

Fls. N.º 04  
Proc. N.º 240/72  
Rub. UR.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

AROMA E COMPOSTOS VOLÁTEIS  
NA LARANJA

*Orlando Brealey*

Licenciado em Química

Orientador:

*Dr. Orlando Bravo*

Diretor do Departamento de Química  
Universidade de Costa Rica - Pro  
fessor visitante da Faculdade de  
Tecnologia de Alimentos da UNICAMP

Dissertação apresentada à Faculdade de Tecnologia de Alimen  
tos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do  
título de Mestre em Ciências em Tecnologia de Alimentos.

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

INDICE

docs. de 01 a 51.

	página
RESUMO . . . . .	1
SUMMARY . . . . .	2
INTRODUÇÃO. . . . .	3
I. Generalidades . . . . .	3
II. Aroma. . . . .	4
1. <i>Conceito</i> . . . . .	4
2. <i>Teorias</i> . . . . .	5
III. Estudos sobre os componentes voláteis e aroma de algumas frutas . . . . .	8
TECNICAS DE ANÁLISE . . . . .	11
I. Preparo da amostra. . . . .	11
II. Análise . . . . .	12
RESULTADOS DE PESQUISAS . . . . .	16
I. Aroma da laranja . . . . .	16
1. <i>Natureza e características</i> . . . . .	16
2. <i>Composição química</i> . . . . .	17
II. Compostos voláteis em laranja. . . . .	18
1. <i>Fase aquosa</i> . . . . .	19
2. <i>Fase oleosa</i> . . . . .	20
III. Estudos sobre o suco processado e enlatado de laranja . . . . .	26

página

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES . . . . .	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	43
AGRADECIMENTOS . . . . .	51

...00000...

## RESUMO

Por ser extremamente difícil evitar a perda do aroma nos alimentos, quando estes são processados, é que a ciência tem se dedicado, nas últimas décadas, à tarefa de isolar e identificar os componentes voláteis responsáveis por essa propriedade sensorial.

O advento da cromatografia de gás e da espectrometria de massas, assim como o melhoramento das técnicas analíticas de extração, têm permitido grandes progressos neste campo, durante os últimos anos.

Nesta investigação bibliográfica discutir-se-ão os caminhos seguidos pelos pesquisadores, com o objetivo de determinar e identificar os componentes voláteis da laranja e sua correlação com o aroma.

## SUMMARY

Due to the fact that it is extremely difficult to avoid a loss of aroma in foods during processing, intensive studies have been carried out in the last few decades on the isolation and identification of the volatile compounds responsible for food aromas.

The advent of gas-chromatography and mass spectrometry, as well as the improvement of analytical techniques, during the last few years, has made possible a considerable progress in this field.

In this bibliographic survey will be discussed the methods employed by the researchers to determine and identify the volatile compounds of the orange and their correlation with the aroma.

## INTRODUÇÃO

### I. Generalidades

Na tecnologia de alimentos o sabor, como propriedade sensorial dos produtos, desempenha um papel preponderante. Em geral, a diferença entre um bom vinho e um outro de qualidade inferior, não consiste somente na proporção dos componentes majoritários senão, em um conjunto de propriedades sensoriais harmoniosamente combinadas, que produzem ou não, uma sensação de satisfação em quem o experimenta. Diz-se o mesmo para qualquer outro alimento, como uma fruta, um pão, uma bebida, etc.

Encontrar o fator que determina essa sensação de sabor e os parâmetros que a identificam, representa atualmente, um desafio ao tecnólogo de alimentos.

Sabe-se que o sabor é uma propriedade sensorial complexa e, no mecanismo de sua percepção, três órgãos sensoriais principais estão envolvidos: olfato, gosto e tacto (1). Apesar de sua avaliação ser altamente subjetiva, o sabor é influenciado por outros fatores externos como, por exemplo, a aparência (forma e tamanho), a cor e a temperatura do produto. Um dos fatores que têm maior influência no sabor é o aroma (2,3).

Se um alimento carece de aroma, seu sabor se reduz às qualidades do doce, salgado, ácido e amargo.

O aroma é produzido pela estimulação dos receptores olfativos (epitélio olfativo), por substâncias gasosas; isto motivou os pesquisadores ao estudo dos componentes voláteis dos alimentos. Deste modo, uma grande parte das investigações visaram a estabelecer os constituintes voláteis dos produtos e

sua concentração, enquanto que outras estudam a importância da intensidade e qualidade do aroma nos alimentos. O desenvolvimento da cromatografia de gás, introduzida por James e Martin em 1952 (4,5), tem permitido, durante os últimos anos, um grande progresso na separação e identificação dos componentes voláteis de muitos alimentos, conseguindo, deste modo, acumular um número extraordinário de avaliações sobre os constituintes do aroma.

## II. Aroma

### 1. Conceito

O aroma é uma sensação subjetiva produzida pela interação de substâncias voláteis com os órgãos olfativos. Estes órgãos encontram-se localizados em uma pequena área denominada epitélio olfativo, na parte superior da cavidade nasal (2). Esta área somente pode ser alcançada por gases e vapores; portanto para que um alimento possua aroma, deve conter substâncias voláteis.

Sem dúvida, devido à extraordinária sensibilidade do olfato, podem ser captadas substâncias com baixa pressão de vapor, as quais poderiam ser consideradas relativamente não-voláteis. Calcula-se que no homem existem cerca de dez milhões de receptores olfativos (6). A sensibilidade dos mesmos varia de indivíduo para indivíduo, tendo sido estimado (6) que algumas pessoas podem distinguir até dez mil qualidades diferentes de aromas a vinte diferentes níveis de intensidade, aproximadamente. Isto demonstra que a capacidade informativa do olfato humano pode ser muito ampla.

Durante a década passada, muitos pesquisadores dedicaram-se ao estudo da interação dos aromas de substâncias puras com os receptores olfativos. Entretanto, os mecanismos que regulam a variação do aroma de substâncias complexas, assim como sua percepção, não foram esclarecidos.

Foram realizadas numerosas experiências usando-se estímulos elétricos nos receptores olfativos com respostas positivas (7). Assim mesmo, tem-se estudado os impulsos elétricos dos nervos dos receptores olfativos, quando são estimulados com substâncias aromáticas (8).

O mecanismo da percepção do aroma pode ser explicado da seguinte maneira: os gases de substâncias aromáticas penetram na cavidade nasal pela respiração do indivíduo, passando através das conchas nasais, até alcançar a região olfativa, onde entram em contacto com o epitélio olfativo que é estimulado por um processo ainda não muito bem entendido. As impressões são transmitidas às fibras nervosas, daí aos nervos e destes ao cérebro (9).

## 2. Teorias

Muitos pesquisadores têm tratado de encontrar uma explicação lógica para o fenômeno que ocorre quando uma substância aromática alcança a cavidade nasal. Teorias e hipóteses têm surgido a respeito, considerando o tamanho, a forma, os grupos funcionais, as características nucleofílicas e eletrofílicas, e as frequências de vibração nas moléculas como fatores determinantes na indução do aroma.

Algumas dessas teorias são importantes, razão pela qual serão discutidas, mas de uma forma concisa, neste trabalho.



As primeiras teorias sobre a percepção do aroma assumiram que este era causado por ondas semelhantes às da luz, as quais se transmitiam através de um meio etéreo (10). Esta idéia foi modificada no sentido de que estas ondas podiam ser semelhantes às do som, propagando-se através do ar, mas a incapacidade dos aromas em atravessar barreiras sólidas, fez com que esta teoria fosse deixada à parte.

Alguns anos depois, concluiu-se que o aroma era produzido por um conjunto de partículas que, transportadas pelo ar, produzem estímulos característicos nos órgãos olfativos.

Ogle (10), em 1870, provou que a região olfativa devia ser acessível ao ar durante a respiração e que a obstrução das passagens respiratórias diminuía o poder do olfato, firmando a teoria de que as vibrações das moléculas dos aromas afetavam o pigmento nasal, originando calor, o qual excitava as células olfativas. Esta teoria não pode explicar a fadiga sensorial, nem tampouco as variações na qualidade do aroma.

Moker (11), em 1906, observou que o aumento da insaturação nos compostos voláteis, causava um aumento na intensidade do seu aroma. Esta relação, sem dúvida, não é absolutamente necessária se as substâncias são muito voláteis.

Heyninx (10) estudou como as vibrações das moléculas do aroma causavam uma absorção na faixa ultravioleta e concluiu que a diferença entre os aromas era devida a uma variação na frequência de vibração das moléculas. Posteriormente, provou-se a presença de compostos que originavam as mesmas bandas de absorção e que apresentavam aromas diferentes.

Henning (10) firmou o ponto de vista de que os aromas estão associados à presença de grupos especiais na molécula, sendo sua posição, dentro dela, o aspecto mais importante.

Backman (12,13) sustentou que as moléculas do aroma se dissolvem, primeiramente na parte aquosa da mucosa nasal e, em seguida, nos tecidos graxos da mesma. Esta teoria foi imediatamente desprezada pois, muitos dos compostos aromáticos, não possuem solubilidade em ambas as fases.

Posteriormente, Baradī e Bourne (14) estabeleceram a teoria de que o aroma era causado pela interferência das substâncias odoríferas, com uma ou várias enzimas localizadas no epitélio olfativo.

Davies e Taylor (15) defenderam o fato de que, quando as moléculas do aroma eram absorvidas na membrana graxa das células nervosas do olfato, formavam-se alguns pequenos orifícios, os quais favoreciam o intercâmbio dos íons sódio e potássio, sendo isso o que originava, por sua vez, o impulso nervoso que induzia o aroma.

Moncrieff demonstrou, em vários trabalhos (16 a 21), que o mecanismo essencial do aroma consiste na absorção de substâncias voláteis pelo epitélio olfativo.

As teorias atuais mais aceitas que tratam de explicar esse fenômeno, tem dois caminhos fundamentais:

- no primeiro se dá ênfase ao aspecto físico, sendo originalmente apresentado por Amoore (22 a 24) relacionando, de uma forma empírica, a qualidade do aroma com o tamanho, forma e

estado eletrônico das moléculas do estímulo, as quais, segundo o autor, relacionam-se com os espaços geométricos hipotéticos localizados nos receptores do olfato, que apresentam tamanho, forma e configuração eletrônica complementares daquelas moléculas, originando a formação do aroma.

- O segundo baseia-se em reações químicas que, dependendo do grau de energia, atividade, polaridade e localização de certos grupos ativos nas moléculas, fazem com que o aroma seja produzido em pontos diferentes do epitélio olfativo.

Exemplos de teorias baseadas em tais conceitos são as propostas por Davies (25), Wilkins (26), Beeck (27), que tratam de explicar a sensação originada nas células do epitélio olfativo como reações químicas energéticas que, por sua vez, originam um potencial elétrico que estimula o complexo mecanismo do aroma.

### III. Estudos sobre os componentes voláteis e o aroma de algumas frutas

O avanço experimentado nas técnicas de extração, concentração e separação dos componentes voláteis, tem permitido vencer muitas das dificuldades encontradas na pesquisa do aroma das frutas.

O tipo de substâncias químicas encontradas nos componentes voláteis das frutas é muito variado, sendo constituído principalmente por ésteres, lactonas, álcoois, ácidos, aldeídos, cetonas, acetais, hidrocarbonetos, fenóis, éteres, e compostos heterocíclicos oxigenados (2).

A sua classificação é muito extensa e arbitrária, por isso, de talhadamente, pode ser mais prático abordar determinados grupos de compostos, como por exemplo, hidrocarbonetos terpenoides, álcoois, aldeídos e compostos contendo anéis aromáticos.

Vários trabalhos têm sido publicados sobre as substâncias voláteis das frutas, não obstante, não tenha sido provada a importância de cada uma delas no aroma. Isto pode ser devido aos conhecimentos atuais no campo sensorial que estão em desvantagem com os existentes no campo da química dos aromas.

Na maçã, já foram separados e identificados cento e sessenta e dois compostos voláteis (2). Foi descoberto que o aroma da maçã varia com a variedade (28). Mc Gregor e seus colaboradores (29) separaram e identificaram trinta componentes na fração volátil do suco de maçã da variedade *Mc Intosh*. Hirose (30) identificou vinte e um componentes voláteis na maçã *kogyoku*. Guadagni (2), recentemente demonstrou que o 2-metilbutirato de etilo se encontra presente em pequenas quantidades nas maçãs *Deliciosas*.

No morango, foi possível identificar cento e sessenta compostos voláteis (31). Em essências sintéticas, o 2-metil-fenilglicidato de etilo, denominado geralmente aldeído do morango, é o mais importante.

Winter e seus colaboradores (32) reportaram que o 2-hexano, presente no morango, varia em sua concentração, uma vez que a fruta é triturada.

Jennings (33,34) estudou as substâncias voláteis das peras *Bartlett*, avaliando suas funções em determinados aromas.

Kovats (35,36) identificou quarenta e oito substâncias no óleo essencial da tangerina, as quais constituem 99,2% da parte volátil, até o momento identificada nesta fruta. Também identificou quarenta e quatro substâncias, incluindo dois no vos óxidos monoterpênicos, no óleo essencial de limão.

Diversos trabalhos têm sido realizados em outras frutas, entre os quais se destacam os efetuados em "grapa fruit" (37 a 40), abricô (41,42), banana (43 a 46), framboesa (47,48), uva (49, 50,51), pêssego (52) e abacaxi (53).

Atualmente, devido ao grande número de componentes voláteis identificados, a ênfase na investigação do aroma das frutas se move em duas direções: de um lado, trata-se de utilizar os componentes voláteis identificados como essenciais no aroma, para fabricação de essências sintéticas; de outro, busca-se a correlação da bioquímica dos componentes voláteis sensorial mente significativos, com sua possível utilização na hortifru ticultura e na indústria de alimentos.

## TÉCNICAS DE ANÁLISE

### I. Preparo da amostra

As substâncias que contribuem para a formação do aroma constituem uma pequena parcela da parte total da fruta (55), apresentando-se em concentrações de microgramas e ainda em concentrações de nanogramas por grama de amostra.

Existem três fatores que dificultam a análise dos compostos voláteis da laranja:

- (a) as substâncias que contribuem com o aroma, abrangem diferentes classes de compostos orgânicos, tornando difícil sua pesquisa;
- (b) a concentração destes compostos químicos aumenta ou diminui durante os processos de análise do alimento devido a fatores bioquímicos ou a fatores físico-químicos;
- (c) os diferentes graus de amplitude nos pontos de ebulição dos compostos voláteis obrigam, em alguns casos, o uso de altas temperaturas, até 300°C, que podem causar transformações em alguns desses compostos.

A preparação da amostra é um dos aspectos mais críticos. A oxidação, a catálise metálica, a ação enzimática, o calor e as interações químicas, interferem e limitam o valor das informações obtidas. Grandes quantidades de material devem ser concentradas para análise, o que normalmente acontece por destilação ou extração por solventes (55 a 58).

A obtenção dos componentes voláteis da laranja por destilação deve ser efetuada a pressões reduzidas e a baixas temperaturas, para que não se processem alterações no aroma original, no condensado (59).

Welford e colaboradores (60) recomendam a utilização do cloro de metileno como meio de extração dos componentes voláteis da laranja.

Para facilitar a análise cromatográfica dos componentes voláteis da laranja, este investigador procedeu a separação dos compostos carbonílicos da essência aquosa, saturando-a com sulfato de sódio anidro, e extraíndo os carbonilos com éter dietílico. O extrato foi posteriormente reextraído com isopentano sendo, este último solvente, eliminado por evaporação a vácuo.

A alumina ativada e o ácido salicílico foram utilizados como materiais seletivos em colunas cromatográficas, por Attaway e colaboradores (61), para separar as frações de ésteres, álcoois e hidrocarbonetos terpênicos, presentes no óleo essencial da laranja.

## II. Análise

A essência obtida tem os seus compostos identificados normalmente por cromatografia de gás, originando-se cromatogramas complexos, que contêm muitos picos correspondentes a substâncias que entram em ebulição a diferentes temperaturas. A interpretação de tais cromatogramas é um trabalho difícil, que deve ser acompanhado pela análise de substâncias padronizadas ( Figuras I e II ).

Em alguns casos é de grande ajuda a utilização do infra-vermelho, da espectrometria de ressonância magnética nuclear e da espectrometria de massas.

O acoplamento do infra-vermelho ao cromatógrafo de gás tem sido bastante utilizado por vários investigadores (60,62).

Neste acoplamento, as frações dos componentes voláteis, detectados pelos picos dos cromatogramas, são coletadas e analisadas através de infra-vermelho.

A espectrometria de massas tem sido também de grande utilidade na análise dos componentes voláteis da laranja, devido principalmente ao fato de que esta técnica não só permite averiguar a fórmula bruta do composto como também, usando os espectrogramas de fracionamento, pode-se determinar os grupos funcionais e sua localização dentro da molécula, utilizando-se, para isto, amostras muito pequenas (nanogramas) (63).

O acoplamento do cromatógrafo de gás com o espectrômetro de massas se efetua, utilizando-se membranas semi-permeáveis, que permitem a separação do gás-transporte dos componentes da amostra; além disso, permite também a troca da pressão de operação do cromatógrafo (atmosférica) à baixa pressão ( $10^{-6}$  tors) do espectrômetro de massas.

A utilização da programação de tempo e temperatura na cromatografia de gás, assim como o surgimento de detectores muito sensíveis, como a captura eletrônica (64 a 68), têm permitido que esta técnica de análise seja amplamente utilizada no estudo de aromas.



O emprego de colunas capilares paralelas e colunas contendo ma teriais polares, tais como "Carbowax", tem permitido melhores separações (69-70).

Strocchi e colaboradores (71) apresentaram a possibilidade do uso de colunas de  $\text{SiO}_2$  puro e de  $\text{SiO}_2$  modificado com "Carbowax 20M", para cromatografia líquida-sólida, na análise dos voláteis de laranja, com resultados satisfatórios.

Moshonas e Lund (72) trabalharam com uma pré-coluna de "Porapak" (cadeias de polímeros porosos), com a posterior utilização da cromatografia de gás na análise da essência aquosa de laranja.

Nagy e colaboradores (73) desenvolveram um método rápido por cromatografia de gás a fim de estudar a variação dos consti tuíntes carbonílicos durante o armazenamento do succo da la ranja.

As colunas capilares paralelas apresentam a vantagem de dimi nuir o "ruído" ( variações do sistema de medida quando não há amostra), o que permite trabalhar com amostras muito pequenas sem perder a sensibilidade pois, nos detectores modernos, ela, é muito grande.

O detector de ionização de chama tem sido amplamente utiliza do nas análises do aroma da laranja por ser um detector insen sível à água, permitindo a análise do aroma, sem ser nece sária a eliminação deste componente, o qual se apresenta ge ralmente nos concentrados dessa fruta.

A utilização da cromatografia, com temperatura programada tem sido de grande utilidade no fracionamento de algumas misturas complexas da laranja.

Na análise do aroma da laranja, Wolford (59) utiliza amostras gasosas de vapores concentrados obtidos por agitação do suco desta fruta em uma atmosfera de nitrogênio.

Estimativas quantitativas dos componentes voláteis têm sido efetuadas com base nas áreas compreendidas pelos picos cromatográficos, as quais foram avaliadas por meio de discos integradores (60).

Attaway e colaboradores (61) trabalharam com cromatografia de papel na identificação da fração alcoólica da essência aquosa das laranjas da Flórida.

A utilização destes métodos analíticos tem sido de grande ajuda à química dos aromas, sendo de se esperar que as informações obtidas e as que se obterão no futuro, combinadas com a análise sensorial, permitirão uma interpretação mais clara dos resultados.

## RESULTADOS DE PESQUISAS

### I. Aroma da laranja

#### 1. Natureza e características

Muitos estudos têm sido realizados sobre os componentes voláteis e o aroma da laranja. A sua natureza, bem como suas características têm motivado os pesquisadores a trabalharem neste campo.

Acreditou-se, inicialmente, que o aroma desta fruta se originava, em sua maior parte, do óleo essencial contido no flavedo e nas vesículas de suco. Não obstante, descobriu-se posteriormente que a fração aquosa volátil tem grande importância nessa propriedade sensorial.

Blair e colaboradores (74) foram os primeiros a se referirem aos componentes do aroma da laranja, como substâncias químicas provenientes do óleo essencial da casca.

Posteriormente Kefford (74) definiu o aroma como sendo um conjunto de aldeídos e ésteres presentes no óleo essencial da casca. Logo a seguir, Dimick e colaboradores (75) apresentaram o aroma, do suco de laranja, como uma propriedade sensorial que residia, em sua maior parte, na fração aquosa da fruta.

Sabe-se, atualmente, que o aroma do suco fresco da laranja se encontra associado às suas frações voláteis (76), sendo que estas frações são constituídas de substâncias solúveis e insolúveis em água.

Se, parte do aroma está contida na fração solúvel em água, também é certo que a maior parte deste aroma (59) reside nas pequenas frações oleosas voláteis, provenientes das vesículas do suco e do flavado, as quais se apresentam solubilizadas devido à sua baixa concentração.

Wolford e colaboradores (69) estudando o aroma de três variedades de laranja da Flórida (*Hamlin*, *Pineapple* e *Valencia*) notaram que as diferenças qualitativas entre os componentes voláteis das três variedades, não foram significativas com respeito à variação de seu aroma. Entretanto, as diferenças quantitativas resultaram significativas.

As diferenças observadas com relação ao aroma naquelas variedades de laranja, não foram mais significativas do que as observadas quanto à sua qualidade (2).

## 2. Composição química

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas com a finalidade de determinar os componentes químicos responsáveis pelo aroma em laranjas, contudo ainda não se conseguiu uma elucidação completa da sua composição qualitativa.

Attaway e Oberbacher (77) relataram o acetato de etilo, o etanol, o d-limoneno e uma cetona ou um possível éster de peso molecular cento e quatorze, como parte do aroma na laranja *Hamlin*. Posteriormente estes pesquisadores identificaram o 1-butil-cresol também como parte deste aroma.

Coleman e colaboradores (78) identificaram a presença de quatro e dois compostos voláteis importantes no aroma da laranja *Valencia*.

Estes compostos incluem o acetato de dietilo, doze álcoois, nove aldeídos, dois ésteres, quatorze hidrocarbonetos e quatro cetonas. Estes pesquisadores também identificaram a presença da etil-vinil-cetona, do isopreno e do propionato de etilo como parte desse aroma.

Wolford e colaboradores (69) constataram a presença de trinta e cinco componentes voláteis no aroma da laranja *Valencia*, dos quais identificaram: acetaldeído, formato de etilo, acetona, metanol, butirato de etilo,  $\alpha$ -pineno, n-hexanal,  $\beta$ -mirceno, d-limoneno, 2-hexenal e n-octanal.

Stanley (79) apresentou o sinensal como um componente do aroma da laranja *Valencia*.

Magy e Howard (73) identificaram os componentes voláteis mais importantes do aroma da laranja *Pineapple*.

Lund e colaboradores (80), relataram a presença de metanol, etanol, acetaldeído e linalol, assim como de quatorze compostos de alto ponto de ebulição identificados no aroma dos extratos da casca de diferentes variedades de laranjas.

## II. Compostos voláteis

Muitos dos trabalhos procuram identificar e classificar os componentes voláteis dos extratos.

Esses componentes foram classificados, para efeito de estudo, em dois grandes grupos:

O primeiro grupo é constituído pela fração terpênica integrada por compostos que são isômeros estruturais do 1-metil-4-isopropil-ciclo-hexadieno. As informações indicam que esta fração não é de grande importância no aroma da laranja(74).

O segundo grupo compreende a fração terpenoide, englobando principalmente, aqueles compostos que contêm oxigênio (aldeídos, ésteres, ácidos; etc.) os quais são considerados (74) como os principais responsáveis pelo aroma da laranja.

Estas frações constam de compostos que, por seu baixo e alto peso molecular, chegam a formar duas fases: a aquosa e a oleosa, as quais têm sido satisfatoriamente estudadas.

#### 1. Fase aquosa (essência aquosa)

Os constituintes voláteis desta fase têm origem, na maior parte, nas vesículas do suco da fruta e compreendem, na sua maioria, compostos orgânicos de baixo peso molecular (ácidos, álcoois, aldeídos, etc.).

Hall e Wilson (69), no ano de 1925, atribuíram os constituintes voláteis da fase aquosa da laranja, a um conjunto de álcoois, carbonílos, ácidos e ésteres.

Posteriormente, Attaway e Edwards (81) relataram a presença de acetaldeído, hexanal, hexenal, octanal, octenal, furfural, neril, geranial e carvona, na essência aquosa comercial da laranja *Valencia*.

Mais tarde, estes pesquisadores (61) identificaram a presença de metanol, etanol, n-propanol, iso-butanol, n-butanol, isopentanol, n-pentanol, n-hexanol, 3-hexen-1-ol, linalol, n-octanol, 4 terpineol, n-nonanol,  $\alpha$ -terpineol, n-decanol e citranelol, assim como dos ácidos acético, propiônico, butírico, caprótico e cáprico, na essência aquosa em laranjas da Flórida.

Schultz e colaboradores (82) relataram o composto 3-hidroxi-hexanoato de etilo e o acetato de etilo, como os ésteres de maior concentração no suco de laranja *Valencia*.

Coleman e colaboradores (83) encontraram o butirato de etilo como o maior componente da essência aquosa na laranja *Valencia*.

Estes pesquisadores também relataram a presença do valenceno nessa essência aquosa.

## 2. Fase oleosa (óleo essencial)

Esta fase tem origem principalmente no flavedo e nas vesículas do suco de laranja, tendo sido identificada como a maior responsável pelo aroma da fruta (59).

Rice e colaboradores (84) relataram, no ano de 1952, a presença do óleo essencial nas vesículas do suco de laranja.

Stephan (74), em 1900, identificou vários componentes do óleo essencial de laranja.

Posteriormente Poore (74), em 1932, foi o primeiro a fazer uma pesquisa minuciosa na composição química do óleo essencial das laranjas da Califórnia, identificando um grande número de componentes químicos.

Naves (74), no mesmo ano, analisou o óleo essencial da laranja *Guínea Francesa*, determinando a presença de d-linalol e  $\alpha$ -terpinol.

Nelson e Mottern (74), em 1934, relataram a presença do citral no óleo essencial das laranjas da Flórida.

Guenther e Grim (74), quatro anos mais tarde, efetuaram o mesmo tipo de pesquisa, porém, no óleo essencial da laranja *Valenciana*, obtendo resultados positivos.

Foot e Gelpi (74), em 1943, observaram a presença do nonanol no óleo essencial das laranjas da Flórida. Posteriormente, Benzet e Igolen (74) identificaram a presença de n-octanal, n-decanal e citral no óleo essencial da laranja *European*.

Schweisheimer(60), no ano de 1955, identificou a presença de octanol, limoneno, decanal, citral e dos ácidos, fórmico, acético e caprílico no óleo essencial das laranjas da Califórnia

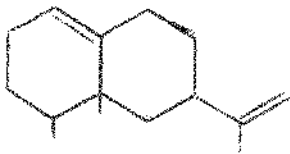
Posteriormente, Kirchner e Miller (59) identificaram trinta e seis componentes voláteis no óleo essencial da laranja *Valenciana*.

Com a utilização da cromatografia de gás na análise dos componentes voláteis do óleo essencial da laranja (50), foi possível identificar e quantificar, aproximadamente, um grande número de constituintes voláteis importantes no aroma desta fruta.

Attaway e Überbacher (77) trataram a cutícula inteira da laranja *Hamlín* com cloro de metileno, demonstrando que o extrato consistia de 90% de valenceno (I) junto com sibeneno(II),



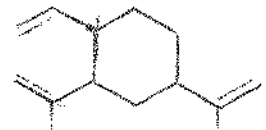
$\beta$ -elemeno (III),  $\beta$ -cariofileno (IV), farneseno (V), humuleno (VI) e  $\delta$ -cadineno (VII), conforme demonstrado a seguir:



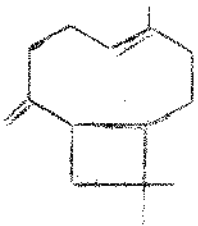
valenceno (I)



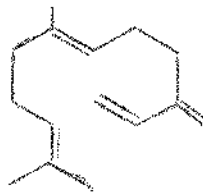
sabineno (II)



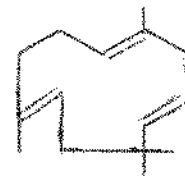
$\beta$ -elemeno (III)



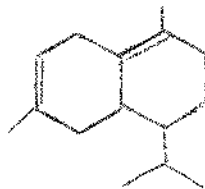
$\beta$ -cariofileno (IV)



farneseno (V)



humuleno (VI)



$\delta$ -cadineno (VII)

Tem-se referido (2) que o d-limoneno (VIII) constitui 90% do óleo essencial da laranja,



d-limoneno (VIII)

o restante se encontra formado por constituintes oxigenados, os quais são responsáveis, em grande parte, pelo sabor e aroma dessa fruta (84).

Kerterson e Mc.Duff (84) não encontraram diferenças significativas nas propriedades físicas do óleo essencial de diferentes variedades de laranjas.

Coleman e Saw (78) fizeram uma comparação entre o óleo essencial contido na casca e o contido na polpa da laranja *Valencia*, concluindo que ambos apresentavam uma composição similar.

Teranishi e colaboradores (82) pesquisaram as frações de alto e baixo ponto de ebulição no óleo essencial das laranjas da Flórida.

Com a utilização de infra-vermelho, a espectrometria de ressonância magnética nuclear e o espectrômetro de massas, determinaram e identificaram a presença de dez hidrocarbonetos na

fração de baixo ponto de ebulição. Na fração de alto ponto de ebulição separaram-se quatro sesquiterpenos, dos quais, somente o farneseno e o ylangeno foram identificados.

Moshonas e Lund (85), variando a técnica de extração, separaram e identificaram a presença de dez componentes novos no óleo essencial da laranja *Valencia*.

Gross e Lifshitz (86) identificaram a presença dos ésteres  $\delta$ -citraurin e reticulataxantina no óleo essencial da laranja *Shamouti*.

Karawya e Balbaa (87) analisaram os óleos essenciais de diferentes variedades de laranjas do Egito.

Lund e colaboradores (88) determinaram a presença de dois hidrocarbonetos sesquiterpênicos no óleo essencial da casca da laranja *Valencia*.

Um destes hidrocarbonetos foi identificado como o notkatene e para o outro ainda não foi citada qualquer identificação.

Eschinazi (84) concluiu que os resíduos não voláteis, no óleo essencial da laranja, aumentavam de acordo com a época de colheita.

Coggins e colaboradores (89) determinaram, na laranja *Washington Navel*, que a concentração de linalol e de geraniol decresciam no óleo essencial do flavedo de forma linear, durante o período de sua colheita.

O óleo encontrado na semente da laranja identificou-se (84) como um conjunto de ácidos graxos, dos quais, o palmítico, o

esteárico, o linoléico e o oléico são os principais, não sendo relatado nenhum efeito destes sobre o aroma da fruta.

Braddock e colaboradores (90) concluíram que a irradiação induzia a transformações nos componentes voláteis da laranja.

Todas estas pesquisas têm permitido um aumento rápido no número de compostos voláteis identificados na laranja, sendo que atualmente são relacionados, aproximadamente, cento e cinquenta e cinco (2), os quais são apresentados na tabela I.

### III. Estudos sobre o suco processado e enlatado de laranja

Grande parte das pesquisas é baseada no estudo da deterioração que sofre o aroma natural da laranja e nas variações que se processam nos componentes voláteis e no suco processado e enlatado.

Guadagni e colaboradores (91) indicaram que o aroma do suco de laranja sofria deterioração com o tempo e com a temperatura de armazenamento.

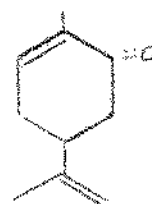
O enlatamento e o armazenamento do suco contribuem para a perda dos componentes voláteis (2), particularmente dos hidrocarbonetos, ésteres, aldeídos e linalol (IX), tendo-se observado, entretanto, o aumento da concentração de  $\alpha$ -terpineol (X), carveol (XI) e compostos polioxigenados.



linalol (IX)



$\alpha$ -Terpineol (X)



Carveol (XI)

Rymal e colaboradores (92) estudaram as mudanças sofridas nos constituintes voláteis do suco da laranja *Valencia*, o qual foi enlatado e armazenado por um período de vinte e sete meses a diferentes temperaturas (49 e 279C). Observou-se como o armazenamento a 279C, comparado com o armazenamento a 49C, ocasionava uma diminuição no conteúdo de d-limoneno e linalol e um incremento na concentração de furfural e terpineol, originando uma modificação no aroma original.

Blair e colaboradores (92) explicaram o incremento de terpineol no suco de laranja armazenado a temperaturas maiores que 21°C, como resultado da hidratação do d-limoneno. Também sugeriram que o incremento no conteúdo de furfural poderia ser atribuído à descarboxilação do ácido ascórbico.

Murdock (93) indicou a possibilidade de que o incremento de terpineol no suco de laranja poderia efetuar-se devido à ação bacteriana durante seu processamento.

Kirchner e Miller (59) pesquisaram as mudanças químicas que sofrem os constituintes voláteis na parte aquosa e oleosa do suco da laranja *Valencia*, depois de enlatado e armazenado à temperatura ambiente, por um período de 3 anos.

Encontraram, na fase aquosa, uma queda no conteúdo original de acetaldeído e detectaram a presença de diacetil, composto responsável por mudanças no sabor e no aroma da laranja (2). A fração oleosa apresentava uma perda total dos voláteis.

Estes pesquisadores explicaram esta perda de voláteis na fração oleosa, como uma conversão de hidrocarbonetos a-álcoois e uma perda de ésteres, aldeídos e dos álcoois alifáticos terpênicos.

Os referidos pesquisadores concluíram que a alteração do aroma em sucos enlatados e armazenados por diferentes períodos, parecia ser devido a precursores voláteis.

Murdock (94) relatou que a presença de diacetil no suco de laranja, poderia ser devido à ação das bactérias do gênero *Lactobacillus* e *Leuconostoc*.

O óleo essencial, presente nas vesículas do suco da laranja, foi considerado, por algum tempo, como a causa da formação de compostos que deterioravam o aroma e o sabor dos sucos enlatados (84).

Posteriormente Boyd e Peterson (84) concluíram que o suco de laranja enlatado com um conteúdo menor que 0,007% de óleo essencial na sua composição, não desenvolvia compostos que deterioravam seu aroma original, quando era armazenado por um período de 18 meses. Sucedia o contrário quando se aumentava a quantidade do óleo essencial.

Kirchner e Miller (59) demonstraram que a porção volátil do óleo essencial no suco de laranja sofre uma alteração em sua composição química durante a pasteurização e o armazenamento. Esta modificação sofrida é mostrada na figura III.

Nesta figura, pode-se verificar como os hidrocarbonetos, inicialmente presentes no suco fresco, sofrem uma diminuição em sua concentração quando o suco é processado e armazenado por 3 anos. Um aumento em compostos oxigenados se processa, ao mesmo tempo que o conteúdo de óleo essencial diminui.

FIGURA I - (página seguinte)

Análise cromatográfica de extratos de essência de laranja

A- Análise do extrato completo

B- Análise do extrato livre de carbonilos

Coluna: DEGS (Succinato de dietilen-glicol)

Detetor: Ionização de chama.

Temperatura programada

Tomado de Attaway e outros (60)



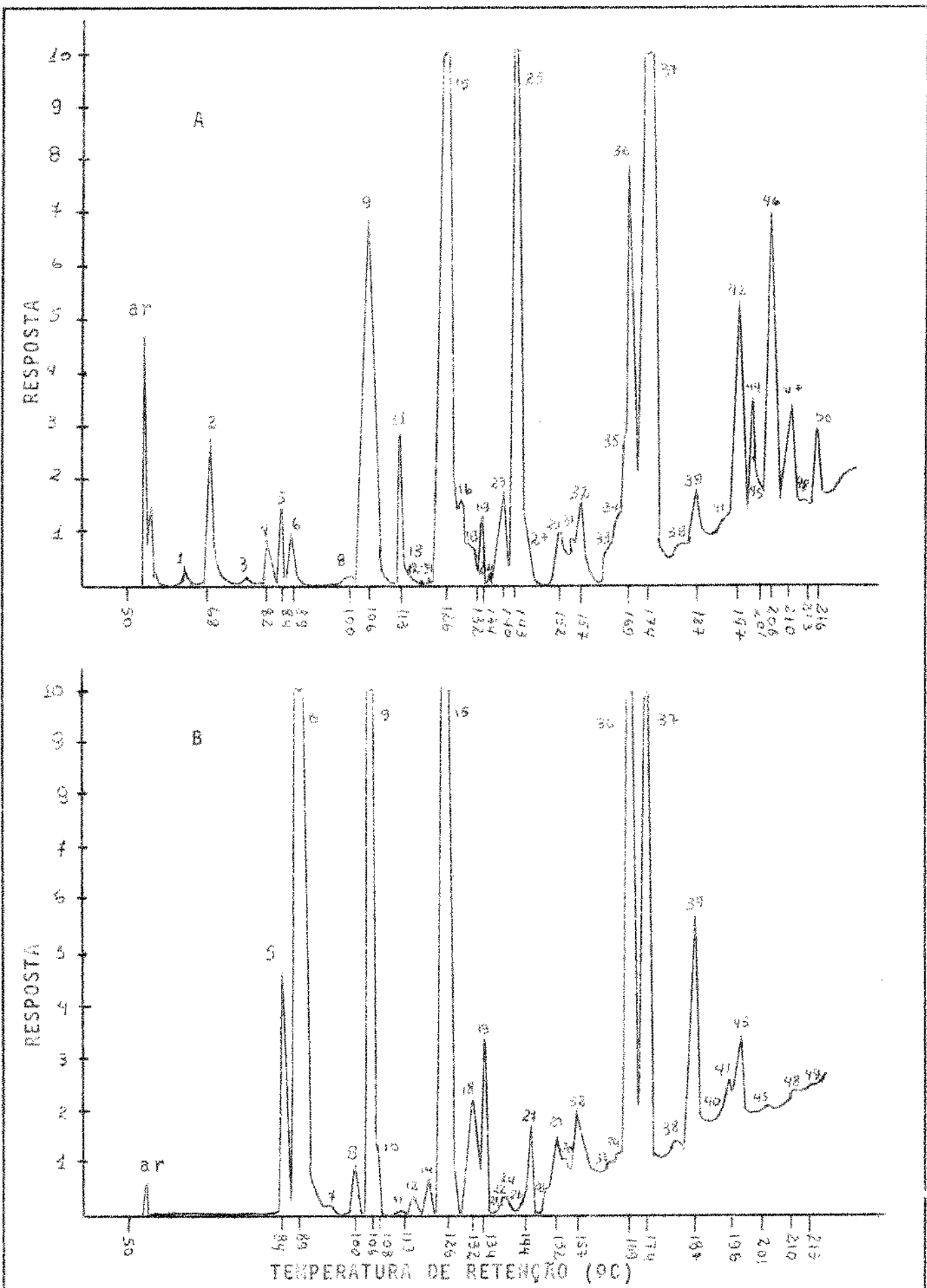
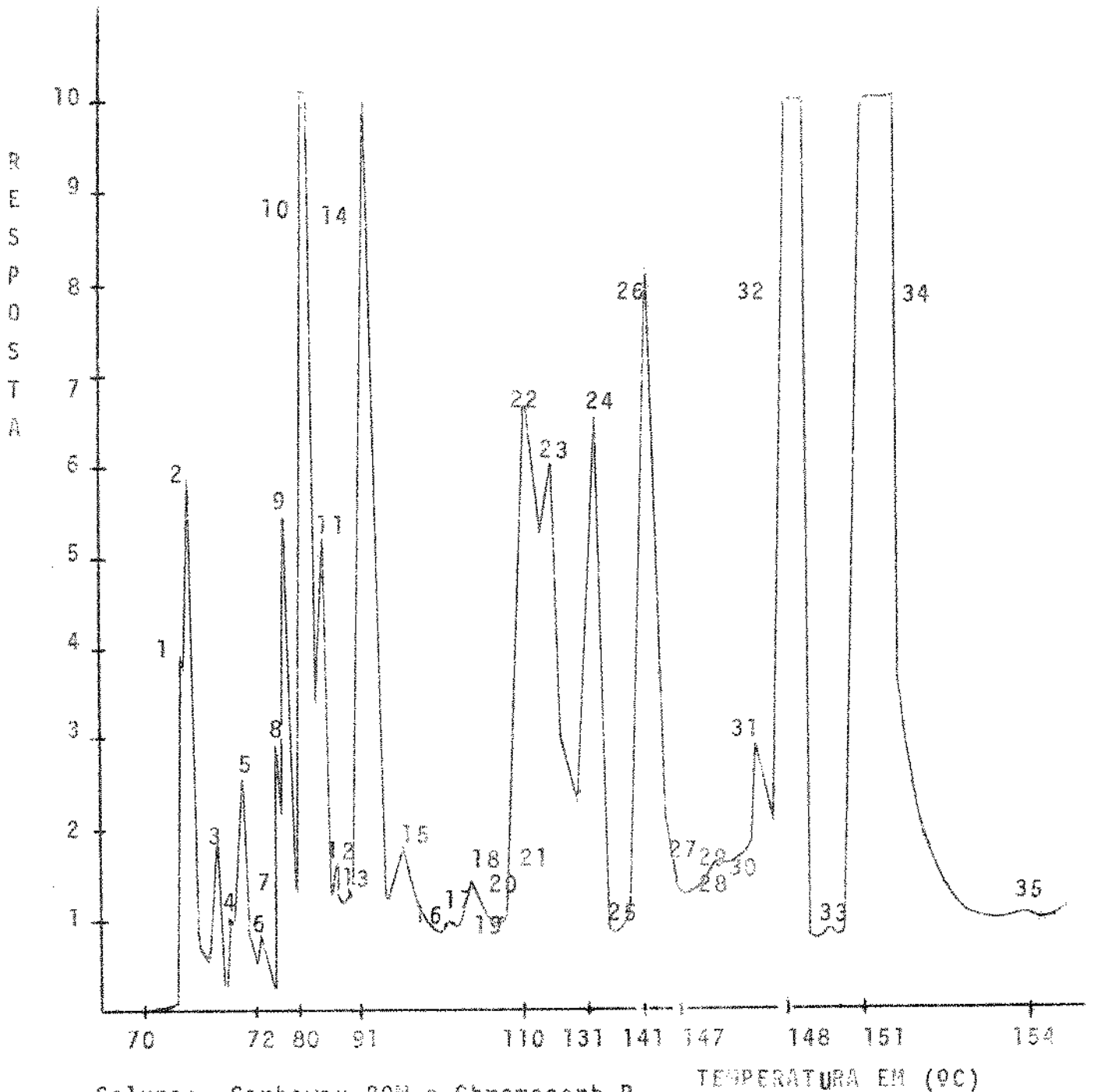


FIGURA II

Análise Cromatográfica do Aroma do Suco da Laranja *Valencia*



Coluna: Carbowax 20M e Chromosorb P.

Detetor: Ionização de chama

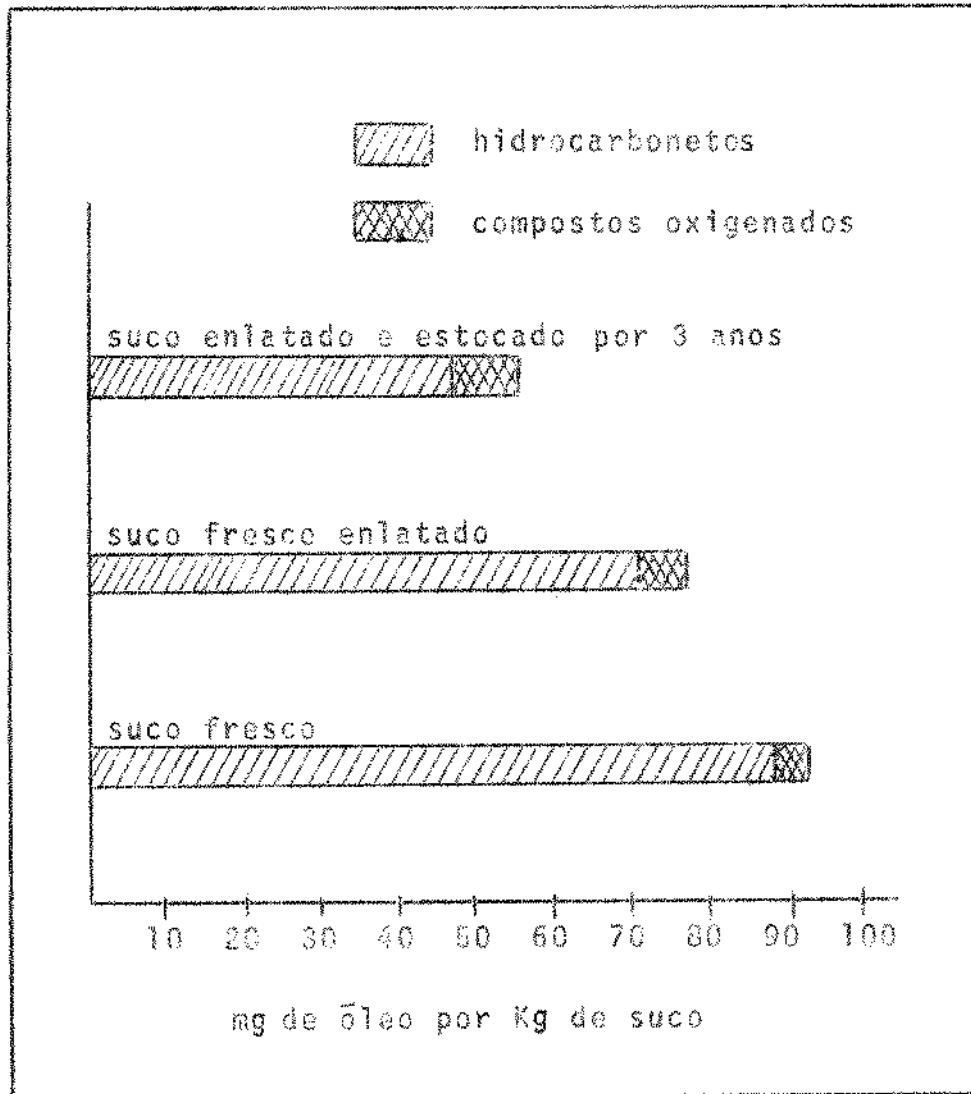
Temperatura programada

Gás-transporte: Hélio

Tomado de Wolford, R. e outros (69)

FIGURA III

Variação do teor de óleo essencial no suco de laranja  
*Valencia*



Tomado de Kirchner, G. "Oils in Peel, Juice Sac, and Seed"  
(84)

TABELA I

CONSTITUINTES VOLÁTEIS DA LARANJA

ÁCIDOS

fórmico*	i-pentanóico
acético*	n-hexanóico
n-propiónico*	i-hexanóico
n-butírico*	n-octanóico
n-pentanóico	n-decanóico

\*Compostos voláteis identificados em óleo essencial da casca (84).

*Compostos voláteis identificados como importantes no aroma (69, 73, 77, 78, 79, 80).*

N. Tomado de Hulme, A. "The Biochemistry of Fruits and their Products" (2).

TABELA Ia

CONSTITUINTES VOLÁTEIS DA LARANJA

ALCOOIS

<i>metanol</i>	<i>n-octanol*</i>
<i>etanol*</i>	<i>metil heptenol</i>
<i>n-propanol</i>	<i>n-nonanol*</i>
<i>n-butanol</i>	<i>2-nonanol</i>
<i>i-butanol</i>	<i>decanol*</i>
<i>2-butanol</i>	<i>linalol*</i>
<i>n-pentanol</i>	<i>α-terpineol*</i>
<i>i-pentanol</i>	<i>iso-pulegol*</i>
<i>2-pentanol</i>	<i>neo-iso-pulegol*</i>
<i>3-metil-1-butanol</i>	<i>borneol*</i>
<i>2-metil-3-en-2-butanol</i>	<i>trans-carveol*</i>
<i>n-hexanol*</i>	<i>geraniol*</i>
<i>iso-hexanol</i>	<i>nerol*</i>
<i>n-hexeno-2-ol-1</i>	<i>citronelol*</i>
<i>n-hexeno-3-ol-1*</i>	<i>farnesol*</i>
<i>cis-n-hexeno-3-ol-1</i>	<i>4-terpinol</i>
<i>n-hepteno-3-ol-1*</i>	<i>fenil-etanol</i>

---

N. Tomado de Hulme, A. "The Biochemistry of Fruits and their Products" (2).

\*Compostos Voláteis Identificados em óleo essencial da casca (84)

*Compostos voláteis identificados como importantes no aroma (69, 73, 77, 78, 79, 80)*

TABELA II

CONSTITUÍNTES VOLÁTEIS DA LARANJA

ÉSTERES

<i>formato de etilo</i>	butirato de geranilo*
formato de geranilo*	butirato de citronilo*
formato de terpenilo	pentanoato de etilo
<i>acetato de etilo</i>	iso-pentanoato de metilo
acetato de n-octilo*	iso-pentanoato de etilo*
acetato de n-decilo*	iso-pentanoato de n-octilo
acetato de citronilo*	<i>hexanoato de etilo</i>
acetato de terpenilo*	3-hidroxi-hexanoato de metilo
acetato de linalilo*	3-hidroxi-hexanoato de etilo
acetato de bornilo*	heptanoato de etilo
acetato de geranilo*	<i>octanoato de etilo</i>
acetato de nerilo	2-etil-hexanoato de metilo
<i>propionato de etilo</i>	antranilato de metilo*
<i>butirato de etilo*</i>	n-metil-antranilato de metilo*
butirato de n-octilo	benzoato de etilo

---

N. Tomado de Hulme, A. "The Biochemistry of Fruits and their Products" (2)

\*Compostos voláteis identificados em óleo essencial da casca (84)  
*Compostos voláteis identificados como importantes no aroma (69, 75, 77, 78, 79, 80).*

## TABELA Ic

## CONSTITUINTES VOLÁTEIS DA LARANJA

CARBONÍLOS

<i>acetaldeído</i>	<i>n-octanal*</i>
<i>acetona*</i>	<i>n-octenal</i>
<i>2-butanona</i>	<i>6-metil-5-en-2-heptanona</i>
<i>pentanal</i>	<i>n-nonanal*</i>
<i>n-hexanal*</i>	<i>n-decanal*</i>
<i>2-hexenal</i>	<i>2-decanona</i>
<i>2-etil-butiraldeído</i>	<i>2-decenal*</i>
<i>4-metil-2-pentanona</i>	<i>n-undecanal*</i>
<i>furfural*</i>	<i>2-dodecenal*</i>
<i>heptanal*</i>	<i>geraniol*</i>
<i>citral*</i>	$\alpha$ -hexil- $\beta$ -heptil-acroleína
<i>neral*</i>	$\alpha$ -hexil- $\beta$ -octil-acroleína
<i>citronelal*</i>	$\alpha$ -hexil- $\beta$ -nonil-acroleína
<i>carvona*</i>	$\alpha, \beta$ -difenil-acroleína
<i>piperitenona*</i>	$\alpha$ -heptil- $\beta$ -nonil-acroleína
<i>sinensal</i>	$\alpha$ -octil- $\beta$ -heptil-acroleína
<i>nootkatona</i>	$\alpha, \beta$ -diocil-acroleína.

---

N. Tomado de Hulme, A. "The Biochemistry of Fruits and their Products" (2).

\* Compostos voláteis identificados em óleo essencial da casca (84)  
 Compostos voláteis identificados como importantes no aroma (69,  
 73, 77, 78, 79, 80).

TABELA Id

CONSTITUINTES VOLÁTEIS DA LARANJA

HIDROCARBONETOS

metano	terpinoleno*
3-metil-pentano	sabineno*
<i>n</i> -hexano*	$\alpha$ -pineno*
ciclohexano	$\beta$ -pineno*
benzeno	3-en-careno*
tolueno	canfeno
o-xileno	p-metil-i-propenil-benzeno
m-xileno	2-4-p-mentadieno
p-xileno	farneseno
<i>d</i> -limoneno*	ylangeno
p-cimeno*	$\beta$ -elemeno*
$\alpha$ -tujeno*	$\alpha$ -copaeno
<i>mir</i> aceno*	$\beta$ -copaeno*
$\alpha$ -felandreno*	cariofileno
$\beta$ -felandreno	$\alpha$ -humuleno
$\alpha$ -terpineno*	$\beta$ -humuleno
$\beta$ -terpineno	valenceno*
$\gamma$ -terpineno*	adineno *

---

N. Tomado de Hulme, A. "The Biochemistry of Fruits and their Products (2).

\*Compostos voláteis identificados em óleo essencial da casca(84)

Compostos voláteis identificados como importantes no aroma (89, 73,77,78,79,80).



TABELA Ic

CONSTITUINTES VOLÁTEIS DA LARANJA

MISCELÂNEAS

éter-2-butil-etílico

1,1-dietoxi-etano

1,8-cineolo

óxido de cis-limoneno

óxido de trans-limoneno

óxido de cis-linalol

óxido de trans-linalol

\*Compostos voláteis identificados em óleo essencial da casca (84)  
*Compostos voláteis identificados como importantes no aroma (69,  
73, 77, 78, 79, 80).*

N. Tomado de Hulme, A. "The Biochemistry of Fruits and Their Products" (2).

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A caracterização do aroma em laranja depende, ainda, de métodos subjetivos, baseados em equipes de degustadores selecionados e treinados.

A aceitação final do produto sempre é determinada pela cor, aroma, sabor e outras propriedades sensoriais, mas, para poder melhorar a qualidade, é preciso que se conheça propriedades facilmente mensuráveis, cujas variações sejam índice da eficiência dos métodos usados, para processar o produto. A partir deste ponto-de-vista, são de grande importância os métodos analíticos para determinar os constituintes químicos que contribuem para a formação do aroma.

As teorias atuais que tratam de explicar a interação entre o aroma e as células receptoras do olfato, não têm conseguido esclarecer este fenômeno de uma forma completamente satisfatória.

Teorias, como a de Amoore e Davies, contam, atualmente, com bastante aceitação, não obstante precisem de um maior aperfeiçoamento que lhes permita estabelecer, do ponto-de-vista físico-químico, a interação entre as moléculas das substâncias que induzem o aroma e os receptores olfativos.

As pesquisas sobre os componentes voláteis responsáveis pelo aroma de diferentes alimentos, têm progredido rapidamente durante os últimos anos. As informações obtidas estão sendo utilizadas na elaboração de essências artificiais, no controle da qualidade de matérias-primas e no aperfeiçoamento do aroma de alimentos processados.

Apesar do aumento considerável neste campo, torna-se necessário, todavia, o desenvolvimento de uma metodologia que permita uma avaliação mais completa do aroma de um alimento, a partir da análise de seus componentes voláteis.

Outro problema que se apresenta é o da ausência de uma nomenclatura coerente que pudesse ser utilizada na descrição dos resultados obtidos nas diferentes pesquisas. Os termos para aroma, tais como: floral, etéreo, picante, rancido, etc., podem significar diferentes coisas para diferentes observadores, o que se transforma em obstáculo para a correlação do aroma com as estruturas químicas elucidadas nas diferentes pesquisas.

A detecção e a identificação dos compostos voláteis são muito importantes, como também é indispensável, numa magnitude similar, encontrar a correlação das substâncias químicas com as propriedades sensoriais da qualidade.

Estudar e compreender as modificações qualitativas e quantitativas que ocorrem no aroma da laranja durante o seu amadurecimento, processamento e armazenamento, são problemas muito complexos, não completamente elucidados até o presente. A determinação quantitativa dos compostos voláteis da laranja deve ser efetuada, para que se possa futuramente sintetizar de uma forma completa o gosto e o aroma naturais.

A utilização de vácuo e temperatura baixa, assim como o uso de atmosferas inertes na extração e concentração dos componentes voláteis da laranja têm permitido eliminar, em grande parte, a destruição de alguns componentes do aroma natural, assim como a formação de substâncias não presentes originalmente, o que, na maioria das vezes, o deterioram.

A cromatografia de gás e o espectrômetro de massas têm sido, sem dúvida alguma, equipamentos indispensáveis na análise química dos aromas, permitindo um rápido avanço na identificação dos componentes voláteis da laranja.

A laranja é uma das frutas mais estudadas com respeito ao aroma. Tem-se separado e identificado aproximadamente 155 dos seus componentes voláteis, dos quais se pode dizer que, mais ou menos, quarenta formam a parte importante de seu aroma.

Estes componentes voláteis são constituídos principalmente por ácidos, álcoois, ésteres, carbonilos, hidrocarbonetos e outras substâncias, dentre as quais, o d-limoneno tem-se destacada como o composto majoritário do óleo essencial.

A parte ácida destes compostos se encontra formada por ácidos monocarboxílicos, com um a dez átomos de carbono. Nos álcoois, a série do butanol e pentanol constitui a grande maioria, sendo que os álcoois insaturados, como o citronelol, geraniol e nerol, formam uma parte importante no aroma da laranja.

Nos ésteres, a série etílica e os acetatos constituem a maior parte. Os carbonilos são formados principalmente por compostos alicíclicos e não aromáticos.

Nos hidrocarbonetos, a fração terpênica é composta principalmente de substâncias que são isômeros estruturais do 1-metil-4-isopropil-ciclohexadieno.

As diversas variedades de laranjas apresentam, geralmente, pequenas diferenças em suas composições qualitativa e quantitativa, sendo que, as variações quantitativas são significativas, com respeito ao seu aroma.

Os componentes voláteis detectados no óleo essencial da casca e da polpa da fruta mostram ser muito semelhantes.

Finalmente, é importante que se faça notar que a maior parte dos estudos sobre o aroma em alimentos, tem sido realizada, principalmente em relação às frutas. Esta tendência é justificável, porque os problemas mais sérios em deterioração e perdas de aromas, acontecem na sua manipulação e processamento. Este fato oferece possibilidades de se utilizar a concentração de certos componentes voláteis, não necessariamente aqueles aromaticamente significativos, como parâmetros na determinação da qualidade de um produto durante o seu processamento. Este estudo pode abrir um grande campo de pesquisas, em um futuro próximo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sather, A. Eval. Cient. de Sabor Tecnol. Alim. 1 (2), 19 (1966).
2. Hulme, A. "The Biochemistry of Fruits and their Products" Academic Press. London, 239 (1970).
3. Haynard, A., Pangborn, R., Roessler, B. "Principles of Sensory Evaluation of Food" 2<sup>nd</sup> ed. Academic. Press. New York. 542 (1965).
4. James, A., Martin, A. Biochem. J. Proc. 48, 1 (1951).
5. James, A., Martin, A. Analyst 77, 915 (1952).
6. Hajner, R., Emslie, A., Jacobson, A. Ann. N. Y. Acad. Sci. 58, 158 (1964).
7. Moulton, D., Tucker, D. Ann. N. Y. Acad. Sci. 116, 380 (1964).
8. Tucker, D. J. Gen. Physiol. 46, 456 (1963).
9. Doving, B. "Problems in the Physiology of Olfaction" In Schultz, W. "Chemistry and Physiology of Flavors" 2<sup>nd</sup> ed. Westport 52 (1967).
10. Moncrieff, R. "The Chemical Senses" 3<sup>rd</sup> ed. Leonard Hill. London 568 (1967).
11. Woker, G. J. Phys. Chem. 10, 455 (1906).
12. Backman, E. J. Physiol. Path. Gen. 17, 4 (1917).

13. Backman, E. *Physio. Abstr.* 2, 479 (1917).
14. Baradī, A., Bourne, G. *Science* 113, 660 (1951).
15. Davies, J., Taylor, F. *Biol. Bulletin* 117 (2), 222 (1959).
16. Moncrieff, R. *J. Physiol.* 125, 453 (1954).
17. Moncrieff, R. *J. Physiol.* 130, 543 (1955).
18. Moncrieff, R. *J. Physiol.* 133, 301 (1956).
19. Moncrieff, R. *J. Physiol.* 139, 10 (1957).
20. Moncrieff, R. *Amer. J. Psychol.* 70, 20 (1957).
21. Moncrieff, R. *J. Appl. Physiol* 16, 742 (1961).
22. Amoore, J. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 198, 271 (1963).
23. Amoore, J. *Ann. N. Y. Acad. Sci* 116, 457 (1964).
24. Dethier, G. "The Physiology of Insect Senses" Wiley New York 50 (1963).
25. Davies, J. *J. Theoret. Biol.* 8, 1 (1965).
26. Wilkins, W., Hartman, J. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 116, 608 (1964)
27. Beeck, L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 116, 228 (1964).

28. Teranishi, R. "Advances in Fruit Flavor Chemistry". In Gould, F. "Flavor Chemistry" Washington, D.C. 70 (1965).
29. Mc. Gregor, D., Sugisawa, H. J. Food Sci. 29, 448 (1964).
30. Hirose, Y., Nishimura, K. Agr. Biol. Chem. 28, 1 (1964).
31. Mc. Fadden, W., Teranishi, R. J. Chromatog. 18, 10(1965).
32. Winter, M., Sundt, E. Helv. Chim. Acta 45, 2195 (1962).
33. Jennings, W. J. Food. Sci. 26, 564 (1961).
34. Jennings, W., Sevenants, M. J. Food. Sci. 29, 158 (1964).
35. Kovats, E. Helv. Chim. Acta 46, 2705 (1963).
36. Kovats, E., Kugler, E. Helv. Chim. Acta 46, 1480 (1963)
37. Attway, J., Wolford., R. J. Agr. Food Chem. 10, 102 (1962).
38. Hunter, G., Brodgen, W. Anal. Chem. 36, 1122 (1964).
39. Mc.Leod, W., Duigues, H. J. Food Sci 29, 555 (1964).
40. Horowitz, R. "Biochemistry of Phenolic Compounds". Academic Press. London 545 (1964).
41. Tang, C., Jennings, W. J. Agr. Food Chem. 15, 24 (1967).
42. Tang, C., Jennings, W. J. Agr. Food Chem. 16, 252 (1968).



43. Wick, E., Yamanishi, T., Kobayashi, A. J. Agr. Food Chem. 17, 75 (1969).
44. Wick, L., Mc Carthy, I., Myers, N., Murray, E., Nurten, H., Issenberg, P. "Flavor and Biochemistry of Volatile Banana Components" In Gould, F. "Flavor Chemistry" Washington, D.C. 70 (1965).
45. Hultin, H., Proctor, B. Food Technol 15, 440 (1961).
46. Verlengria, F. "Componentes Voláteis da Banana". Centro Tropical de Pesquisas y Tecnologia de Alimentos. Boletín 5 (1965).
47. Winter, H., Sundt, E. Helv. Chim. Acta 45, 2195 (1962).
48. Schinz., H., Seidel, C. Helv. Chim. Acta 44, 278 (1961).
49. Power, F., Chesnut, V. J. Am. Chem Soc. 43, 1741 (1961).
50. Stern, D., Lee, A. J. Agr. Food Chem. 15, 1100 (1967).
51. Stevens, K., Bomben, J. J. Agr. Food Chem. 15, 378(1967).
52. Jennings, G. "Peaches and Pears" In Schultz, W. "Chemistry and Physiology of Flavors" 2<sup>nd</sup> ed. Westport 52 (1967).
53. Creveling, R., Jennings, M. J. Agr. Food Chem. 18, 19 (1970).
54. Teranishi, R., Lundin, E., Scherer, R. "Analytical Technique" In Schultz, W. "Chemistry and Physiology of

Flavors" 2<sup>nd</sup> ed. Westport 52 (1967).

55. Chang, S. "Encyclopedia of Chemical Technology" 2<sup>nd</sup> ed., Vol 9. Interscience. New York 336 (1966).
56. Ryder, S. "Progress and Limitations in the Identification of Flavor Components" In Gould, F. "Flavor Chemistry" Washington, D.C. 70 (1965).
57. Merrit, C., Bresnick, S., Bazinet, M., Walsh, J., Angelini, P. J. Agr. Food. Chem. 7, 784 (1959).
58. Weurman., C. J. Agr. Food Chem. 17, 370 (1969).
59. Kirchner, G., Miller, M. J. Agr. Food Chem. 5, 283 (1957).
60. Wolford., R., Alberding, E., Attaway, A. J. Agr. Food Chem. 10, 297 (1962).
61. Attaway, A., Wolford, R., Alberding, E. J. Agr. Food Chem. 12, 118 (1964).
62. Teranishi, R. Thomas, H., Schultz, W., Mc. Fadden, H., Lunding, E., Black, R. J. Food Sci. 28 (5), 541 (1963).
63. Mc. Lafferty, F. "Mass Spectrometry of Organic. Ions". Academic. Press. New York. 530 (1963).
64. Bayer, E., Widder, R. Anal. Chem. 36, 1452 (1964).

65. Cruickshank, P., Sheehan, J. Anal. Chem. 36, 1191 (1964)
66. Richey, J., Richey, H. Anal. Biochem. 9, 272 (1954).
67. Soukup, R., Scarpellino, R. Anal. Chem. 36, 2255 (1964).
68. Winter, L., Albro, P. J. Gas. Chromatog. 2 (1), 1 (1964).
69. Wolford, R., Attaway J., Alberding, G., Atkings, A. J. Food Sci. 28, 320 (1963).
70. Golay, H. "Theory of Chromatography in Open and Coated Tubulars Columns with Round and Rectangular Cross-Sections in Gas Chromatography". Desty, H. London (1958).
71. Strocchi, A., Ferri, E. Ind. Agr. 8 (1), 20 (1970).  
C.A. Vol 73, n° 52.135-56.444.
72. Moshonas, G., Lund, E. J. Food Sci. 36 (1), 105 (1971).
73. Nagy, S., Howard, L. J. Agr. Food Chem. 19 (3), 517 (1971)
74. Bernhard, A. J. Food Sci. 26 (4), 401 (1961).
75. Dimick, P., Schultz, T., Makower, B. Food Technol. 11, 662 (1957).
76. Bomben, J., Guadagni, D., Harris, J. Food Technol. 23(1) 83 (1969).
77. Attaway, J., Oberbacher, M. J. Food Sci. 33, 287 (1968).

78. Coleman, R., Saw, P. J. Agr. Food Chem. 19 (3), 520 (1971)
79. Kefferd, F., Chandler, V. "The Chemical Constituents of Citrus Fruits" Academic Press, New York 90 (1970).
80. Lund, E., Berry, R., Noshonas, H., Wagner, C. Proc. 1970 Conf. Citrus Chem. Util, U.S. Dept. Agr. ARS. 72-89, 15-18 (1971).  
In "Publications and Patents with Abstracts". Southern Marketing and Nutrition Research Division (1971).
81. Attaway, A., Edwards, J. J. Agr. Food Chem. 10, 102 (1962).
82. Schultz, T., Dimick, K., Makwer, B. Food Technol. 10 (1), 57 (1956).
83. Coleman, R., Lund, E. J. Food Sci. 38 (6), 610 (1969).
84. Kirchner, G. "Oils in Peel, Juice Sac, and Seed" In Sinclair, S. "The Orange" California 265 (1961).
85. Noshonas, G., Lund, E. J. Food Sci. 34 (6), 502 (1969).
86. Gross, J., Lifshitz, A. Lebensm Wiss Technol 3 (3), 52 (1970) C.A. Vol 73, n9 83682-88170.
87. Karawya, W., Balbaa, S. J. Pharm. Sci. 60 (3), 85 (1971). C.A. Vol 74, n9 42623-49437.
88. Lund, E., Coleman, R., Noshonas G. Phytochem 9, 2419 (1970).

89. Coggins, M., Scora, W., Lewis, N., Knapp, F. J. Agr. Food Chem. 17 (4), 807 (1969).
90. Braddock, E., Wolford, R., Dennison, R., Ahmed, E. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 95 (4), 431 (1970). C.A. Vol. 73, n<sup>o</sup> 105258-110141.
91. Guadagni, D., Bombon, J. J. Food Sci. 35 (3), 279(1970) C.A. Vol. 74, n<sup>o</sup> 19.167-23126.
92. Rymal, S., Wolford, W., Ahmed, M., Dennison, A. Food Technol 22 (12), 1592 (1968).
93. Kefford, E., Chandler, V. "The Chemical Constituents of Citrus Fruits". Academic Press, New York 90 (1970)
94. Murdock, D. Food Technol, 22 , 90 (1968).

## A G R A D E C I M E N T O S

Aos professores Dr. Orlando Bravo, por sua orientação e dedicação na preparação deste trabalho, e ao Dr. Ricardo Sadir, professor-guia perante a banca examinadora.

À minha esposa, por sua compreensão, ajuda e estímulo oferecidos a todo momento.

Aos professores Ruth dos Santos Garruti e Antonio Celso Bueno Zangelmi e muito especialmente ao Diretor da Faculdade de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Dr. André Tosello, por sua ajuda e facilidades proporcionadas ao autor.

À Organização dos Estados Americanos, pela oportunidade e ajuda econômica facultada, para que este trabalho fosse realizado.