciados pela sua coloração: AC112 (frutos laranja), AC132 (frutos vermelhos) e AC160 (frutos roxos), os quais mostram a relação dos dez compostos que foram semelhantes entre eles (eucaliptol, ocimeno, α -muuroleno, ciclosativeno, α -longipineno, zonareno, eudesma-3,7 (11) -dieno, α -gurjuneno, patchouleno e 10s, 11s-himachala-3 (12), 4-dieno).

Figura 1– Cromatograma gerado para os frutos de cambuí que obtiveram maior número de compostos voláteis semelhantes entre si. Acessos diferenciados pela coloração laranja (AC112), vermelha (AC132) e roxo (AC160).



Fonte: Autor, 2021.

Em geral, os frutos laranjas e vermelhos, não tiveram grandes diferenças enquanto ao número de compostos encontrados, pois ambos apresentaram na sua composição monoterpenos e sesquiterpenos, no entanto, os frutos de coloração roxa apresentaram maior composição de sesquiterpenos do que monoterpenos, com destaque para o eucaliptol.

O 1,8-cineol ou eucaliptol é um monoterpeno de alto índice terapêutico, que possui efeitos anti-hipertensivo, antiasmático e analgésico, o que o torna um potente candidato a fármaco (SOUTO et al., 2016). Possui atividades biológicas como antibacteriana, antifúngica, anti-inflamatórias e antitumorais (RODENAK KLADNIEW et al., 2017). Além disso, é empregado no tratamento de tosse, reumatismo, neurose, dor muscular, asma, cálculo renal e na linha de cosmética.

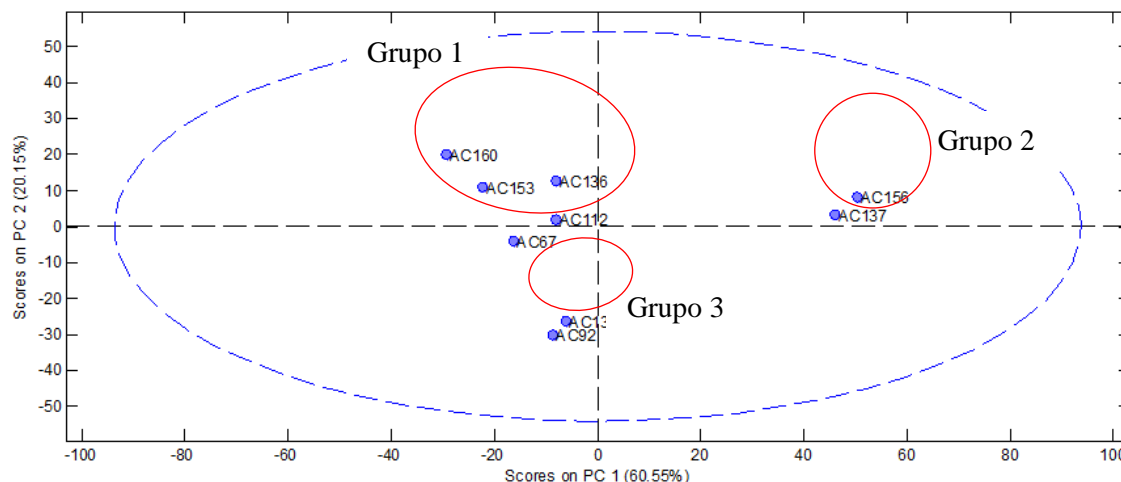
Atualmente não há relatos anteriores sobre a composição volátil dos frutos do cambuí, contudo, sabe-se que a família Myrtaceae comumente apresenta o grupo dos sesquiterpenos como a classe química mais predominante, e em menor grau a dos monoterpenos (CARNEIRO et al., 2017; TOLEDO et al., 2020). Este último, com função fungicida e atraente de polinizadores nas plantas (CHITARRA e CHITARRA, 2005). Já, os sesquiterpenos tem mostrado potencial terapêutico com atividade anti-inflamatória nos óleos essenciais de várias espécies vegetais. Além do que, espécies com altos teores de sesquiterpenos possuem propriedades antioxidantes e uma grande variedade de atividades biológicas e farmacêuticas (SÁ; ANDRADE; SOUZA, 2015).

Para a Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) foram utilizadas as percentagens das áreas dos picos cromatográficos dos COVs identificados nos diferentes acessos de cambuí, a través da matriz 9x36. Na figura 2, apresenta-se o gráfico de *scores* do PCA com os resultados obtidos nesta análise, a qual mostra que as três primeiras componentes principais explicam o 89,58% da variabilidade total entre os acessos de cambuí, sendo que, a primeira componente principal (PC1) explica o 60,55%, a segunda (PC2) 20,15% e a terceira (PC3) 8,87% da variância total, sendo suficiente para explicar a variabilidade dos dados.

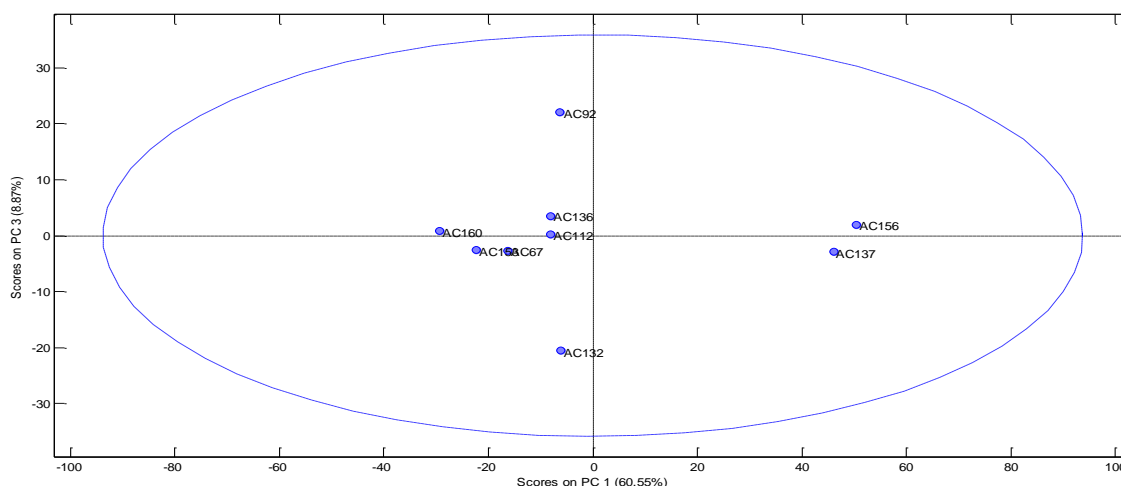
Observa-se que os acessos de cambuí foram diferenciados em três grupos bem definidos, conformados pelos acessos AC67, AC112, AC136, AC153 e AC160 (Grupo 1); AC92 e AC132 (Grupo 2) e AC137 e AC156 (Grupo 3). Os grupos formados na PCA foram confirmados com a aplicação da Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), considerando distancias euclidianas, o qual gerou o dendrograma apresentado na Figura 4.

Figura 2 – Gráfico de *scores* do PCA obtido a partir das áreas cromatográficas dos monoterpenos e sesquiterpenos do perfil volátil de frutos de *Myrciaria floribunda*. a) PC1 vs PC2 b) PC1 vs PC3.

a)



b)



Fonte: Autor, 2021.

O grupo 1 foi caracterizado principalmente pela presença do cariofileno (21.6% a 49.3%), no entanto, pode ser subdividido pelos acessos AC112 e AC136, devido a semelhança entre os compostos α -muuroleeno (9.3% a 21.1) e γ -selineno (11.3% a 16.3), tal como aconteceu para os acessos AC153 e AC160, agrupados pelos compostos aristoleno (17.0% a 19.1%) e 10s, 11s-himachala-3 (12), 4-dieno (7.0% a 9.3%).

O grupo 2 teve um comportamento diferente. Na Figura 2b, observa-se que a interação entre a componente principal 1 (PC1) e componente principal 3 (PC3) foi responsável da separação

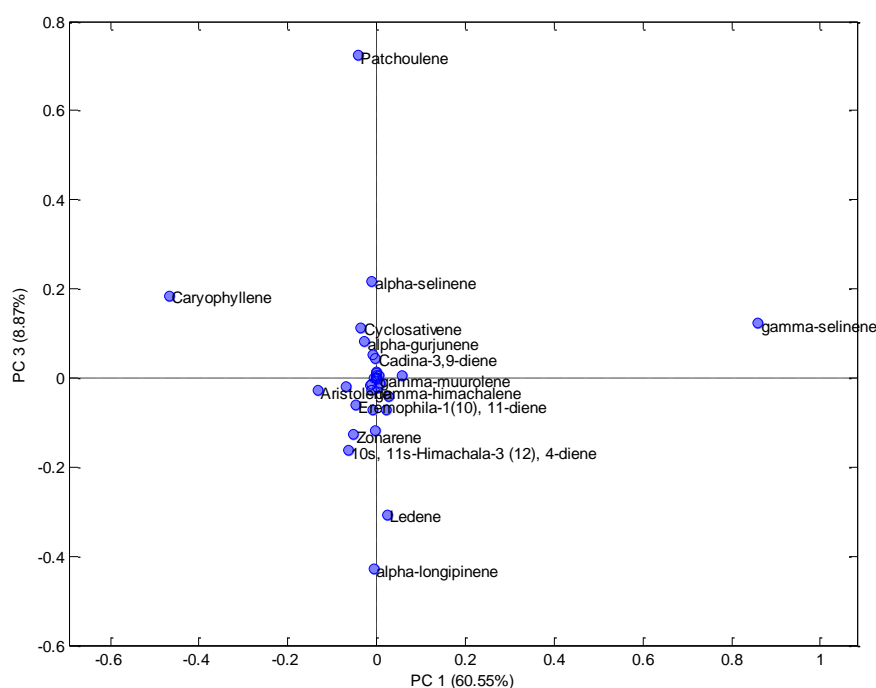
do grupo pelos compostos patchouleno (32.9%) e α -longipineno (24.9%), tal como se mostra no gráfico de *loadings* (Figura 3), pois estes compostos apresentaram a maior porcentagem de área dos COVs identificados para tais acessos (Tabela 2). Esta distinção entre componentes pode se dever ao fato de serem frutos de coloração diferente.

Chalannavar et al. (2012) ao investigar a composição do óleo essencial de *Psidium cattleianum* var. *lucidum* (Myrtaceae), relataram dentre os compostos identificados o patchouleno como constituinte predominante. Enquanto, Noudogbessi et al. (2008), mencionaram a presença do α -longipineno na composição do óleo essencial de folhas secas de *Syzygium guineense*. Li, Xuan e Shou (2012), evidenciaram o potencial terapêutico do α -longipineno contra ansiedade.

Quanto ao grupo 3, este engloba à presença do sesquiterpeno γ -selineno, composto que teve a maior porcentagem de área dentre os acessos (Tabela 2), o que foi similar com o subgrupo composto pelos acessos AC112 e AC136, pois são frutos da mesma cor.

Na figura 3, mostra-se o gráfico de *loadings* do PCA dos três primeiros componentes principais. Observa-se que a análise detalhada do *loadings* evidenciou na sua maior composição a classe dos sesquiterpenos.

Figura 3 – Gráfico de *loadings* do PCA obtido a partir das áreas cromatográficas dos monoterpenos e sesquiterpenos do perfil volátil de frutos de *Myrciaria floribunda*.



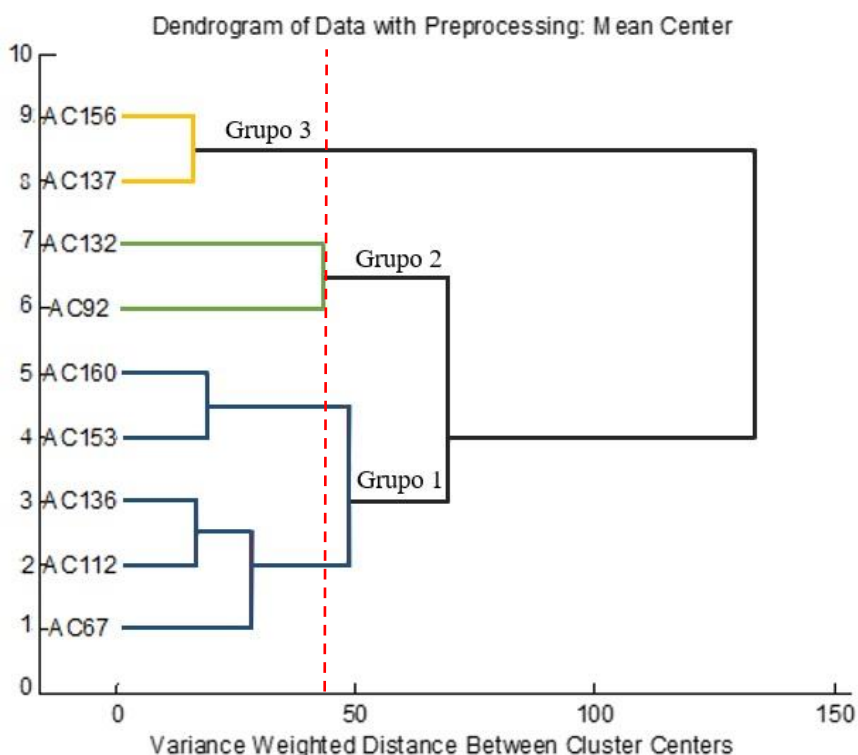
Fonte: Autor, 2021.

No lado positivo do eixo da componente principal 1, destacaram-se os compostos ledeno, γ -selineno, γ -muuroleno e γ -himachaleno, já no lado negativo do eixo ficaram localizados os compostos α -longipineno, 10s, 11s-himachala-3 (12), 4-dieno, zonareno, eremophila-1 (10), 11-dieno, aristoleno, α -gurjuneno, ciclosativeno, α -selineno, cadina-3,9-dieno, cariofileno e patchouleno.

Nota-se que, quatro dos compostos presentes no *loadings* ficaram localizados nos extremos dos quadrantes I (γ -selineno), quadrante III (α -longipineno) e quadrante VI (cariofileno e patchouleno), devido aos maiores valores de áreas totais, sendo portanto, considerados como os compostos mais discriminantes do perfil volátil dos frutos do cambuí.

Na Figura 4, apresenta-se o dendrograma da Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), o qual agrupou os acessos de cambuí em três principais grupos com uma similaridade do 50%.

Figura 4 – Dendrograma da Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) dos diferentes acessos de cambuí, quanto ao perfil de compostos voláteis.



Fonte: Autor, 2021.

O primeiro grupo formado pelo acesso de cor roxo (AC160), cor vermelho (AC153) mais três acessos de cor laranja (AC67, AC112 e AC136), isso por suas elevadas concentrações de

cariofileno. O segundo grupo formado pelos acessos AC92 (frutos laranja) e AC132 (frutos vermelhos), porém, no gráfico de *scores* ficaram isolados devido a apresentar perfis diferentes entre si. Já, o terceiro grupo foi formado pelos acessos AC137 e AC156 (frutos laranjas) agrupados principalmente pelo composto γ -selineno, os quais tiveram áreas totais de 58.9% e 66.2.%, respectivamente.

Levando em consideração os grupos formados, podemos dizer que apenas dois (cariofileno e γ -selineno) dos COVs identificados, foram os que se destacaram como compostos majoritários responsáveis pelo perfil volátil dos frutos de cambuí, isto independentemente da sua cor, pois ambos compostos predominaram em todos os acessos com exceção do AC67, o qual não mostrou a presença do γ -selineno. Apesar disso, não foram encontrados relatos sobre o perfil volátil dos frutos de *Myrciaria floribunda*, pelo que se crê que seja a primeira descrição da composição química dos frutos, o que coloca aos compostos antes mencionados como o primeiro registro da espécie.

CONCLUSÕES

Diante dos valores obtidos neste trabalho, conclui-se que os frutos de cambuí (*Myrciaria floribunda*) caracterizaram-se por serem ácidos, explicado pelos baixos teores de pH. Dentre os acessos avaliados, os frutos vermelhos (AC132) destacaram-se por apresentar os maiores pesos e dimensões, entretanto, os frutos de coloração laranja apresentaram os maiores rendimentos de polpa (AC156), sólidos solúveis (AC92) e relação de sólidos solúveis/acidez titulável (AC137). Os frutos roxos (AC160) apresentaram maior firmeza, mostrando baixos teores de acidez titulável.

Quanto ao perfil volátil, foram identificados 36 compostos, destacando-se à classe dos sesquiterpenos. Os acessos AC67, AC132, AC92, AC160 e AC137 apresentaram as maiores porcentagens de áreas revelando os seguintes compostos: α -muuroleno, α -longipineno, patchouleno, cariofileno, γ -selineno.

De acordo com o PCA e HCA, houve variabilidade química entre os diferentes acessos de *Myrciaria floribunda*, o qual constatou-se pelos três grupos formados. Os compostos cariofileno e γ -selineno, destacaram-se dentre os COVs identificados, ditos compostos contribuem principalmente no perfil volátil dos frutos. Pelo que, o conhecimento da composição

química dos frutos de cambuí pode contribuir na ampliação dos estudos quimiotaxonomicos das espécies deste gênero além da seleção de novas variedades.

REFERÊNCIAS

ABREU, L. A. F. D.; PAIVA, R.; MOSQUEIRA, J. G. A.; REIS, M. V. D.; ARAÚJO, A. B. S.; BOAS, E. V. D. B. V. Antioxidant activity and physico-chemical analysis of *Campomanesia rufa* (O. Berg) Nied. fruits. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 44, 2020.

APEL, M. A.; LIMA, M. E. L.; SOUZA, A.; CORDEIRO, I.; YOUNG, M. C. M.; SOBRAL, M. E.; ... & MORENO, P. R. H. Screening of the biological activity from essential oils of native species from the Atlantic rain forest (São Paulo–Brazil). **Pharmacologyonline**, v. 3, p. 376-383, 2006.

ARAÚJO, R.R., SANTOS, E.F., SANTOS, E.D., LEMOS, E.E.P., ENDRES, L. **Quantificação de compostos fenólicos em diferentes genótipos de fruto de Cambuí (*Myrciaria floribunda* O. Berg) nativos da vegetação litorânea de Alagoas**. In: Congresso Brasileiro de Processamento mínimo e Pós-colheita de frutas, flores e hortaliças, 1, Aracaju, 2015. Anais 1 Congresso Brasileiro de Processamento mínimo e Pós-colheita de frutas, flores e hortaliças (CD ROM), 2015.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY (AOAC). **Official methods of analysis of the Association of Analytical Chemists International**. 18.ed. Washington, 2005. 1583p.

BECKER, F. S.; VILAS BOAS, A. C.; SALES, A.; TAVARES, L. S.; SIQUEIRA, H. H. D.; VILAS BOAS, E. V. D. B. Characterization of 'Sabará' jabuticabas at different maturation stages. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 37, n. 4, p. 457-462, 2015.

CARNEIRO, F. B.; D JÚNIOR, I.; LOPES, P. Q.; MACÊDO, R. O. Variação da quantidade de β -cariofileno em óleo essencial de *Plectranthus amboinicus* (Lour.) Spreng., Lamiaceae, sob diferentes condições de cultivo. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 20, n. 4, p. 600-606, 2010.

CARNEIRO, N. S.; ALVES, C. C.; ALVES, J. M.; EGEEA, M. B.; MARTINS, C. H.; SILVA, T. S.; ... & MIRANDA, M. L. Chemical composition, antioxidant and antibacterial activities of essential oils from leaves and flowers of *Eugenia klotzschiana* Berg (Myrtaceae). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 89, n. 3, p. 1907-1915, 2017.

CHALANNAVAR, R. K.; BAIJNATH, H.; ODHAV, B. Chemical constituents of the essential oil from *Syzygium cordatum* (Myrtaceae). **African Journal of biotechnology**, v. 10, n. 14, p. 2741-2745, 2011.

CHALANNAVAR, R. K.; NARAYANASWAMY, V. K.; BAIJNATH, H.; ODHAV, B. Chemical composition of essential oil of *Psidium cattleianum* var. *lucidum* (Myrtaceae). **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n. 33, p. 8341-8347, 2012.

CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: Fisiologia e Manuseio**, 2. ed. ver. amp. Lavras, UFLA, 2005, p. 783.

COSTA, J. S. da.; CRUZ, E. D. N. S. da.; SETZER, W. N.; SILVA, J. K. D. R. da.; MAIA, J. G. S.; FIGUEIREDO, P. L. B. Essentials Oils from Brazilian *Eugenia* and *Syzygium* Species and Their Biological Activities. **Biomolecules**, v. 10, n. 8, p. 1155, 2020.

SILVA BARBOSA, D. C. da.; HOLANDA, V. N.; ASSIS, C. R. D. de.; OLIVEIRA FARIAS, J. C. R. de.; HENRIQUE DONASCIMENTO, P.; DA SILVA, W. V.; ... & DOS SANTOS CORREIA, M. T. Chemical composition and acetylcholinesterase inhibitory potential, in silico, of *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg fruit peel essential oil. **Industrial Crops and Products**, v.151, p. 112372, 2020.

- SILVA, R. C. S. da.; MILET-PINHEIRO, P.; SILVA, P. C. B. da.; SILVA, A. G. da.; SILVA, M. V. da.; NAVARRO, D. M. D. A. F.; SILVA, N. H. da. (E)-caryophyllene and α -humulene: *Aedes aegypti* oviposition deterrents elucidated by gas chromatography-electrophysiological assay of *Commiphora leptophloeos* leaf oil. **PLoS One**, v. 10, n. 12, p. e0144586, 2015.
- ALMEIDA, E. S. de.; SILVA, R. J. N. DA.; GONÇALVES, E. M. Compostos fenólicos totais e características físico-químicas de frutos de jabuticaba. **Gaia Scientia**, v. 12, n. 1, 7 abr. 2018.
- MOURA, C. L. A. de.; PINTO, G. A. S.; FIGUEIREDO, R. W. de. Processamento e utilização da polpa de cajá (*Spondias mombin* L.). **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 29, n. 2, 2011.
- OLIVEIRA, L. M. de.; PORTE, A.; GODOY, R. L. de. O.; SOUZA, M. da. C.; PACHECO, S.; SANTIAGO, M. C. P. de. ARAUJO.; ... & BORGUINI, R. G. Chemical characterization of *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd) fruit. **Food chemistry**, v. 248, p. 247-252, 2018.
- FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. **Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor**. In: FRANCO, M. R. B. (Ed.). *Aroma e Sabor de Alimentos: Temas Atuais*. São Paulo: Editora Varela, 2004. Cap. 1, p. 17-27.
- FRANCOMANO, F.; CARUSO, A.; BARBAROSSA, A.; FAZIO, A.; LA TORRE, C.; CERAMELLA, J.; ... & SINICROPI, M. S. β -Caryophyllene: a sesquiterpene with countless biological properties. **Applied Sciences**, v. 9, n. 24, p. 5420, 2019.
- FREITAS, T. P.; TAVER, I. B.; SPRICIGO, P. C.; DO AMARAL, L. B.; PURGATTO, E.; JACOMINO, A. P. Volatile Compounds and Physicochemical Quality of Four Jabuticabas (*Plinia* sp.). **Molecules**, v. 25, n. 19, p. 4543, 2020.
- GARCÍA, Y. M.; GUEDES, M. N. S.; RUFINI, J. C. M.; SOUZA, A. G.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. F. (2016). Volatile compounds identified in Barbados Cherry 'BRS-366 Jaburú.'. **Scientific Electronic Archives**, v. 9, n. 3, p. 67-73, 2016.
- GARCÍA, Y. M.; RUFINI, J. C. M.; CAMPOS, M. P.; GUEDES, M. N.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. SPME Fiber Evaluation for Volatile Organic Compounds Extraction from Acerola. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 247-255, 2019a.
- GARCÍA, Y. M.; RUFINI, J. C. M.; CAMPOS, M. P.; GUEDES, M. N.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. AVANÇOS EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. In: VERRUCK, S. **Spme fiber evaluation for volatile organic compounds extraction from acerola**. 1. ed. Guarujá, São Paulo: Científica Digital, 2020b. v. 1, cap. 04, p. 55-71. ISBN 978-65-87196-58-9. DOI: 10.37885/201102026
- GARRUTI, D. S. **Composição de Voláteis e Qualidade de Aroma do Vinho de Caju**. 2001. 218 f, Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 2001.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. p. 1020.
- KAUFFMANN, C., GIACOMIN, A. C., AROSSI, K., PACHECO, L. A., HOEHNE, L., FREITAS, E. M. D., ... & ETHUR, E. M. Antileishmanial in vitro activity of essential oil from *Myrciaria plinioides*, a native species from Southern Brazil. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 55, 2019.
- LATTUADA, D. S.; BARROS, N.; HAGEMANN, A.; DE SOUZA, P. V. D. Caracterização físico-química e desenvolvimento pós-colheita de jabuticabas (*Plinia peruviana* e *P. cauliflora*). **Iheringia. Série Botânica**, v. 75, 2020.
- LI, Y. J.; XUAN, H. Z.; SHOU, Q. Y. Therapeutic effects of própolis essential oil on anxiety of restraint-stressed mice. **Human & Experimental Toxicology**. v. 31. p. 157-165, 2012.

- MUNHOZ, C. L.; FERREIRA, T. H. B.; GOMES, M. C. S. da. Caracterização Física de Frutos de Jambo Vermelho. **Cadernos de Agroecologia**, v. 13, n. 2, p. 7-7, 2018.
- NARAIN, N.; ALMEIDA, J. D. N.; GALVÃO, M. D. S.; MADRUGA, M. S.; BRITO, E. S. D. Compostos voláteis dos frutos de maracujá (*Passiflora edulis* forma *Flavicarpa*) e de cajá (*Spondias mombin* L.) obtidos pela técnica de headspace dinâmico. **Food Science and Technology**, v. 24, n. 2, 212-216, 2004.
- NETO, J. R. C.; DE MELO SILVA, S.; DANTAS, R. L. Atributos de qualidade, compostos bioativos e atividade antioxidante de frutos de uvaieira durante a maturação. **Agrarian**, v. 13, n. 49, p. 269-308, 2020.
- NOUDOGBESSI, J. P.; YÉDOMONHAN, P.; SOHOUNHLOUÉ, D. C.; CHALCHAT, J. C.; FIGUÉRÉDO, G. Chemical composition of essential oil of *Syzygium guineense* (Willd.) DC. var. *guineense* (Myrtaceae) from Benin. **Records of natural products**, v. 2, n. 2, 2008.
- RODENAK KLADNIEW, B. E.; CASTRO, M. A.; CRESPO, R.; GARCÍA DE BRAVO, M. M. Eucaliptol (1, 8-cineole) inibe la proliferación de células tumorales mediante arresto del ciclo celular, estrés oxidativo, activación de MAPKs e inhibición de AKT. **Tercera Época**, v. 7, 2017.
- RODRIGUES, M. A.; GUERRA, D.; SEHN, T. T. S.; BOHRER, R. E. G. B.; DA SILVA, D. M. Caracterização biométrica de Guabijuzeiros (*Myrcianthes pungens* (O. Berg) d. Legrand). **Revista Eletrônica Científica Da UERGS**, v. 6, n. 1, p. 83-91, 2020.
- RONDÁN SANABRIA, G. G.; CABEZAS GARCIA, A. J.; OLIVEIRA LIMA, A. W.; BROUSETT-MINAYA, M. A.; NARAIN, N. HS-SPME-GC-MS detection of volatile compounds in Myrciaria jabuticaba Fruit. **Scientia Agropecuaria**, v. 9, n. 3, p. 319-327, 2018.
- SÁ, R. DE C. DE S.; ANDRADE, L. N.; SOUSA, D. P. de. Sesquiterpenes from essential oils and anti-inflammatory activity. **Natural product communications**, v. 10, n. 10, p. 1934578X1501001033, 2015.
- SERAGLIO, S. K. T.; SCHULZ, M.; NEHRING, P.; DELLA BETTA, F.; VALESE, A. C.; DAGUER, H.; ... & COSTA, A. C. O. Nutritional and bioactive potential of Myrtaceae fruits during ripening. **Food chemistry**, v. 239, p. 649-656, 2018.
- SHARMA, C., M AL KAABI, J., M NURULAIN, S., N GOYAL, S., AMJAD KAMAL, M., & OJHA, S. Polypharmacological properties and therapeutic potential of β -caryophyllene: a dietary phytocannabinoid of pharmaceutical promise. **Current pharmaceutical design**, v. 22, n.21, p. 3237-3264, 2016.
- SILVA, A. V. C.; NASCIMENTO, A. L. S.; MUNIZ, E. N. Fruiting and quality attributes of cambui (*Myrciaria floribunda* (West ex Willd.) O. Berg in the Atlantic Forest of northeast Brazil. **Revista Agro@ mbiente Online**, v. 14, 2020.
- SOUTO, I. C. C.; FERREIRA, J. L. S.; OLIVEIRA, H. M. B. F. de.; ALVES, M. A. S. G.; OLIVEIRA FILHO, A. A. de. Atividades farmacológicas do monoterpeno 1, 8-cineol: um estudo in silico. **Revista Brasileira de Educação e Saúde**, v.6, n. 3, p. 26-28, 2016.
- SOUZA, F. D. C. D. A.; SILVA, E. P.; AGUIAR, J. P. L. Vitamin characterization and volatile composition of camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) McVaugh, Myrtaceae) at different maturation stages. **Food Science and Technology**, (AHEAD), 2020.
- SOUZA, F. D. C. D. A.; SILVA, E. P.; AGUIAR, J. P. L. Vitamin characterization and volatile composition of camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) McVaugh, Myrtaceae) at different maturation stages. **Food Science and Technology**, (AHEAD), 2020.
- TIETBOHL, L. A. C.; BARBOSA, T.; FERNANDES, C. P.; SANTOS, M. G.; MACHADO, F. P.; SANTOS, K. T.; MELLO, C. B.; ARAUJO, H. P.; GONZALEZ, M. S.; FEDER, D.; ROCHA, L. Laboratory evaluation of the effects of essential oil of *Myrciaria floribunda* leaves on the development of *Dysdercus peruvianus* and *Oncopeltus fasciatus*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.24, p.316-321, 2014.

TIETBOHL, L. A.; LIMA, B. G.; FERNANDES, C. P.; SANTOS, M. G.; SILVA, F. E.; DENARDIN, E. L.; PRODUTOS NATURAIS, L. D. T. Comparative study and anticholinesterasic evaluation of essential oils from leaves, stems and flowers of *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg. **Latin American Journal of Pharmacy**. v. 31, n. 4, p. 637-641, 2012.

TOLEDO, A. G.; SOUZA, J. G. D. L. de.; SILVA, J. P. B. da.; FAVRETO, W. A. J.; COSTA, W. F. da.; PINTO, F. G. S. da. Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activity of the essential oil of leaves of *Eugenia involucrata* DC. **Bioscience Journal**, v.36, n. 2, 2020.

VIEIRA, M. I. C.; TAVARES, F. J. C.; PINHEIRO, L. F.; SAMPAIO, V. S. da.; LUCENA, E. M. P. de. Alterações físico-químicas durante o crescimento dos frutos da ubaia-azedá. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 58707-58718, 2020.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ANÁLISES DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR PAPER SPRAY EM ACESSOS DE CAMBUÍ

RESUMO – Recentemente, há um crescente interesse pelo estudo de frutos nativos brasileiros devido ao potencial bioativo e nutricional que apresentam à saúde humana. A espécie *Myrciaria floribunda* também conhecida como cambuí, é uma árvore nativa da Mata Atlântica brasileira, onde seus frutos apresentam potencial para o aproveitamento comercial sendo consumidos *in natura* ou industrializados. O objetivo do presente estudo foi avaliar o potencial antioxidante, determinar o perfil fitoquímico e caracterizar físico-quimicamente os frutos de cambuizeiros. Os frutos foram colhidos do Banco Ativo de Germoplasma de Cambuí, pertencente ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo-AL. Foram analisadas as características físicas (peso do fruto, peso da polpa, peso da semente, número de sementes, diâmetro longitudinal e transversal, formato e firmeza), químicas (pH, sólidos solúveis, acidez titulável e ratio), conteúdo de compostos fenólicos, atividade antioxidante e caracterização do perfil químico dos frutos mediante *Paper spray*. Os resultados mostraram que os frutos tiveram peso médio de 0.86 g, com destaque para o acesso AC137, quem apresentou também maior rendimento de polpa (1.12 g). Em geral, todos os acessos apresentaram de uma a duas sementes por fruto. Os acessos AC132 e AC156 destacaram-se por apresentar frutos com maior tamanho, enquanto os frutos do acesso AC137 apresentaram maior ratio (6.87) e atividade antioxidante (534.83 ± 137.68), já os frutos do acesso AC160 tiveram maior firmeza (5.67 N) e teor de conteúdo de fenóis totais (279.01 ± 11.11). Portanto, os frutos de coloração laranja foram os que mais se destacaram pois apresentaram os maiores valores quanto aos parâmetros avaliados, com exceção do acesso AC160 quem se destacou no conteúdo de fenólicos totais. Quanto ao perfil químico dos frutos, identificaram-se 32 compostos no modo de ionização positiva e 42 compostos no modo de ionização negativa, destacando-se os flavonóides como principais constituintes dos frutos do cambuí, seguido dos derivados do ácido benzoico, açúcares e fenilpropanóides, pois estes últimos estiveram presentes em ambas as ionizações. Dentre os flavonóides que mais se destacaram foram a miricitrina, quercitrina e catequina, compostos que foram relatados em estudos anteriores com propriedades antioxidantes e antimicrobianas, além de apresentar ação terapêutica devido aos benefícios que proporcionam a saúde, pelo que os compostos encontrados no presente estudo demonstram o potencial que os frutos do cambuí possuem para seu aproveitamento na sua totalidade.

Palavras-chave: *Myrciaria floribunda*, frutos nativos, caracterização físico-química, compostos fenólicos, flavonoides, atividade antioxidante.

ABSTRACT – Recently, there is a growing interest in the study of Brazilian native fruits due to the bioactive and nutritional potential they present to human health. The species *Myrciaria floribunda*, also known as rumberry, is a tree native to the Brazilian Atlantic Forest, where its fruits have potential for commercial use, being consumed in natura or industrialized. The aim of the present study was to evaluate the antioxidant potential, determine the phytochemical profile and chemically characterize the fruits of cambuizeiros. The fruits were harvested from the Active Germplasm Bank of Rumberry, belonging to the Agrarian Sciences Center of the Federal University of Alagoas, Rio Largo-AL. The physical characteristics (fruit weight, pulp weight, seed weight, number of seeds, longitudinal and transversal diameter, shape and firmness), chemical characteristics (pH, soluble solids, titratable acidity and ratio), content of phenolic compounds, were analyzed. antioxidant activity and characterization of the chemical profile of the fruits using *Paper spray*. The results showed that the fruits had an average weight of 0.86 g, with emphasis on the AC137 access, which also presented higher pulp yield (1.12 g). In general, all accessions presented between one and two seeds per fruit. The AC132 and AC156 accessions stood out for presenting larger fruits, while the AC137 accesses showed greater firmness (5.93 N) and greater antioxidant activity (534.83 ± 137.68), already the fruits of access AC160 had a higher ratio and total phenol content (279.01 ± 11.11). Therefore, the orange-colored fruits were the ones that stood out the most because they presented the highest values in terms of the evaluated parameters, with the exception of the AC160 access, which stood out in the total phenolic content. As for the chemical profile of the fruits, 32 compounds were identified in the positive ionization mode and 42 compounds in the negative ionization mode, highlighting the flavonoids as the main constituents of rumberry fruits, followed by the derivatives of benzoic acid, sugars and phenylpropanoids, since the latter were present in both ionizations. Among the flavonoids that stood out the most were myricitrin, quercitrin and catechin, compounds that have been reported in previous studies with antioxidant and antimicrobial properties, in addition to presenting therapeutic action due to the benefits they provide to health, so the compounds found in the present study demonstrate the potential that the fruits of rumberry have for their full use.

Keywords: *Myrciaria floribunda*, native fruits, physicochemical characterization, phenolic compounds, flavonoids, antioxidant activity.

INTRODUÇÃO

Myrtaceae é uma das famílias de Angiospermas mais representativas, distribuídas na Austrália, América do Sul, América Tropical e Sudeste da Ásia, mas principalmente em regiões tropicais e subtropicais (SOBRAL et al., 2015). No Brasil, a família é considerada uma das mais importantes economicamente ocupando a oitava posição quanto ao número de espécies. No Nordeste do país, especificamente no estado de Alagoas se tem registros de mais de 1800 espécies de angiospermas, sendo 11 endêmicas da região (BFG, 2015).

O Brasil destaca-se por ser um dos maiores produtores de frutas frescas, pois tem uma grande extensão territorial com condições climáticas favoráveis para a produção de espécies frutíferas nativas e exóticas, dentre elas o cambuí. Muitas espécies nativas ainda são pouco conhecidas do público em geral, mas possuem um grande potencial econômico para consumo como frutas frescas ou processadas. Entre as fruteiras nativas com grande potencial para processamento está o cambuí (*Myrciaria floribunda*). O termo ‘cambuí’ é de origem indígena e significa ‘folha que se desprende’, designação dada a espécimes pertencentes aos gêneros *Myrcia* e *Myrciaria* (ARAÚJO et al., 2013).

O cambuizeiro é uma fruteira que cresce naturalmente em grande diversidade de ambientes estando distribuída no Nordeste e Norte da América do Sul e na América Central. No Brasil, esta espécie pode ser encontrada no bioma Mata Atlântica na região Nordeste e mais abundantemente nos estados de Alagoas e Sergipe (SILVA; NASCIMENTO; MUNIZ, 2020). A espécie possui diversas sinonímias botânicas como: *Eugenia floribunda* H. West ex Willd., *Eugenia oneillii* Lundell, *Eugenia protracta* Steud., *Eugenia salzmännii* Benth., *Myrciaria mexicana* Lundell, *Myrciaria oneillii* (Lundell) I.M. Johnston., *Myrciaria protracta* (Steud.) O. Berg, *Myrciaria salzmännii* (Benth.) O. Berg, *Myrciaria uliginosa* O. Berg, *Myrciaria verticillata* O. Berg, *Myrciaria ciliolata* (Cambess) O. Berg, *Myrciaria tenuiramis* O. Berg (LORENZI, 2009).

O cambuizeiro é um arbusto ou arvoreta que apresenta potencial para uso ornamental e seus frutos para consumo humano ao natural ou processados na forma de bebidas (licores, sucos, refrescos), doces (geléias e sorvetes) e polpa congelada, desidratada ou liofilizada. Os frutos são pequenas bagas globosas de até 13 mm em diâmetro de coloração variada, podendo ser observados frutos de cor amarela, laranja, vermelha ou roxa quando maduros, dependendo da planta. Sua casca é bastante fina e apresentam excelente rendimento de polpa, a qual é succulenta

de sabor doce adstringente, com aroma e sabor característico, sendo muito apreciados regionalmente (ARAÚJO, 2012; SANTOS et al., 2018; SILVA et al., 2012).

Os frutos do cambuizeiro apresentam características físicas e físico-químicas de acordo com a maturação do fruto, sendo ricos em açúcares, vitamina C, compostos bioativos como flavonóides, carotenóides e compostos fenólicos, apresentando excelente potencial antioxidante (FONTANA; GASPER; SEVEGNANI, 2014; SANTOS et al., 2017). Muitas propriedades medicinais são atribuídas à composição química dos óleos essenciais das folhas, flores e caules do cambuizeiro, as quais podem proporcionar atividades antimicrobiana, antitumoral e anticolinesterásica (TIETBOHL et al., 2014).

Os frutos do cambuizeiro apresentam inúmeros acessos com potencial de uso, no entanto, poucos são os estudos disponíveis relacionados às suas propriedades físicas, físico-químicas, químicas e constituintes fixos que apresentam os frutos, sendo necessário conhecê-los e caracterizá-los, pois a sua inexistência pode levar à desvalorização na comercialização dos produtos e subprodutos provenientes deles. Portanto, existe a necessidade de pesquisas científicas que apresentem resultados sobre o assunto que possam fundamentar e incentivar o seu cultivo e consumo em um mercado com consumidores ávidos por novos sabores, produtos naturais e ricos em características nutricêuticas como o cambuí.

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar os frutos de diferentes acessos de cambuizeiro diferenciados pela sua coloração (laranja, vermelho e roxa) quanto a suas propriedades físico-químicas, compostos fenólicos, atividade antioxidante e análises dos compostos fixos através da espectrometria de massas com ionização por *Paper Spray*.

MATERIAL E MÉTODOS

Material de estudo

Frutos maduros de cambuizeiro (*Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd.) O. Berg) de diferentes acessos, diferenciados pela coloração laranja (AC67, AC92, AC112, AC136, AC137, AC156), vermelha (AC132, AC153) e roxa (AC160) foram coletados do Banco Ativo de Germoplasma de Cambuí (BAG – Cambuí), pertencente ao setor de Fruticultura do Centro de Engenharias e Ciências Agrárias, da Universidade Federal de Alagoas (CECA/UFAL), localizado no município de Rio Largo –AL (latitude 09° 28' 42" S, longitude 35° 51' 12" W, altitude de 127 metros). Segundo a classificação de Köppen, o clima da região é do tipo "As", ou seja, climático tropical com estação chuvosa no outono/inverno e seca no verão, precipitação

média anual de 1.150,2 mm, sendo novembro e dezembro os meses mais secos e julho a agosto os mais chuvosos (SEMARH, 2015).

Os frutos foram colhidos totalmente maduros de forma manual nas primeiras horas da manhã. Após colhidos, foram armazenados em sacos de polietileno, etiquetados e acondicionados em caixas com isolamento térmico com gelo para depois ser transportados para o Laboratório de Biotecnologia Vegetal do CECA/UFAL, onde foram selecionados de acordo ao estágio de maturação fisiológica, lavados em água corrente e higienizados com 20 mL de hipoclorito de sódio (1%), para a eliminação de possíveis impurezas.

Caracterização físico-química de diferentes acessos de cambuí

Para a realização das análises físicas foram avaliados 128 frutos de cada um dos nove acessos. Avaliou-se o peso do fruto (PF), peso da semente (PS) e peso da polpa (PP), em gramas; diâmetro longitudinal (DL) e diâmetro transversal do fruto (DT), com resultados expressos em milímetro, determinadas com auxílio de uma balança analítica (BEL Engineering®-Mark 1300) com precisão de 0,01g e paquímetro digital (Jomarca-150mm) com sensibilidade de 0,01 mm; o número de sementes por fruto (NS), foi determinado por contagem manual e a firmeza dos frutos determinou-se com auxílio de um penetrômetro digital (Instrutherm PTR-300) com ponteira de 3 mm de diâmetro, e os resultados foram expressos em Newton (N).

Após as mensurações os frutos foram armazenados em *freezer* a -18°C até o momento das análises físico-químicas. Para a determinação do pH, SS, AT e relação SS/AT os frutos de *M. floribunda* foram retirados do *freezer* e deixados para descongelar a temperatura ambiente. Em seguida, a polpa foi extraída com ajuda de um almofariz, descartando apenas as sementes.

Para a determinação do pH, utilizou-se um pHmetro digital (modelo Mfa-210), calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0, segundo metodologia do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). Os sólidos solúveis (SS) foram quantificados em refratômetro de bolso digital da marca HAND-HELD (modelo PDR-50B), com resultados expressos em °Brix, segundo método 932.12 da AOAC (2005). A acidez titulável (AT), foi quantificada por titulometria, transferindo para um Erlenmeyer de 250 mL, aproximadamente 2,0 g da polpa, a qual foi diluída em 50 mL de água destilada e acrescida de três gotas de fenolftaleína para em seguida ser titulada com solução de NaOH 0,1 N. Os resultados foram expressos em g de ácido cítrico/100mL (%) (IAL, 2008). A relação SS/AT determinou-se pelo quociente entre os valores de sólidos solúveis e acidez titulável.

Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante

A extração foi realizada conforme procedimento descrito por Rufino et al. (2007). Pesaram-se 0,5 g de polpa de cambuí previamente homogeneizada, em *ependorf* de 2mL envolto de papel alumínio, ao qual adicionou-se 1mL da solução de metanol/água (50:50, v/v). Em seguida, a amostra foi agitada em agitador do tipo vórtex durante 20 segundos e incubados durante 1 h à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Após o tempo de incubação, a amostra foi centrifugada durante 15 min a 4°C com rotação de 15000 rpm e, os sobrenadantes obtidos foram transferidos para o mesmo balão volumétrico de 5 mL. Posteriormente, foi adicionado 1 mL de acetona/água (70:30, v/v) no mesmo *ependorf* e repetiu-se todo o processo de homogeneização e repouso. As soluções foram centrifugadas novamente nas condições acima citadas e o sobrenadante obtido transferiu-se novamente para o balão volumétrico (5 mL) do primeiro sobrenadante, este foi misturado e completado o volume com água deionizada.

Os extratos obtidos foram armazenados em *ependorf* de 2 mL em temperatura de congelamento até o momento do uso para a determinação do teor de compostos fenólicos, atividade antioxidante e perfil químico de PS-MS.

Fenólicos Totais: Um volume de 300 µL do extrato da amostra, 3,5 mL de água destilada e 250 µL do reagente *Folin-Ciocalteu* foram misturados em tubo de ensaio e incubados à temperatura ambiente por 3 min. Então, adicionou-se 500 µL de solução de carbonato de sódio (7,5%). Após 1 h de incubação no escuro, as amostras foram lidas a 750 nm e os dados expressos em mg de ácido gálico (EAG)/100g⁻¹ de polpa. A quantificação de fenóis foi realizada em espectrofotômetro a 750 nm de absorvância, utilizando-se a curva padrão preparada com ácido gálico (GAE – gallic acid equivalente).

Atividade antioxidante: Avaliada pela captura do radical ABTS (ácido 2,2-azinobis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico)) seguido de uma leitura espectrofotométrica a 734 nm. Foram adicionados em tubos de ensaio recobertos de papel alumínio 30 µL do extrato da amostra e 3,0 mL do radical ABTS. Transcorridos 6 min no escuro e à temperatura ambiente, foi realizada a leitura a 734 nm das amostras e da curva de calibração do Trolox. Os resultados foram expressos em µM Trolox/100 g de polpa (RUFINO et al., 2007). Ambas as análises foram realizadas em triplicata e ao abrigo da luz.

Análises por ionização por PS-MS

As polpas foram analisadas através de um espectrômetro de massa com armadilha de íons Thermo Fisher LCQ FLEET (Thermo Scientific, San Jose, CA, EUA), equipado com uma fonte de ionização ambiente por *paper spray*. As análises foram realizadas em triplicatas nos modos de ionização positivos e negativos. Para as análises PS-MS, uma alíquota de 2 µL das amostras e 40 µL de metanol foram adicionadas a um papel cromatográfico triangular (equilátero com 1,5 cm de comprimento lateral) posicionado a 10 mm de distância da entrada do espectrômetro de massas, aproximadamente (RAMOS et al., 2020; SILVA et al., 2019; SILVA et al., 2020).

Em seguida, uma alta voltagem aplicou-se ao papel mantido por um grampo de cobre e fixado a uma plataforma com movimentação tridimensional para a aquisição dos dados. As condições instrumentais das análises foram: voltagem da fonte PS-MS igual a + 4 kV (modo positivo) e - 3 kV (modo negativo); voltagem do capilar de 40 V; temperatura do tubo de transferência de 275°C; voltagem das lentes do tubo de 120 V; faixa de varredura de massa de 100 a 1000 m/z nos modos positivo e negativo.

Os íons foram fragmentados usando energia de colisão de 15 a 45 eV. Para a tentativa de identificação dos compostos foi realizada uma comparação das razões m/z dos dados obtidos pela literatura com os sinais instrumentais obtidos e a subsequente fragmentação por meio da espectrometria de massas sequencial.

Análise estatística

Para as avaliações físicas e físico-químicas o delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado (DIC), cada tratamento consistiu em quatro repetições de trinta e dois frutos por cada um dos acessos. Os resultados foram submetidos à análise de variância, utilizando-se o software Sisvar na versão 5.7. As médias foram comparadas pelo teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade. Para a avaliação dos compostos fenólicos totais e atividade antioxidante, os resultados foram abordados por medidas de tendência central, através do auxílio do *software* Microsoft Office Excel®, v. 16.0 (Microsoft, Redmond, WA, EUA). Para os espectros PS-MS (no modo positivo e negativo) serão processados utilizando o *software* Xcalibur v. 2.1 (Thermo Scientific, San Jose, CA, EUA), e determinados pelo software Microsoft Office Excel®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação das características físico-químicas

Na Tabela 1 são apresentados os resultados dos parâmetros físicos realizados em frutos de diferentes acessos de cambuizeiro (*Myrciaria floribunda*). Os resultados demonstram que os frutos apresentaram peso médio de 0.86 g, com uma variação do PF de 0.56 a 1.32 g, para o PS o valor oscilou entre 0.13 e 0.30 g, enquanto o PP oscilou de 0.42 a 1.12 g.

Pinheiro, Almeida e Silva (2011) ao caracterizar frutos de cambuizeiro, observaram medias inferiores as encontrados no presente estudo, eles reportaram pesos médios do fruto de 0.52, 0.61 e 0.68 g para as colorações roxa, vermelha e laranja, respectivamente. Silva, Nascimento e Muniz (2020) ao estudarem os atributos de qualidade de dois tipos de plantas oriundas de cambuizeiros observaram valores médios superiores em frutos com coloração roxa (0.69 g).

Tabela 1 – Características físicas de frutos de nove acessos de *Myrciaria floribunda*, diferenciados pela sua coloração laranja, vermelha e roxa.

Acessos	Parâmetros							
	PF (g)	PS (g)	PP (g)	NS	DL (mm)	DT (mm)	Formato (mm)	Firmeza (N)
AC-67	0.73 a	0.18 b	0.55 a	1.37 a	10.71 b	9.75 b	1.10 c	1.53 a
AC-92	0.61 a	0.14 a	0.47 a	1.52 b	9.86 a	8.56 a	1.15 e	2.36 b
AC-112	0.83 a	0.24 c	0.58 a	1.73 b	10.96 b	10.02 b	1.09 c	4.16 c
AC-132	1.18 b	0.30 d	0.88 a	1.67 b	12.76 d	11.32 c	1.13 d	1.75 a
AC-136	0.76 a	0.18 b	0.59 a	1.52 b	11.03 b	9.84 b	1.12 d	5.93 d
AC-137	1.32 b	0.20 b	1.12 a	1.71 b	11.06 b	9.61 b	1.15 e	3.56 c
AC-153	0.56 a	0.14 a	0.42 a	1.15 a	9.75 a	9.12 a	1.07 b	4.50 c
AC-156	1.18 b	0.29 c	0.89 a	1.78 b	12.00 c	11.59 c	1.04 a	2.80 b
AC-160	0.57 a	0.13 a	0.45 a	1.01 a	9.94 a	8.85 a	1.12 c	4.17 c
Média geral	0.86	0.20	0.66	1.49	10.90	9.85	1.11	3.42
CV (%)	43.62	17.08	57.43	14.12	4.08	4.50	1.04	16.80
Erro padrão	0.19	0.02	0.19	0.11	0.22	0.22	0.01	0.29

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si estatisticamente pelo Teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade. PF: peso do fruto; PS: peso da semente; PP: peso da polpa; NS: número de sementes; DL: diâmetro longitudinal; DT: diâmetro transversal; Formato: relação entre as variáveis DL/DT. Fonte: Autor, 2021.

Em outros estudos realizados com cambuizeiro, o peso médio reportado foi de 0.77 g e 0.14 e 4.0 g para frutos das espécies *Myrciaria tenella* e *Eugenia uniflora* L, respectivamente (PIÑADUMOULÍN; OCHOA; MAGANA-LEMUS, 2010; SILVA et al., 2012; VRIESMANN et al.,

2004). Contudo, Santos (2010) ao caracterizar frutos de cambuizeiro, encontraram peso médio de 1.10 g, acima dos encontrados entre os acessos do presente estudo.

O número de sementes variou de uma a duas unidades por fruto, destacando-se os acessos AC92, AC112, AC132, AC136, AC137 e AC156 quem apresentaram duas por fruto. Quanto ao rendimento de polpa (PP), os acessos que sobressaíram foram o AC132, AC137 e AC156, com 0.88, 1.12 e 0.89 g, respectivamente, no entanto, estatisticamente não apresentaram diferenças entre si.

A maioria dos frutos de cambuí apresentam uma semente por fruto, e em alguns casos, até duas (LORENZI, 2000). Contudo, o número de sementes não é padrão de referência quanto o maior rendimento dos frutos, pois de acordo ao estudo realizado por Figueiredo *et al.* (2013), em amora-preta (*Rubus* spp.), obtiveram maior número de sementes e menor massa dos frutos.

No caso deste estudo, de uma forma geral os frutos de cambuí com duas sementes apresentaram maior rendimento de polpa do que frutos com apenas uma semente, com exceção do acesso AC92, quem apresentou 0.47 g.

Os diâmetros longitudinal (DL) e transversal (DT) dos frutos, apresentaram respectivamente, 10.90 e 9.85 mm de média geral. Os frutos do acesso AC132 e AC156 apresentaram os maiores DL, atingindo valores de 12.76 e 12.00 mm, respectivamente. Já para o DT, os valores foram de 11.32 e 11.59 mm. A relação entre o diâmetro longitudinal e transversal (DL / DT), apresentaram média de 1.11 mm, mostrando, portanto, que os frutos de cambuí possuem forma levemente elíptica ou oval ($DL / DT > 1$), pois quanto mais próximo a 1, mais arredondados (SANTOS *et al.*, 2010).

Resultados similares a este foram encontrados nos estudos realizados por Araújo (2012), ao avaliar as características físicas de frutos de genótipos de cambuí obtidos no Sul de Alagoas, observou ainda variações nas dimensões do DL de 9.30 a 12.18 mm (genótipos vermelhos e amarelos) e de 8.39 a 10.75 mm para o DT (genótipos vermelhos e roxos). Santos *et al.*, (2018) ao estudar os caracteres morfométricos de onze acessos de cambuizeiro nativos de Alagoas, registraram médias de 8.86 mm de diâmetro longitudinal e 9,45 mm de diâmetro transversal. Estudos realizados por Silva *et al.* (2012), apresentaram valores inferiores de DT e DL, encontrando para o cambuí (*Myrciaria tenella* O. Berg) valores de 7.51 a 11.90 mm de comprimento e de 6.60 a 10.70 mm de largura.

Quanto à firmeza dos frutos, as médias oscilaram de 1.53 N a 5.93 N, sendo o AC136 quem se destacou por sua maior rigidez. Carneiro *et al.*, 2018 ao avaliar aspectos da qualidade de frutos de jaboticabeiras (*Myrciaria jaboticaba*), espécie pertencente ao mesmo gênero do

Cambuí, obtiveram uma firmeza nos frutos que oscilou de 3.16 a 5.24 N. Segundo Bu et al, (2013) a perda progressiva da firmeza do fruto, resulta no amolecimento da polpa e consequentemente da decomposição dos componentes da parede celular, desagregando a celulose, hemicelulose e pectina.

Valores superiores aos encontrados no presente estudo foram reportados por Bianchini et al., 2016 ao caracterizar morfológica e quimicamente frutos de cambucizeiro (*Campomanesia phaea*), obtendo uma firmeza de 19.54 N. Silva et al. (2015) afirmaram que quanto maior firmeza possuam os frutos, menor perdas nas qualidades deles, suportando assim transportes mais longos até que o momento de ser direcionados ao mercado consumidor. Portanto, a firmeza é uma importante propriedade de qualidade de frutos frescos (PAIVA; LIMA; PAIXÃO, 2009).

Considerando os atributos físico-químicos, os frutos dos acessos de cambuí apresentaram em média pH de 3.53 (Tabela 2), sendo considerados ácidos, ou seja, com pH inferior a 4.5 (SILVA et al., 2012). Valores de pH ácidos em cambuizeiros também foram obtidos por outros autores. Santos et al. (2017) encontraram valores médios de pH de 3.44; Coutinho et al. (2013) de 3.90; Silva, Nascimento e Muniz (2020) de 3.87 a 4.37 e Pinheiro, Almeida e Silva (2011) de 3.28 a 3.35.

Tabela 2 – Características físico-químicas de frutos de nove acessos de *Myrciaria floribunda*, diferenciados pela sua coloração laranja, vermelha e roxa.

Acessos	pH	SS	AT	SS/AT
AC-67	3.40 a	14.10 c	3.80 b	3.84 c
AC-92	3.58 b	13.13 b	4.23 b	3.11 b
AC-112	3.70 b	12.90 b	4.13 b	3.13 b
AC-132	3.26 a	11.30 a	4.78 c	2.38 a
AC-136	3.43 a	14.80 c	3.35 a	4.45 d
AC-137	3.61 b	14.80 c	3.78 b	3.95 c
AC-153	3.48 a	13.18 b	5.65 d	2.34 a
AC-156	3.61 b	12.85 b	3.48 a	3.71 c
AC-160	3.70 b	13.70 c	3.05 a	4.55 d
Média geral	3.53	13.42	4.03	3.49
CV (%)	3.27	7.30	9.01	14.48
Erro padrão	0.06	0.49	0.18	0.25

Médias seguidas pela mesma letra pertencem ao mesmo grupo pelo Teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade. pH: potencial hidrogeniônico; SS: Sólidos solúveis (°Brix); AT: Acidez Titulável (% de ácido cítrico); SS/AT: relação entre as duas variáveis. Fonte: Autor, 2021.

Estudos realizados com outras Myrtaceae também apresentam resultados similares a este trabalho. Almeida, Navas e Golçalves (2018), ao estudar duas variedades de jabuticaba

(*Myrciaria grandifolia* e *Myrciaria jabuticaba*) reportaram pH de 3,39 e 3,10, respectivamente. Mendonça e Vieites (2019) obtiveram, em frutos de cabeludinha (*Myrciaria glazioviana*) o pH de 3.66. Para frutos de murta (*Eugenia gracillima* Kiaersk.), Araújo et al. (2015) reporto pH de 3.73 e Souza et al. (2019) relato pH de 3.77 para frutos de gabioba (*Campomanesia adamantium* (Cambess.) O. Berg).

O teor de sólidos solúveis variou de 11.30 a 14.80°Brix. Estes valores foram similares aos relatados por Santos et al. (2017), com valores de 12.96°Brix para frutos de coloração vermelha e 15.76 para frutos de coloração amarela. Pinheiro, Almeida e Silva (2011), ao avaliar frutos de cambuizeiro de coloração laranja e roxa, encontraram valores de 12.62 a 16.31 °Brix, respectivamente.

Scalon, Olio e Fornasieri (2004) ao trabalhar com *Eugenia uvalha* Cambess relataram 6.90°Brix. Entretanto, Bianchini et al. (2016) reportaram variações nos frutos de *Campomanesia phaea* de 7.30 a 13.30 °Brix. Por sua vez, Aguirre-Neira et al. (2020), ao estudar as características físico-químicas de frutos de *Myrciaria dubia*, procedentes de Tarapacá (Amazonas – Colômbia) e do banco de germoplasma de frutíferas amazônicas de Agrosavia (Meta – Colômbia), encontraram valores inferiores (7,49 e 10,9 °Brix) quando comparados aos relatados neste estudo, o que demonstra que os teores de sólidos solúveis em mirtáceas são bastante variáveis.

Contudo, frutos com altos teores de °Brix são desejáveis tanto para o consumo *in natura* quanto para sua industrialização, pois propiciam maior rendimento no processamento, em razão da maior quantidade de néctar produzido por quantidade de polpa (DIAS et al., 2011). No entanto, o alto conteúdo de sólidos solúveis também indica que o fruto possui baixo potencial de conservação, pois o excesso de açúcar no fruto pode estar associado a uma rápida deterioração e fermentação e, por consequência, redução na vida útil (BARROS; FINGER; MAGALHAES, 1996). Portanto, para o processamento industrial, utilizam-se frutos que apresentem maior acidez, devido a que reduz a ação de microrganismos e evita a adição de conservantes (LATTUADA; PEZZI; SOUZA, 2018).

Com relação a acidez titulável (AT), os acessos de cambuí avaliados apresentam frutos com média de 4.03% de ácido cítrico, destacando-se os acessos AC132 e AC153 por apresentar as maiores percentagem, com valores de 4.78% e 5.65% de ácido cítrico, respectivamente (Tabela 2). Os resultados encontrados foram superiores aos relatados por Santos et al., (2017) e Silva, Nascimento e Muniz. (2020) os quais obtiveram valores de 0,75% (vermelho) a 1,07% (roxo) e de 1.60% (laranja) a 1.09% (roxo), respectivamente, e próximo ao determinado por Freitas et

al. (2016), que relataram valores superiores de 4.97% em frutos de camu-camu (*Myrciaria dubia*).

Para razão SS/AT, os valores oscilaram de 2.34 (AC153) a 4.55 (AC160), valores próximos aos encontrados em frutos de cambucizeiro (*Campomanesia phaea*) e pitangueira (*Eugenia uniflora* L.) e superior a frutos de camu-camu (*Myrciaria dubia*) (BATISTA et al., 2017; BIANCHINI et al., 2016; FREITAS et al., 2016).

A relação SS/AT destaca-se como melhor critério ou indicativo para avaliar o sabor dos frutos sendo mais eficiente do que considerar apenas os níveis de açúcar e/ou acidez quantificados isoladamente, pois o balanço entre os açúcares com os ácidos dos frutos, confere um equilíbrio gustativo determinante para a qualidade geral do produto (FACHINELLO e NACHTIGAL., 2013).

Atividade antioxidante e compostos fenólicos totais

Observa-se que os valores da atividade antioxidante obtidos pelo método de captura do radical ABTS⁺ oscilaram entre os 166.67 e 534.83 μM Trolox/100g de polpa (Tabela 3). Rufino et al. (2010) ao estudarem os compostos bioativos e capacidade antioxidante de dezoito frutas nativas do Brasil encontraram valores inferiores aos relatados no presente estudo, 37.5 μM Trolox/g em jaborcaba (*Myrciaria cauliflora* (Mart.) O. Berg.), 29.7 μM Trolox/g em jambolão (*Syzygium cumini* (L) Skeels), 49.1 μM Trolox/g em murta (*Blepharocalyx salicifolius* (Kunth) O.Berg.), 18 μM Trolox/g em uvaia (*Eugenia pyriformis* Cambess.) e valores inferiores no camu-camu (*Myrciaria dubia*) com 153 μM Trolox/g.

Em outro estudo, Ramos et al. (2020), utilizando a mesma metodologia, relataram para à polpa de frutos de grumixama (*Eugenia brasiliensis*) atividade antioxidante de 844,86 mM Trolox/100 g de polpa. Enquanto, Santos et al. (2017) ao avaliar a atividade antioxidante pelo método DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) em acessos de cambuí distinguidos pela coloração (amarela, vermelha e roxa) obtiveram capacidade de redução em 50% do radical livre DPPH, onde a média de EC₅₀ foi igual a 177,20, sendo o acesso roxo quem apresentou maior poder antioxidante, um EC₅₀ igual a 41,5 em meio alcoólico e a menor capacidade antioxidante foi encontrada no acesso amarelo, pois foram necessários 447,3 g fruta/g DPPH para reduzir em 50% a atividade do radical livre DPPH.

Por sua vez, Oliveira (2015) ao avaliar o potencial antioxidante do liofilizado de polpa com casca de *Myrciaria floribunda* através do método de captura do radical DPPH[·] demonstrou um

EC₅₀ de 85,68 g/g DPPH[·], e uma capacidade de 550,14 μmol Trolox/g pelo método de captura do radical ABTS^{·+}.

Quanto ao teor de compostos fenólicos dos diferentes acessos de cambuí, estes variaram de 78.79 a 279.01 mg de EAG. 100g⁻¹, sendo o AC160 quem apresentou o maior conteúdo de fenóis totais, seguido do AC137 e AC136. Em frutos pertencentes ao mesmo gênero do cambuí, registraram-se conteúdos de compostos fenólicos de 1480,57 mg de ácido gálico L⁻¹ para *Myrciaria jaboticaba* e de 249,82 mg de ácido gálico L⁻¹ para *Myrciaria grandifolia* (ALMEIDA; NAVAS; GONÇALVES, 2018).

Jáuregui et al. (2007) verificaram em camu-camu (*Myrciaria dubia*) valores de 2.393,72 mg/100 g de peso fresco enquanto Freitas et al. (2016), registrou valores de 2625.4 a 1237.86 mg de catequina 100 g⁻¹, para frutos da mesma espécie. Já Myoda et al. (2010) obtiveram 369 mg EAG. 100 g⁻¹ para o suco do camu-camu.

Tabela 3 – Valores médios e desvio padrão da atividade antioxidante de diferentes acessos de cambuizeiro, obtidos pelo método ABTS^{·+}.

Acessos	ABTS ^{·+} (μM Trolox/100g)	Fenólicos Totais (mg ácido gálico. 100g ⁻¹)
AC-67	166.67±95.96	162.33±1.52
AC-92	349.17±148.65	136.79±4.97
AC-112	279.00±240.24	78.79±1.52
AC-132	421.23±209.26	202.85±6.35
AC-136	534.83±137.68	204.77±0.88
AC-137	351.43±285.21	254.70±8.19
AC-153	521.44±385.44	128.91±2.30
AC-156	534.43±20.23	110.09±13.14
AC-160	476.79±152.99	279.01±11.11

Os dados são apresentados como média dos resultados da análise da amostra em triplicata ± desvio padrão. Fonte: Autor, 2021.

Entretanto, teores de compostos fenólicos obtidos neste estudo com o cambuí foram superiores aos encontrados em outros frutos nativos do Brasil, como jaboticaba (128,3 mg EAG. 100g⁻¹ de matéria fresca), pitanga (95,9 mg EAG 100g⁻¹ de matéria fresca), araçá vermelho (88,0 mg EAG 100g⁻¹ de matéria fresca), araçá amarelo (72,3 mg EAG 100g⁻¹ de matéria

fresca), guabiroba (81.7 mg EAG 100g⁻¹ de matéria fresca) e butiá (63.2 mg EAG 100g⁻¹ de matéria fresca) (SOUZA et al., 2018). Em outro estudo realizado por Denardin et al. (2015) para avaliar a atividade antioxidante de extratos de araçá (*Psidium cattleianum*), butiá (*Eriosepatha Butia*), pitanga (*Eugenia uniflora*) e amoras (*Rubus sp*; cv. Xavante e Cherokee) coletadas na região sul do Brasil, encontraram conteúdo fenólico total variando de 359,5-816,5 mg de EAG 100 g⁻¹ de peso fresco.

Os compostos fenólicos participam no “*flavor*”, na vida de prateleira, na ação como alimentos funcionais e particularmente influenciam no valor nutricional e a qualidade sensorial, conferindo cor, textura, amargor, aroma, adstringência e estabilidade oxidativa aos alimentos. Estes compostos constituem os antioxidantes mais abundantes, sendo encontrados normalmente em folhas, sementes e frutos, em concentrações variadas. A concentração destes compostos pode variar em função da espécie, parte do fruto, manejo do cultivo, condições geográficas e ambientais a que são expostos (variação à exposição solar), bem como em função dos fatores fisiológicos e genéticos da planta, dentre outros (EVERETTE et al., 2010; ALMEIDA; NAVAS; GONÇALVES, 2018; CHITARRA e CHITARRA, 2005; MARTINS et al., 2011).

Perfil químico (PS-MS)

De maneira geral, foi possível identificar nas amostras de cambuí, 74 substâncias referentes as moléculas de flavonoides, fenilpropanoides, elagitaninos, lignanas, açúcares, ácidos graxos, ácidos fenólicos, ácidos carboxílicos, derivados do ácido benzoico, galotaninos, esteroides, aminas e ciclitóis, sendo 42 compostos no modo negativo e 32 compostos no modo positivo, tal como se apresentam na Tabela 4 e 5. Os compostos detectados foram identificados tentativamente baseando-se nos dados de fragmentação de massa em comparação com aqueles já relatados na literatura.

A tentativa de identificação dos compostos no modo de ionização negativa foi representada por flavonoides (16), fenilpropanoides (6), derivados do ácido benzoico (7), elagitaninos (3), lignans (3), açúcares (2), ácido graxo (1), ácido fenólico (1), ácido carboxílico (1), galotanino (1) e ciclitol (1).

Na Tabela 4, observe-se que dentre as classes químicas encontradas, os flavonoides foram os compostos que mais predominaram, com destaque para a quercetina-3-glucosídeo, ramnósido de miricetina, ~~isoquercitrina~~, hiperina e miricitrina já que estiveram presentes em todos os acessos.

O íon com $[M-H]^-$ em m/z 463 e sua fragmentação de m/z 301 foi identificado provisoriamente como quercetina-3-glucosídeo, correspondendo à aglicona da quercetina após a perda de uma hexose ($[M-H-162]^-$). Este resultado corrobora o estudo realizado por Teixeira et al. (2015) ao identificar os compostos fenólicos na polpa de frutos de grumixama (*Eugenia brasilienses* Lam.) através de HPLC-ESI-MS/MS. Este flavonoide também foi identificado em estudos realizados por Ramos et al. (2020), ao traçar o perfil químico dos frutos de grumixama mediante a técnica de espectrometria de massas por ionização ambiental em spray de papel (PS-MS).

O íon com $[M-H]^-$ em m/z 463 ao fragmentar-se levou a formação da aglicona a m/z 317 ($[M-H-146]^-$) devido a perda de uma unidade de desoxihexose (146 Da), o qual identificou-se tentativamente como ramnósido de miricetina, sendo a ramnose a única desoxihexose encontrada nos flavonóides da fruta (PEREIRA et al., 2017). Estudos anteriores relataram a presença desta substância em frutos de jambolão (*Syzygium cumini*) ao determinar os compostos fenólicos por CLAE-DAD-MS/MS (FARIA et al., 2011).

Enquanto, na composição dos extratos de folhas de murta (*Myrtus communis* L.) obtidos através de diferentes técnicas de extração (extração supercrítica, extração convencional e extração por ultrasons) por HPLC-MS foram observadas diferenças nos tipos de compostos obtidos, porém o composto ramnósido de miricetina esteve presente em todos os extratos independentemente da técnica utilizada (PEREIRA et al., 2016; PEREIRA et al., 2017).

Contudo, Santos (2019) ao estudar espécies vegetais nativas do Brasil de quatro gêneros diferentes (*Plinia*, *Myrciaria*, *Psidium* e *Eugenia*) de Myrtaceae, identificou o íon em m/z 463 como hiperina para as espécies *Myrciaria floribunda* e *Myrciaria glomerata*, já para a espécie *Eugenia uniflora* o composto foi identificado como isoquercitrina, sendo que ambos os íons mostraram fragmentação de massas idêntica (m/z 301 e 300).

O sinal m/z 447 permitiu determinar a presença de uma unidade de ramnosídeo sugerindo à identificação da substância como quercetina 3-*O*-ramnosídeo (quercitrina) ao fragmentar-se em m/z 301. A ocorrência deste flavonoide (quercitrina) foi registrada previamente em espécies de Myrtaceae, como relatado por Nicacio et al. (2017) em frutos da espécie *Eugenia involucrata* DC e Ramos et al. (2015) em frutos da espécie *Eugenia puniceifolia*.

Tabela 4 – Perfil químico dos íons identificados (-) PS-MS nos frutos de *Myrciaria floribunda*.

Nº	Identificação	Fórmula	m/z []	MS/MS	Acessos								Ref.	
					AC67	AC92	AC112	AC132	AC136	AC137	AC153	AC156		AC160
Flavonoides														
1	Reynoutrin	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	433	301	X			X	X	X				11
2	Quercetina pentosídeo	–	433	301	X			X	X	X				1
3	Quercetina 3- <i>O</i> - ramnosídeo (quercitrina)	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447	301	X		X		X			X		8, 11
4	miricetina- arabinósido / isômero de xilopiranosídeo	C ₂₀ H ₁₇ O ₁₂	449	316, 317				X						11
5	Quercetina-3- glucosídeo	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463	301, 300,	X	X	X	X	X	X	X	X	X	16
6	Hiperina	C ₂₁ H ₁₉ O ₁₂	463	301	X	X	X	X	X	X	X	X	X	11
7	Miricetina- ramnósido	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463	317, 445, 316, 317,	X	X	X	X	X	X	X	X	X	3, 7
8	Miricitrina	C ₂₁ H ₁₉ O ₁₂	463	301	X	X	X	X	X	X	X	X	X	8
9	Quercitrina	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	477	301	X		X		X				X	11
10	Isômero de hexosídeo de miricetina	–	479	316, 317	X	X	X		X		X	X	X	11
11	Glucosídeo de miricetina	–	479	317	X	X	X		X		X	X	X	3

12	Kaempferol-3-O-malonilglicosídeo	–	533	–	X	X	X		X				9
13	Procianidina A2	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	577	577								X	2
14	Cianidina-3-O-rutinosídeo	C ₂₇ H ₃₁ O ₁₅ ⁺	593	–			X						9
15	Diglucosídeo de metil-di-hidromiricetina	–	657	495								X	3
16	Derivado de quercetina	–	867	–	X				X				
Fenilpropanoides													
17	Ácido cafeico	C ₉ H ₈ O ₄	179	179, 135	X		X		X	X	X	X	4, 10
18	Ácido cafárico	C ₁₃ H ₁₂ O ₉	311	–	X	X	X	X	X	X	X	X	9, 13
19	Hexosídeo de ácido <i>p</i> -cumárico	–	325	183	X		X	X	X	X	X	X	9, 9, 13
20	Cafeoil-D-glucose	–	339	–	X	X		X			X	X	13
21	Hexose cafeoil	C ₁₅ H ₁₈ O ₉	341	179		X	X			X			4, 8, 10, 12
22	Ácido clorogênico	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353	353						X			
Derivados do ácido benzoico													
23	Glicosídeo ácido elágico	C ₂₀ H ₁₆ O ₁₃	721	–								X	9
24	Pentosídeo de ácido elágico	–	895	–				X					9
25	Hexosídeo de ácido seringico	–	359	197						X			9, 14

26	Ácido O-pentosil elágico	–	433	301	X			X	X	X			
27	Pentosídeo de ácido elágico	–	433	301	X			X	X	X			11
28	Ácido digaloil	–	339	339	X	X		X			X	X	12
29	Derivado de ácido elágico	–	585	415	X	X			X				11
Ácido graxo													
30	Ácido eicosanóico	$C_{20}H_{40}O_2$	311	293	X	X	X	X	X	X	X	X	4
Ácido fenólico													
31	Hexosídeo de ácido dimetil elágico	$C_{22}H_{22}O_{13}$	491	475	X			X		X			9
Ácido carboxílico													
32	Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	191	111	X	X	X	X	X	X	X	X	9, 11, 12, 13
Galotanino													
33	Isômero de quercetina galoil hexosídeo	–	615	463		X	X	X			X	X	11
Elagitaninos													
34	Ácido elágico de hexosídeo de galoil	–	615	463, 301		X	X	X			X	X	16
35	Isômero de pedunculagina I	–	783	419				X	X				5, 16
36	Teligramadina I	$C_{34}H_{26}O_{22}$	785	301	X	X	X			X			16
Lignanas													

37	Hexosídeo de ciclo lariciresinol	–	521	359			X			X				4
38	Conidendrin	C ₂₀ H ₂₀ O ₆	355	337	X		X	X	X	X	X	X	X	4
39	Pinoresinol	C ₂₀ H ₂₂ O ₆	357	311	X				X					5
Ciclitol														
40	Ácido quinico	C ₇ H ₁₂ O ₆	191	111, 173	X	X	X	X	X	X	X	X	X	10, 11
Açúcares														
41	Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	377	341			X			X				9, 14
42	Hexose	C ₆ H ₁₂ O ₆	215	179					X					9, 13

Compostos identificados por outros autores em diferentes espécies de Myrtaceae: ¹ Alves et al. (2017); ² Cuadrado-Silva, Pozo-Bayón e Osorio. (2017); ³ Faria et al. (2011); ⁴ Mariano et al. (2020); ⁵ Mena et al. (2012); ⁶ Palozi et al. (2019); ⁷ Pereira et al. (2017); ⁸ Ramos et al. (2015); ⁹ Rodrigues et al. (2021); ¹⁰ Salvador et al. (2011); ¹¹ Santos (2019); ¹² Santos et al. (2018); ¹³ Silva et al. (2019); ¹⁴ Silva et al. (2020); ¹⁵ Teixeira et al. (2015); ¹⁶ Teixeira et al. (2015). Fonte: Autor, 2021.

Estudos realizados por Salvador et al. (2011) ao avaliar a capacidade antioxidante de folhas das espécies de *Eugenia chlorophylla*, *Eugenia pyriformis*, *Myrcia laruotteana* e *Myrcia obtecta*, relacionaram dois dos flavonoides identificados no presente estudo (miricitrina e quercitrina) com atividades antioxidantes e antimicrobianas. Ademais, Ferchichi et al. (2012) associaram a substância da quercetina com a atividade antiglicante.

Os flavonóides são compostos fenólicos sintetizados pelas plantas como metabolitos secundários. Estes metabolitos são encontrados em folhas, flores, raízes e frutos de plantas na forma glicosilada, podendo ou não estar unidas à açúcares (ramnose, rutinose e glicose) (VERMERRIS e NICHOLSON, 2009). Os flavonóides atuam nas plantas como proteção contra a radiação UV, a proteção contra microrganismos, inibição enzimática, ação antioxidante e antibiótica, além de possuir funções reprodutivas, pois os compostos coloridos como são a cor vermelha e azul presentes em algumas flores atraem a insetos polinizadores (NIJVELDT, et. al. 2001; MACHADO et al., 2008).

Os compostos fenólicos têm se tornando de grande interesse, devido as propriedades benéficas que trazem à saúde, dentre delas encontra-se a grande capacidade antioxidante para retardar ou inibir a oxidação de moléculas dentro do corpo humano causantes do estresse e algumas doenças, tais como o câncer. Ademais de apresentar efeitos biológicos como ação antimicrobiana, anti-inflamatória e vasodilatadora dentro do organismo (ROSSA, 2013; REFOSCO et al., 2019).

Os fenilpropanóides que predominaram nos frutos de cambuí foram identificados tentativamente como ácido caféico (m/z 179), ácido cafárico (m/z 311), hexosídeo de ácido *p*-cumárico (m/z 325), glicose cafeoil-D (m/z 339), hexose cafeoil (m/z 341) e ácido clorogênico (m/z 353), este último presente apenas nos frutos do acesso AC137, sendo os frutos de cor laranja os que apresentaram o maior número de compostos detectados.

O sinal com m/z 179 apresentou íon de fragmentação com m/z 179 e m/z 135 [M-H-44]⁻ identificado como ácido cafeico, resultado da perda de uma massa de 44 u, correspondente a uma unidade do grupo carbonila. O íon [M-H]⁻ de m/z 311 foi identificado como ácido cafárico, corroborando os estudos realizados por Rodrigues et al. (2021), ao avaliar as alterações dos compostos bioativos da polpa de cagaita (*Eugenia dysenterica*).

O íon [M-H]⁻ de m/z 325 mostrou fragmento MS/MS em m/z 183 sugerindo a identificação da substância como hexosídeo de ácido *p*-cumárico, o qual corresponde a um ácido hidroxinâmico conjugado a uma hexose (SILVA et al., 2019). O íon [M-H]⁻ de m/z 353 mostrou m/z de 353 como íon de fragmentação MS/MS, propondo assim o ácido clorogênico como composto de assinatura.

Os compostos fenólicos identificados como ácido caféico e ácido clorogênico apresentaram considerável atividade antioxidante nos extratos analisados das plantas *Myrcia* e *Eugenia* (SALVADOR et al., 2011). Além disso, outros estudos têm relatado propriedades antimutagênicas, anticancerígenas e anti-inflamatórias (GAWLIK-DZIKI et al., 2014).

O sinal com m/z 339 foi classificado como cafeoil-D-glucose, devido a forma conjugada do ácido caféico com uma hexose. Estudos realizados por Silva et al. (2020) relataram esta substância conjugada em frutos de cagaitas (*Eugenia dysenterica*), mediante a técnica do *Paper Spray* (PS-MS).

Os compostos derivados de ácidos benzoicos foram a terceira classe que mais predominou na composição do perfil químico dos frutos de cambuí. Os compostos foram identificados como glicosídeo ácido elágico, pentosídeo de ácido elágico, hexosídeo de ácido serínico, ácido O-

pentosil elágico, pentosídeo de ácido elágico, ácido digaloil e derivado de ácido elágico, os quais apresentaram os íons com m/z 721, 895, 359, 433, 433, 339 e 585.

O íon $[M-H]^-$ de m/z 433 apresentou o íon de fragmentação em m/z 301, sendo desta maneira identificado como pentosídeo de ácido elágico. A identificação dessa substância foi confirmada por trabalhos realizados em espécies de *Plinia edulis*, *Eugenia luschnatiana* e *Syzygium jambos* (SOBEH et al., 2018; SANTOS, 2019). Por sua vez, Rodrigues et al. (2021), para a identificação da mesma substância relato o íon m/z de 895.

Foram identificadas três classes de ácidos nos frutos do cambuí, correspondentes aos compostos ácido eicosanóico oxo-dihidroxi (ácido graxo), hexosídeo de ácido dimetil elágico (ácido fenólico) e ácido cítrico (ácido carboxílico). O sinal com m/z 311 e fragmento m/z de 293 foi identificado como ácido eicosanóico, tal como relatado por Mariano et al. (2020) ao estudar o perfil dos constituintes químicos da pera do cerrado (*Eugenia klotzschiana*).

O sinal com m/z 491 ainda não foi relatado em frutos de cambuizeiro, contudo, Rodrigues et al. (2021) identificaram este íon como hexosídeo de ácido dimetil elágico para a espécie *Eugenia dysenterica*. Esta substância contribui na caracterização do *flavor* dos frutos e alguns estudos têm associado os ácidos fenólicos com à alta capacidade antioxidante, propriedades antimutagênicas, anticarcinogênicas e capacidade de alterar a expressão gênica (AWAD, BURR e FINK, 2005; ERCISLI e OTHAN, 2008).

O íon com $[M-H]^-$ em m/z 191 pode ser reconhecido como ácido cítrico, um ácido carboxílico que foi tentativamente identificado com base na sua fragmentação MS/MS em m/z 111 $[M-H-80]^-$, sendo consistente com os dados descritos na literatura (RODRIGUES et al., 2021; SANTOS, 2019; SILVA et al., 2019).

Os três elagitaninos que predominaram nos frutos de cambuí corresponderam ao isômero de pedunculagina I, telimagrandina I e ácido elágico galoil hexosídeo. A identificação dos íons foi confirmada após fragmentação MS/MS. O íon m/z 615 ao fragmentar-se MS/MS em m/z 463 e m/z 301 foi identificado tentativamente como ácido elágico galoil hexosídeo, resultante da perda de um grupo galoil e uma unidade de hexose (162). Já o íon $[M-H]^-$ de m/z 785 foi classificado como telimagrandina I por seu fragmento MS/MS em m/z 301, característico da perda do grupo galoil da casuarictina. Enquanto, o íon $[M-H]^-$ de m/z 783 foi reconhecido por sua fragmentação MS/MS em m/z 419 como isômero de pedunculagina I.

Estudos realizados por Teixeira et al. (2015) relataram a presença desses compostos em frutos de grumixama (*Eugenia brasiliensis* Lam.) (Myrtaceae), por meio do HPLC-ESI-MS/MS. A família Myrtaceae é conhecida por possuir espécies ricas em elagitaninos (ETs), os

quais tem demonstrado atividades antioxidantes e efeitos antimutagênico e anticarcinogênico (WILLINER; PIROVANI; GUEMES, 2003).

As substâncias classificadas como lignanas correspondem aos íons $[M-H]^-$ de m/z 521, m/z 355 e m/z 357 identificados tentativamente como hexosídeo de ciclo lariciresinol, conidendrin e pinoresinol, respectivamente. Estes compostos já foram descritas anteriormente em espécies de *Eugenia klotzschiana* e *Punica granatum* L. (MENA et al., 2012; MARIANO et al., 2021).

O íon $[M-H]^-$ de m/z 191 sugere a presença do ácido quínico, ou ácido escopoletina, ou ácido cítrico. Porém, a identificação do íon só foi conseguida após sua fragmentação em m/z 111 e em m/z 173. No caso da escopoletina, a substância produz um único íon fragmentado em m/z 176, não sendo considerada pois não se teve a evidência deste fragmento. Já o ácido cítrico apresentou o mesmo fragmento em m/z 111 para o ácido quínico, sendo, portanto, diferenciados por seu íon fragmentado em m/z 173, o que lhe outorga o nome de ácido quínico. Esta substância já foi confirmada anteriormente por outros autores (CORREA et al., 2016; SANTOS et al., 2018; SILVA et al., 2019).

De acordo ao perfil de fragmentação apresentado na Tabela 4, os íons com m/z 215 e m/z 377 foram identificados por seus fragmentos em m/z 179 e m/z 341 respectivamente como hexose e sacarose, compostos reconhecidos como açúcares. A sacarose também foi identificada por Ribeiro (2011) na polpa de cagaita com casca, enquanto Rodrigues et al. (2021) relataram a presença destes dois açúcares para a mesma espécie.

Quanto a tentativa de identificação dos compostos no modo de ionização positiva, o perfil químico dos frutos de *Myrciaria floribunda* ficou representada por flavonóides (24), derivados do ácido benzóico (3), açúcares (2), esteróides (1), fenilpropanóides (1) e aminas (1).

Observe-se que dentre as classes químicas encontradas, novamente os flavonóides predominaram, sendo a catequina (m/z 290), petunidina (m/z 317), miricetina (m/z 318), miricetina-glucosídeo (m/z 481), miricetina-3-glucosídeo (m/z 481) e petunidina-diglucosídeo (m/z 641) os compostos que mais se destacaram por estar presentes na maioria dos acessos (Tabela 5).

Contudo, a catequina e a cianidina 3-galactosídeo foram os únicos compostos que estiveram presentes nas colorações de frutos laranjas (AC67, AC92, AC137 e AC156), vermelhos (AC132 e AC153) e roxos (AC160). A catequina já foi descrita anteriormente por Siebert et al. (2017) em folhas de grumixama (*Eugenia brasiliensis*), identificada pelo íon $[M-H]^+$ de m/z 290. No entanto, em polpas de frutos da mesma espécie, Ramos et al. (2020), identificaram a catequina pelo íon em m/z 291 e fragmento em m/z 273, espécie pertencente à família Myrtaceae.

Tabela 5 – Perfil químico dos íons identificados (+) PS-MS nos frutos de *Myrciaria floribunda*.

Nº	Identificação	Fórmula	m/z [] ⁺	MS/MS	Acessos									Ref.
					AC67	AC92	AC112	AC132	AC136	AC137	AC153	AC156	AC160	
Flavonoides														
1	Catequina	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	290	–	X	X		X		X	X	X	X	8
2	Catequina	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	291	273									X	5
3	Peonidina 3-O-													
3	glucosídeo	C ₂₂ H ₂₃ O ₁₁ ⁺	301	–			X							4
4	Diosmetina	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	301	–			X							5
5	Quercetina	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	302	–						X				8
6	Petunidina	C ₁₆ H ₁₃ O ₇ +(Cl ⁻)	317	–	X		X	X	X	X	X	X		4, 8
7	Miricetina	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	318	–		X	X			X	X	X		8
8	Estigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	413	–		X								4
9	Derivado de quercetina	–	867	–		X			X					1
10	Galato de epicatequina		442	–									X	9
11	Cianidina 3-galactosídeo		449	–		X				X	X		X	5, 9
12	Pentosídeo de miricetina		450	–						X			X	7
13	Epigalocatequina galada	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₁	457	–		X		X	X		X			9
14	Hexosídeo de delfinidina		465	303			X							9
15	Miricetina-ramnósido		465	303			X							6
16	Miricetina-glucosídeo		481	–	X		X	X	X	X		X		5

17	Miricetina-3-glucosídeo		481	-	X		X	X	X	X	X		4
18	Miricetina-3-glcA		495	-						X			5
19	Dímero de catequina		579	-							X		9
20	Apigenina neohesperidosídeo I		579	-								X	4
21	Quercetina-3-O-[6-(3-hidroxi-3-metil) glutaroil-â-galactosídeo		593	-		X		X					4
22	Rutina	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	611	-					X				8
23	Petunidina-diglucosídeo		641	-	X	X		X		X	X		3
24	Cianidina-3- (p-hidroxibenzoil) - (oxaloil) diglucosídeo-5-glucosídeo		970	-				X					7
Derivados do ácido benzoico													
25	Galoilpirogolol		279	-								X	4
26	Galoil-glicose este Hexosídeos de		355	-								X	5
27	ácido elágico		927	-	X			X					9
Açúcares													
28	Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	219	-	X	X	X	X	X	X	X	X	6
29	Sacarose ou Hexose		381	219	X	X	X	X	X	X	X	X	6
Esteroides													
30	Estigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	413	-		X							7

Fenilpropanoides							
31	Ácido diidrossinápico	475	457	X			5
Aminas							
32	Gomfrenina	551	–	X	X	X	2, 5

Compostos identificados por outros autores em diferentes espécies de Myrtaceae: ¹ Alves et al. (2017); ² García-Cruz et al. (2017); ³ Li, Zhang e Seeram. (2009); ⁴ Mariano et al. (2020); ⁵ Ramos et al. (2020); ⁶ Rodrigues et al. (2021); ⁷ Sharma et al. (2015); ⁸ Siebert et al. (2017); ⁹ Teixeira et al. (2015). Fonte: Autor, 2021.

Branco (2019) relatou a presença de catequina nos extratos de araçazeiros vermelho e amarelo com quantidades de 36.225 e 34.396, 20.748 mg g⁻¹, respectivamente. Já para a jabuticabeira híbrida as quantidades de catequina foram inferiores (20.748 mg g⁻¹). Estudos tem relatado a catequina com ação terapêutica devido aos benefícios que traz a saúde, além de apresentar propriedades antioxidantes, antifúngicas, antitumoral e como repelente de insetos (GUEDES et al., 2017). Sendo as catequinas os antioxidantes mais estudados (GRZESIK et al., 2018).

A detecção do composto cianidina 3-galactosídeo identificado pelo íon com m/z 449, confirma a presença de antocianinas nos frutos de cambuí, tal como relatado por Ramos et al. (2020). Essa antocianina pertence a classe dos flavonóides e já foi relatada anteriormente por Zhang, Celli e Brooks (2019), em frutos de camu-camu (*Myrciaria dúbia*), com valores de 30-54 mg/100 g de casca fresca e em frutos de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), com valores de 1,6 a 2,1 g/100 g de peso seco.

Quanto aos derivados do ácido benzóico, os frutos roxos (AC160) apresentaram os compostos galoilpirogolol (m/z = 279) e galoil-glicose este (m/z = 355), enquanto os frutos laranjas (AC67) e vermelhos (AC132) apresentaram o composto hexosídeos de ácido elágico (m/z = 927). Estes compostos já foram relatados em frutos de outras Myrtaceae, como é a espécie *Eugenia klotzschiana* e *Eugenia brasiliensis* (MARIANO et al., 2020; RAMOS et al., 2020; TEXEIRA et al., 2015).

Os íons com [M-H]⁺ em m/z 219 e m/z 381 foram identificados tentativamente como açúcares. O açúcar sacarose foi detectado com maior concentração em frutos de *Campomanesia lineatifolia*, seguido do açúcar frutose e glicose (BALAGUERA-LÓPEZ e AREVALO, 2012).

Foi identificado além um esteróide e um fenilpropanoide apenas em frutos de coloração laranja (AC67). O esteróide com $[M-H]^+$ em m/z 413 correspondeu ao composto identificado como estigmasterol, o qual foi relado no estudo de Sharma et al. (2015), em frutos de jamun (*Eugenia jambolana*). O íon com $[M-H]^+$ em m/z 475 correspondeu ao composto ácido diidrossinápico, identificado em outros trabalhos com Myrtaceae pelo seu fragmento em m/z 457 (RAMOS et al., 2020).

Estudos recentes têm demonstrado que os fitoesteroides, também chamados de esteróides possuem ação antiinflamatória, sendo úteis no tratamento de doenças inflamatórias crônicas como artrite reumatóide, sinusite e rinite alérgica (GUPTA et al, 2010). Alguns fenilpropanóides, como o eugenol, têm demonstrado uma variedade de atividades farmacológicas, como ação antiinflamatória, antitumoral, antibacteriana, antifúngica, antipirética, anestésica e atividades analgésicas (BARBOZA, 2018). Além disso, muitos estudos tem revelado que muitas doenças crônicas como doenças cardiovasculares, diabetes tipo II e vários tipos de câncer, podem ser reduzidas com o uso de fenilpropanoides (HÝSKOVÁ e RYŠLAVÁ, 2019).

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que os frutos de cambuí dos diferentes acessos avaliados são relativamente pequenos em tamanho e com formato ovalado, contendo cada fruto de 1 a 2 sementes. Os acessos AC132, AC137 e AC156 apresentaram maior peso do fruto, e os dos acessos AC132 e AC156 maior tamanho. O acesso AC137 foi quem se destacou quanto ao rendimento de polpa dos frutos, sendo o acesso AC136 quem apresentara frutos mais firmes e com maiores teores quanto a atividade antioxidante. Os frutos do acesso AC160 apresentaram maior relação de sólidos solúveis / acidez titulável e maior conteúdo de fenólicos totais.

Quanto ao perfil químico dos frutos do cambuí, a técnica do *paper spray* mostrou-se rápida e eficiente uma vez que foram identificados vários compostos fenólicos responsáveis pela atividade antioxidante e fenólica dos frutos. Contudo, os frutos de coloração laranja, destacaram-se dentre os demais acessos, pois tanto no modo de ionização negativa quanto no modo de ionização positiva apresentaram os flavonoides como principais constituintes.

Assim, a composição física, físico-química e química mostrou-se semelhante à de frutos de outras espécies da família Myrtaceae, tal características podem servir de referência em futuros

trabalhos de caracterização de cambuí, no entanto, para melhor conhecimento das suas características agroindustriais, novos estudos devem ser realizados.

REFERÊNCIAS

- AGUIRRE-NEIRA, J. C.; REIS, M. S. D.; CARDOZO, M. A. R.; RAZ, L.; CLEMENT, C. R. Physical and chemical variability of Camu-camu fruits in cultivated and uncultivated areas of the Colombian Amazon. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 42, n. 2, 2020.
- ALMEIDA, E. S.; NAVAS, R.; GONÇALVES, E. M. Compostos fenólicos totais e características físico-químicas de frutos de jaboticaba. **Gaia Scientia**, v. 12, n. 1, p. 81-89. 2018.
- ALVES, A. M.; DIAS, T.; HASSIMOTTO, N. M. A.; NAVES, M. M. V. Ascorbic acid and phenolic contents, antioxidant capacity and flavonoids composition of Brazilian Savannah native fruits. **Food Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 564-569, 2017.
- ARAÚJO D. R.; LUCENA, E. M. P.; GOMES, J. P.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; SILVA, E. E. Características físicas, químicas e físico-químicas dos frutos da murta. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 3, p. 11-17, 2015.
- ARAÚJO, R. R. D. **Qualidade e potencial de utilização de frutos de genótipos de Cambuí, Guajiru e Maçaranduba nativos da vegetação litorânea de Alagoas**. 2012. 175 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, RN, 2012.
- ARAÚJO, R. R.; LEMOS, E. E. P.; SANTOS, E. D. Análise sensorial do suco dos frutos de cambuí, maçaranduba e guajiru de populações nativas de alagoas. **Ciência Agrícola**, v. 1, n. 1, p. 29-33, 2013.
- AWAD, A. B.; BURR, A. T.; FINK, C. S. Effect of resveratrol and β -sitosterol in combination on reactive oxygen species and prostaglandin release by PC-3 cells. **Prostaglandins, leukotrienes and essential fatty acids**, v. 72, n. 3, p. 219-226, 2005.
- BALAGUERA-LÓPEZ, H. E.; AREVALO, A. H. Biochemical changes during growth and until harvest of champa (*Campomanesia lineatifolia* R. & P. Myrtaceae family) fruit. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 34, n. 2, p. 460-468, 2012.
- BARBOZA, J. N. (2018). Potencial anti-inflamatório e perfil antioxidante do eugenol: uma revisão. 36 f.
- BARROS, R. S.; FINGER, F. L.; MAGALHAES, M. M. Changes in nonstructural carbohydrates in developing fruit of *Myrciaria jaboticaba*. **Scientia horticulturae**, v. 16, p. 209-215, 1996.
- BATISTA, A. D.; FONSECA, A. A. O.; CARVALHO COSTA, M. A. P.; BITTENCOURT, N. S. Caracterização física, físico-química e química de frutos de pitangueiras oriundas de cinco municípios baianos. **Magistra**, v. 26, n. 3, p. 393-402. 2017.
- BFG - The Brazil Flora Group. Growing knowledge: an overview of seed plant diversity in Brazil. **Rodriguésia**, v. 66, n. 4, p. 1085-1113, 2015. DOI: 10.1590/2175-7860201566411
- BIANCHINI, F. G.; BALBI, R. V.; PIO, R.; SILVA, D. F.; PASQUAL, M.; VILAS BOAS, E. V. B. Caracterização morfológica e química de frutos de cambucizeiro. **Bragantia**, v. 75, n. 1, p. 10-18, 2016.
- BRANCO, L. A.; OLIVEIRA, H. L. M. DE; CAMPOS BORTOLUCCI, W. DE; FERNANDEZ, C. M. M.; GONÇALVES, J. E., GAZIM, Z. C.; JUNIOR, R. P. Controle de carrapato bovino (*Rhipicephalus microplus*) com óleo essencial de folhas de *Psidium rufum* DC. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 11, p. e409119550-e409119550, 2020.

- BU, J.; YU, Y.; AISIKAER, G.; YING, T. Postharvest UV-C irradiation inhibits the production of ethylene and the activity of cell wall-degrading enzymes during softening of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 86, p. 337-345, 2013.
- CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: Fisiologia e Manuseio**, 2. ed. ver. amp. Lavras, UFLA, 2005, p. 783.
- COUTINHO, M. D. H.; SILVA, I.; FREITAS, A. M.; GONDIM, L. F. N. C.; ANDRADE, C. J. Análise físico-química e avaliação antimicrobiana do fruto cambuí *Myrciamultiflora*. **Revista de Biologia e Farmácia**, v.9, n. 1, p. 96-103. 2013.
- CUADRADO-SILVA, C. T.; POZO-BAYÓN, M. Á.; OSORIO, C. Targeted metabolomic analysis of polyphenols with antioxidant activity in sour guava (*Psidium friedrichsthalianum* Nied.) fruit. **Molecules**, v. 22, n. 1, p. 11, 2017.
- DENARDIN, C. C.; HIRSCH, G. E.; ROCHA, R. F.; VIZZOTTO, M.; HENRIQUES, A. T.; MOREIRA, J. C.; EMANUELLI, T. Antioxidant capacity and bioactive compounds of four Brazilian native fruits. **Journal of food and drug analysis**, v. 23, n. 3, pp. 387-398, 2015.
- DIAS, M. V.; BORGES, S. V.; OLIVEIRA, L. F.; NASCIMENTO, R. M.; CAMILLOTO, G. P. Aproveitamento do albedo do maracujá na elaboração de doce em massa e alterações com o armazenamento. **Brazilian Journal of Food & Nutrition/Alimentos e Nutrição**, v.22, n. 1, 2011.
- ERCISLI, S.; ORHAN, E. Some physico-chemical characteristics of black mulberry (*Morus nigra* L.) genotypes from Northeast Anatolia region of Turkey. **Scientia Horticulturae**, v. 116, n. 1, 41-46, 2008
- EVERETTE, J. D.; BRYANT, Q. M.; GREEN, A. M.; ABBEY, Y. A.; WANGILA, G. W.; WALKER, R. B. Thorough study of reactivity of various compound classes toward the Folin– Ciocalteu reagent. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 58, n. 14, p. 8139-8144, 2010.
- FACHINELLO, J.C.; NACHTIGAL, J.C. **Colheita e armazenamento**. In: NACHTIGAL, J.C.; FACHINELLO, J.C.; KERSTEN, E. *Fruticultura: fundamentos e prática*. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2013.
- FARIA, A. F.; MARQUES, M. C.; MERCADANTE, A. Z. Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. **Food chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1571-1578, 2011.
- FERCHICHI, L.; DERBRÉ, S.; MAHMOOD, K.; TOURÉ, K.; GUILLET, D.; LITAUDON, M.; RICHOMME, P. Bioguided fractionation and isolation of natural inhibitors of advanced glycation end-products (AGEs) from *Calophyllum flavoramulum*. **Phytochemistry**, v. 78, p. 98-106, 2012.
- FONTANA, C.; GASPER, A. L. D.; SEVEGNANI, L. Espécies raras e comuns de Myrtaceae da Floresta Estacional Decidual de Santa Catarina, Brasil. **Rodriguésia**, v. 65, n. 3, p. 767-776, 2014.
- FREITAS, C. A.; SILVA, A. S.; ALVES, C. N.; NASCIMENTO, W. M.; LOPES, A. S.; LIMA, M. O.; MÜLLER, R. Characterization of the fruit pulp of camu-camu (*Myrciaria dubia*) of seven different genotypes and their rankings using statistical methods PCA and HCA. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 10, p. 1838-1846, 2016.
- GAWLIK-DZIKI, U.; ŚWIECA, M.; DZIKI, D.; KOWALSKA, I.; PECIO, Ł.; DURAK, A.; SĘCZYK, Ł. Lipoxigenase inhibitors and antioxidants from green coffee—mechanism of action in the light of potential bioaccessibility. **Food research international**, v. 61, p. 48-55, 2014.
- GRZESIK, M.; NAPARŁO, K.; BARTOSZ, G.; SADOWSKA-BARTOSZ, I. Antioxidant properties of catechins: Comparison with other antioxidants. **Food chemistry**, v. 241, p. 480-492, 2018.

- GUEDES, M. N. S.; PIO, R.; MARO, L. A. C.; LAGE, F. F.; ABREU, C. M. P. D.; SACZK, A. A. Antioxidant activity and total phenol content of blackberries cultivated in a highland tropical climate. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 39, n. 1, p. 43-48, 2017.
- GUPTA, P.; BALWANI, S.; KUMAR, S.; AGGARWAL, N.; ROSSI, M.; PAUMIER, S.; GHOSH, B. β -sitosterol among other secondary metabolites of *Piper galeatum* shows inhibition of TNF α -induced cell adhesion molecule expression on human endothelial cells. **Biochimie**, v. 92, n. 9, p. 1213-1221, 2010.
- HÝSKOVÁ, V.; RYŠLAVÁ, H. Antioxidant Properties of Phenylpropanoids. **Biochem Anal Biochem**, v. 8, n. e171, 2019.
- JÁUREGUI, A. M. M.; RAMOS-ESCUADERO, D. F.; URETA, C. A. O.; CASTAÑEDA, B. C. Evaluación de la capacidad antioxidante y contenido de compuestos fenólicos em recursos vegetales promisorios. **Revista de la Sociedad Química del Perú**, Perú, v.73, n.3, p.142-149, 2007.
- LATTUADA, D. S.; PEZZI, E.; SOUZA, P. V. D. Caracterização de frutos em diferentes estádios de maturação de um Guapuritizeiro. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, v. 24, n. 1/2, p. 37-45. 2018.
- LI, L.; ZHANG, Y.; SEERAM, N. P. Structure of anthocyanins from *Eugenia jambolana* fruit. **Natural product communications**, v. 4, n. 2, p. 1934578X0900400210, 2009.
- LORENZI, H. **Árvores Brasileiras**. 3. ed. São Paulo: Plantarum, v.1, 2000, p. 264.
- LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**, v.3, 1. ed. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2009.
- MACHADO, H.; NAGEM, T. J.; PETERS, V. M.; FONSECA, C. S.; OLIVEIRA, T. T. DE. Flavonóides e seu potencial terapêutico. **Boletim do Centro de Biologia da Reprodução (Descontinuada)**, v. 27, n.1/2, 2008.
- MARIANO, A. P. X.; RAMOS, A. L. C. C.; AUGUSTI, R.; ARAÚJO, R. L. B.; MELO, J. O. F. Analysis of the chemical profile of cerrado pear fixed compounds by mass spectrometry with paper spray and volatile ionization by SPME-HS CG-MS. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, p. e949998219-e949998219, 2020.
- MARTINS, S.; MUSSATTO, S. I.; MARTÍNEZ-AVILA, G.; MONTAÑEZ-SAENZ, J.; AGUILAR, C. N.; TEIXEIRA, J. A. Bioactive phenolic compounds: production and extraction by solid-state fermentation. A review. **Biotechnology advances**, v. 29, n. 3, p. 365-373.2011.
- MENA, P.; CALANI, L.; DALL'ASTA, C.; GALAVERNA, G.; GARCÍA-VIGUERA, C.; BRUNI, R.; DEL RIO, D. Rapid and comprehensive evaluation of (poly) phenolic compounds in pomegranate (*Punica granatum* L.) juice by UHPLC-MSn. **Molecules**, v. 17, n. 12, p. 14821-14840, 2012.
- MENDONÇA, V. Z.; VIEITES, R. L. Physical-chemical properties of exotic and native Brazilian fruits. **Acta Agronômica**, v. 68, n. 3. 2019.
- MYODA, T.; FUJIMURA, S.; PARK, B.; NAGASHIMA, T.; NAKAGAWA, J.; NISHIZAWA, M. Antioxidative and antimicrobial potential of residues of camu-camu juice production. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 8, n. 2, p. 304-307. 2010.
- NICÁCIO, A. E.; ROTTA, E. M.; BOEING, J. S.; BARIZÃO, É. O.; KIMURA, E.; VISENTAINER, J. V.; MALDANER, L. Antioxidant activity and determination of phenolic compounds from *Eugenia involucrata* DC. Fruits by UHPLC-MS/MS. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 8, p. 2718-2728, 2017.
- NIJVELDT, R. J.; VAN NOOD, E. L. S.; VAN HOORN, D. E.; BOELEN, P. G.; VAN NORREN, K.; VAN LEEUWEN, P. A. Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. **The American journal of clinical nutrition**, v. 74, n. 4, p. 418-425, 2001.
- OLIVEIRA, L. M. D. **Composição química e atividade antioxidante de frutos liofilizados de *Myrciaria floribunda* (H. West ex Willd) O. Berg**. 2015. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Centro

de Ciência Biológicas e da Saúde, Universidade Federal do Estado de Rio de Janeiro-UNIRIO, Rio de Janeiro, RJ. 2015.

PAIVA, E. P.; LIMA, M. S.; PAIXÃO, J. A. Pectina: propriedades químicas e importância sobre a estrutura da parede celular de frutos durante o processo de maturação. **Revista Iberoamericana de Polímero**, v. 10, n. 4, pp. 196-211, 2009.

PALOZI, R. A. C.; GUARNIER, L. P.; ROMÃO, P. V. M.; NOCCHI, S. R.; DOS SANTOS, C. C.; LOURENÇO, E. L. B.; JUNIOR, A. G. Pharmacological safety of *Plinia cauliflora* (Mart.) Kausel in rabbits. **Toxicology reports**, v. 6, p. 616-624, 2019.

PEREIRA, P.; CEBOLA, M. J.; OLIVEIRA, M. C.; BERNARDO-GIL, M. G. Supercritical fluid extraction vs conventional extraction of myrtle leaves and berries: Comparison of antioxidant activity and identification of bioactive compounds. **The journal of supercritical fluids**, v. 113, p. 1-9, 2016.

PEREIRA, P.; CEBOLA, M. J.; OLIVEIRA, M. C.; BERNARDO-GIL, M. G. B. Antioxidant capacity and identification of bioactive compounds of *Myrtus communis* L. extract obtained by ultrasound-assisted extraction. **Journal of food science and technology**, v. 54, n. 13, p. 4362-4369, 2017.

PIÑA-DUMOULIN, GRIGNA.; OCHOA, A.; MAGANA-LEMUS, S. Caracterización físico-química de frutas frescas de cultivos no tradicionales en Venezuela. II: La pitanga. **Agronomía Tropical**, v. 60, n.2, p. 203-209, 2010.

PINHEIRO, L.R.; ALMEIDA, C. S.; SILVA, A. V. Diversidade genética de uma população natural de cambuzeiro e avaliação pós-colheita de seus frutos. **Scientia Plena**, v.7, n.6, p.1-5, 2011, 2011.

RAMOS, A. L. C. C.; MENDES, D. D.; SILVA, M. R.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. F.; DE ARAÚJO, R. L. B.; LACERDA, I. C. A. Chemical profile of *Eugenia brasiliensis* (Grumixama) pulp by PS/MS paper spray and SPME-GC/MS solid-phase microextraction. **Research, Society and Development**, v.9, n. 7, p. e318974008-e318974008, 2020.

REFOSCO, E. K.; CHOCHUK, M. M.; GASPARETTO, N. R.; MAZUR, C. E. Compostos fenólicos na alimentação e seus benefícios para a saúde: uma revisão de literatura. **Ciência Atual–Revista Científica Multidisciplinar do Centro Universitário São José**, v. 13, n. 1, 2019.

RIBEIRO, E. M. G. **Atividade antioxidante e polifenóis totais do fruto de cagaita (*Eugenia dysenterica* DC) com e sem casca**. 2011, 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

RODRIGUES, D. B.; MENDONÇA, H. D. O. P.; NOGUEIRA, L. A.; DE MELO, A. C.; REINA, L. D. C. B.; SILVA, M. R.; MELO, J. O. F. Caracterização de compostos voláteis e compostos bioativos da polpa e geleia de cagaita por microextração em fase sólida no modo headspace e espectrometria de massa por *paper spray*. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 1, p. e25610111735-e25610111735, 2021.

ROSSA, U. B. **Produtividade e compostos foliares de erva-mate sob efeitos de luminosidade e fertilização**. 2013, 208f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2013.

RUFINO, M. D. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010.

SALVADOR, M. J.; DE LOURENÇO, C. C.; ANDREAZZA, N. L.; PASCOAL, A. C.; STEFANELLO, M. É. A. Antioxidant capacity and phenolic content of four Myrtaceae plants of the south of Brazil. **Natural Product Communications**, v. 6, n. 7, p. 1934578X1100600713, 2011.

SANTOS, E. D.; LEMOS, E. E.; LIMA, S. T.; ARAÚJO, R. R.; BARROS, P. G.; REZENDE, L. P. Physico-Chemical Characteristics of Eight Genotypes of Cambuí (*Myrciaria floribunda* O. Berg) in Alagoas-Brazil. In: 28th International Horticultural Congress, 2010, Lisboa. **Book of Abstracts**. Lisboa: International Society for Horticultural Science ISHS, v.2. p.175, 2010.

SANTOS, E. F. **Caracterização fenológica e morfológica de plantas e qualidade pós-colheita de frutos de acessos de cambuzeiro (*Myrciaria floribunda* O. Berg) do banco ativo de germoplasma do CECA/UFAL.** 2018. 121 f, Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Rio Largo, AL, 2018.

SANTOS, E. F.; LEMOS, E. E. P.; LIMA, S. T.; ARAÚJO, R. R. Caracterização físico-química, compostos bioativos e atividade antioxidante total de frutos de cambuzeiro (*Myrciaria floribunda* O. Berg). **Revista Ouricuri**, v. 7, n. 1, p. 064-079, 2017.

SANTOS, L. D. S. **Compilação de dados de composição nutricional e quimiotaxonomia de espécies da família myrtaceae por UPLC-MS acoplada à quimiometria.** 2019. 162 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal da Paraíba, Areia, PB, 2019.

SANTOS, L. S.; ALVES FILHO, E. G.; RIBEIRO, P. R.; ZOCCOLO, G. J.; SILVA, S. M.; DE LUCENA, E. M.; DE BRITO, E. S. Chemotaxonomic evaluation of different species from the Myrtaceae family by UPLC-qToF/MS-MS coupled to supervised classification based on genus. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 90, p. 104028, 2020.

SANTOS, P. F.; GOMES, L. N.; MAZZEI, J. L.; FONTÃO, A. P. A.; SAMPAIO, A. L.; SIANI, A. C.; VALENTE, L. M. Polyphenol and triterpenoid constituents of *Eugenia florida* DC. (MYRTACEAE) leaves and their antioxidant and cytotoxic potential. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1140-1149, 2018.

SCALON, S. P. Q.; OLIO, P. D.; FORNASIERI, J. L. Temperatura e embalagens na conservação pós-colheita de *Eugenia uvalha* Cambess - Myrtaceae. **Ciência Rural**, v. 34, n. 6, p. 1965-1968, 2004.

SHARMA, R. J.; GUPTA, R. C.; BANSAL, A. K.; SINGH, I. P. Metabolite Fingerprinting of *Eugenia jambolana* Fruit Pulp Extracts using NMR, HPLC-PDA-MS, GC-MS, MALDI-TOF-MS and ESI-MS/MS Spectrometry. **Natural product communications**, v. 10, n. 6, p. 1934578X1501000644, 2015.

SIEBERT, D. A.; BASTOS, J.; SPUDEIT, D. A.; MICKE, G. A.; ALBERTON, M. D. Determination of phenolic profile by HPLC-ESI-MS/MS and anti-inflammatory activity of crude hydroalcoholic extract and ethyl acetate fraction from leaves of *Eugenia brasiliensis*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 27, n. 4, p. 459-465, 2017.

SILVA, A. F. **Qualidade, compostos bioativos e atividade antioxidante durante a maturação de frutos de genótipos do umbuzeiro.** 2015. 70f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal da Paraíba, Areia, PB, 2015.

SILVA, A. V. C.; NASCIMENTO, A. L. S.; MUNIZ, E. N. Fruiting and quality attributes of cambui (*Myrciaria floribunda* (West ex Willd.) O. Berg in the Atlantic Forest of northeast Brazil. **Revista Agro@ mbiente On-line**, v. 14, 2020.

SILVA, A. V. C.; RABBANI, A. R. C.; COSTA, T. S.; CLIVATI, D. Fruit and seed biometry of cambui (*Myrciaria tenella* O. Berg). **Revista Agro@ mbiente On-line**, v. 6, n. 3, p. 258-262. 2012.

SILVA, E. F. R.; SILVA S, B. R. DA; BRANDÃO, G. C.; SILVA, M. V. L.; SILVA, E. G. P. DA; SANTOS, W. P. C. DOS; SANTOS, A. M. P. DOS. Screening of minerals, proximate composition and physico-chemical characteristics in the discrimination of Oiti (*Licania tomentosa* (Benth.) Fritsch.) using Kohonen self-organizing maps, PCA and HCA. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 4, p. 21576-21597, 2020.

SILVA, E. B. M.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O.; TAKAHASHI, J. A.; ARAÚJO, R. L. Physicochemical characterization, antioxidant activity and fingerprints of industrialized “detox” mixed beverages by paper spray mass spectrometry. **Química Nova**, v. 43, n. 3, p. 319-324, 2020.

SILVA, M. R.; FREITAS, L. G.; SOUZA, A. G.; ARAÚJO, R. L.; LACERDA, I. C.; PEREIRA, H. V.; MELO, J. O. Antioxidant activity and metabolomic analysis of cagaitas (*Eugenia dysenterica*) using paper spray mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 5, p. 1034-1044, 2019.

- SILVA, M. R.; SOUZA, A. G. DE; ARAÚJO, R. L. B. DE; LACERDA, I. C. A.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. F.; MENDONÇA, H. D. O. P. **Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos**. In: VERRUCK, S. Análise metabolômica de cagaitas utilizando a espectrometria de massas com ionização por *paper spray*. 1. ed. Guarujá, São Paulo: Científica Digital, 2020. v. 1, cap. 02, p. 25-42. ISBN 978-65-87196-58-9. DOI: 10.37885/201102065.
- SOBEH, M.; ESMAT, A.; PETRUK, G.; ABDELFATTAH, M. A.; DMIRIEH, M.; MONTI, D. M.; WINK, M. Phenolic compounds from *Syzygium jambos* (Myrtaceae) exhibit distinct antioxidant and hepatoprotective activities in vivo. **Journal of Functional Foods**, v. 41, p. 223-231, 2018.
- SOBRAL, M.; PROENÇA, C.; SOUZA, M.; MAZINE, F.; LUCAS, E. 2015. Myrtaceae in Lista de Espécies da Flora do Brasil. **Jardim Botânico do Rio de Janeiro**. Disponível em <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB171> (acesso em: 22-05-2018).
- SOUZA, A. G.; FASSINA, A. C.; SOUZA SARAIVA, F. R.; SOUZA, L. Caracterização físico-química de frutos nativos da região Sul do Brasil. **Evidencia**, v. 18, n. 1, p. 81-94, 2018.
- SOUZA, J. L. D. C.; SILVA, L. B.; REGES, N. P. R.; MOTA, E. E. S.; LEONÍDIO, R. L. Caracterização física e química de gabioba e murici. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 42, n. 3, p. 221-230, 2019.
- TEIXEIRA, L. D. L.; BERTOLDI, F. C.; LAJOLO, F. M.; HASSIMOTTO, N. M. A. Identification of ellagitannins and flavonoids from *Eugenia brasiliensis* Lam.(Grumixama) by HPLC-ESI-MS/MS. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 63, n. 22, p. 5417-5427, 2015.
- TIETBOHL, L. A. C.; BARBOSA, T.; FERNANDES, C. P.; SANTOS, M. G.; MACHADO, F. P.; SANTOS, K. T.; MELLO, C. B.; ARAUJO, H. P.; GONZALEZ, M. S.; FEDER, D.; ROCHA, L. Laboratory evaluation of the effects of essential oil of *Myrciaria floribunda* leaves on the development of *Dysdercus peruvianus* and *Oncopeltus fasciatus*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.24, p.316-321, 2014.
- VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. **Phenolic compound biochemistry**. In: Families of Phenolic Compounds and Means of Classification. Dordrecht: Springer, p. 1–61, 2009.
- VRIESMANN, L. C.; PETKOWSKI, C. L. O.; CARNEIRO, P. I. B.; CARNEIRO, E. B. B. Polissacarídeos de frutos do cambuí (*Myrciaria tenella*, Berg). **Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias**, v. 10, n. 03. 2004.
- WILLINER, M. R.; PIROVANI, M. E.; GÜEMES, D. R. Ellagic acid content in strawberries of different cultivars and ripening stages. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, n.8, p. 842-845, 2003.
- ZHANG, J.; CELLI, G. S.; BROOKS, J. M. Natural Sources of Anthocyanins. In Anthocyanins from Natural Sources: Exploiting Targeted Delivery for Improved Health. **Royal Society of Chemistry**, p. 1-33, 2019.